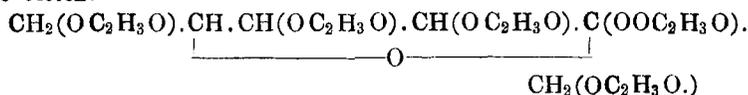


haben, scheint es uns sehr möglich, dass der Pentabenzoyläther durch die Behandlung mit Wasserdampf partiell verseift wurde.

Die Indifferenz der Pentacetyl-Lävulose gegen Phenylhydrazin lässt sich kaum durch die Annahme erklären, dass die Ketongruppe der Lävulose durch Anlagerung eines Moleküls Essigsäureanhydrid unwirksam geworden sei, da Derartiges bisher wenigstens bei anderen Ketonen noch nicht beobachtet worden ist. Die einfachste Deutung für dieses Verhalten würde folgende Formulierung der Pentacetyl-Lävulose bieten:



Dieselbe lehnt sich an die bekannten Ansichten von Tollens über die Constitution der Glykosen an.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir vergeblich versucht haben, durch Behandlung von Dextrose und Galaktose mit Schwefelwasserstoff den Thioaldehyden entsprechende geschwefelte Verbindungen darzustellen und damit ein weiteres Argument beizubringen für das Vorhandensein einer Aldehyd-Gruppe in jenen Kohlenhydraten.

Vergeblich leiteten wir Stunden lang Schwefelwasserstoff durch die concentrirten wässrigen Lösungen in der Kälte sowie in der Wärme, ferner durch Lösungen in starker Salzsäure oder Chlorzinklösung sowie in concentrirtem Barytwasser. In keinem Falle liess sich die Bildung eines schwefelhaltigen Derivats nachweisen.

### 99. O. Loew: Katalytische Bildung von Ammoniak aus Nitraten.

(Eingegangen am 5. März.)

Die Umwandlung von Salpetersäure in Ammoniak kann wie bekannt leicht bewerkstelligt werden und zwar nicht nur durch nascirenden Wasserstoff, sondern auch bei Gegenwart heisser concentrirter Schwefelsäure durch viele organische Materien. Noch leichter geht diese Reduction von statten, nachdem die Salpetersäure resp. die Nitrogruppe in organische Stoffe eingetreten ist. So liefert Schiessbaumwolle schon beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak, manche Nitrosäuren werden schon durch Schütteln mit Eisenoxydulhydrat zu Amidosäuren (Claisen) und das Bibromorthonitrotoluol lagert sich von selbst in Bibromorthoamidobenzoësäure um (Greiff).

Jedoch ist bis jetzt kein Vorgang bekannt, welcher genügende Aufklärung über die Art der Reduction der salpetersauren Salze in den Pflanzen zu geben vermöchte, da diese Umwandlung in neutral oder schwach sauer reagirenden Zellen vor sich geht und ein unter diesen Umständen wirkendes Reductionsmittel zu fehlen scheint.

Nitrate sind im Pflanzenreiche weit verbreitet; Berthelot fand sie in Dicotylen und Monocotylen, in Moosen und Farnen, in Wasser- und Landpflanzen. Sie werden aus dem Boden oder dem Wasser aufgenommen und können bis zu den Zeiten des Verbrauchs gespeichert werden<sup>1)</sup>. Die Ansicht Berthelot's, dass salpetersaure Salze im Organismus der Pflanzen auch durch Oxydation von Ammoniak entstehen könnten, wurde durch E. Schulze und H. Molisch widerlegt; nur gewisse Spaltpilzarten können einen solchen Vorgang herbeiführen (Nitrification im Boden).

Da nun Nitrate von allen Pflanzen (ausgenommen sind nur manche niedere Pilze) zur Eiweissbildung verwendet werden können, im Eiweiss aber der Stickstoff zum Theil als Amid (der Rest als Imid oder tertiär gebunden) vorhanden gedacht werden muss, so kann man voraussetzen, dass auch eine Bildung von Ammoniak aus den Nitraten in den Pflanzenzellen bei der Eiweissbildung vorhergehen müsse.

Die physiologische Umwandlung von Salpetersäure in Ammoniak lässt sich am schönsten bei Spaltpilzculturen beobachten. Wenn man gewöhnliche Fäulnissbakterien in eine Lösung von 1 pCt. Pepton und 0.2 pCt. salpetersaurem Kali unter Zusatz von etwas (0.2 pCt.) Dikaliumphosphat bei Luftzutritt sich entwickeln lässt, so kann man schon nach wenigen Tagen die Bildung von Nitrit darthun und nach 1½ bis 2 Monaten findet man das Kalium des Salpeters als saures kohlen-saures Kali und den Stickstoff des Salpeters als kohlen-saures Ammoniak vor<sup>2)</sup>. — Wenn man jener Nährlösung noch 0.2 pCt. Aethylalkohol und etwa ebenso viel doppelkohlen-saures Natron zusetzt und die Luft durch Quecksilber abschliesst, so findet eine Reduction des salpetersauren Kalis auf Kosten des Alkohols statt. Die Spaltpilze, welche mit der Peptonnahrung auch bei Luftabschluss sich längere Zeit recht gut entwickeln können, werfen den Sauerstoff des Salpeters auf den Alkohol, welcher letzterer dafür Wasserstoff an den Stickstoff des Salpeters abgibt<sup>3)</sup>. Die Untersuchung lässt nach mehre-

<sup>1)</sup> Nitrite werden in den Pflanzen nicht gespeichert, weil sie giftig wirken (H. Molisch). Nur in äusserst verdünntem Grade können sie von den Wurzeln aufgenommen werden und finden dann so rasch Verwendung, dass man sie nicht mehr nachweisen kann. — Molisch, Wien. Acad. Ber. 1887.

<sup>2)</sup> Da bei höherstehenden Pflanzen keine Anhäufung von Ammoniak stattfindet, ist sofortige Verarbeitung anzunehmen.

<sup>3)</sup> Man könnte den Vorgang auch unter Zuhülfenahme von Wasserspaltung erklären, doch würde dieser Vorgang einen grossen Umweg bedeuten.

ren Wochen erhebliche Mengen von Essigsäure erkennen<sup>1)</sup>. Folgende Gleichung mag den Vorgang versinnlichen:



Dieses Resultat ist bloß begreiflich, wenn wir den energischen Bewegungszustand im lebenden Protoplasma zu Hilfe nehmen. Wir haben hier ein Gebilde vor uns, welches aus einem äusserst labilen Eiweissstoff aufgebaut ist, also einen heftigen Schwingungszustand besitzt<sup>2)</sup>, der beim Absterben wegen Umlagerung aufhört. Die intensiven Atomschwingungen theilen sich sowohl dem Alkohol als auch dem Salpeter mit und in diesem Zustand kann dann ein solcher Austausch stattfinden, wie es den bei starken Schwingungen wechselnden Affinitäten entspricht.

Ein Mittel, um diese Ansicht beweisen zu können, schien mir der mit Sauerstoff beladene Platinmohr zu sein, dessen energische Oxydationswirkungen ich mir so erklärte, dass die Wärmeschwingungen beim Uebergang in das Platinatom eine Modification erfahren und den am Platin verdichteten Sauerstoff in einen correspondirenden Schwingungszustand versetzen<sup>3)</sup>. So konnten möglicherweise ausser den Oxydationswirkungen noch solche Vorgänge ermöglicht werden, welche lediglich von einem gesteigerten specifischen Schwingungszustand abhängen, wie jene Ueberführung von Nitrat in Ammoniak. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt: Reinste krystallisirte Dextrose (5 g) und salpetersaures Kali (0.5 g) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 50 g sehr wirksamen mit Sauerstoff beladenen Platinmohrs<sup>4)</sup> 6 Stunden auf 60—65° erwärmt, worauf das sauer reagirende Filtrat verdunstet und in einem Kolben kalt mit etwas überschüssigem Kalkbrei versetzt wurde. Sofortige Bläuung eingehängten rothen Lackmuspapiers, sowie ein ziemlich starker Ge-

<sup>1)</sup> Auch Milchsäure liefert unter diesen Umständen Essigsäure.

<sup>2)</sup> Vergl. meine Abhandlung: Chemische Bewegung, im Biolog. Centralblatt IX, No. 16.

<sup>3)</sup> Wäre die noch vielfach verbreitete Ansicht richtig, dass der Sauerstoff lediglich in Folge seiner Verdichtung im Platinmohr so wirksam sei, so müsste der in Apparaten comprimirte Sauerstoff in ähnlicher Weise oxydirend auf Alkohol, Wasserstoff etc. wirken können wie der Platinmohr, was durchaus nicht der Fall ist. Nur solche Prozesse, die durch molecularen Sauerstoff schon unter gewöhnlichem Druck vor sich gehen, erfahren eine Beschleunigung bei erhöhtem Druck, z. B. Oxydation alkalischer Pyrogallollösung. Aber selbst hier giebt es Ausnahmen; denn es wird die gewiss unerwartete Thatsache berichtet, dass der Phosphor im comprimirten Sauerstoff zu leuchten aufhöre.

<sup>4)</sup> Dasselbe war nach der kürzlich von mir beschriebenen Methode dargestellt; diese Berichte XXIII, 289.

ruch liessen über das Freiwerden von Ammoniak nicht den geringsten Zweifel<sup>1)</sup>).

Bei einem zweiten Versuch wurde das entstandene Ammoniak quantitativ bestimmt. 3 g Kaliumnitrat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 110 g Platinmohr 6 Stunden auf 60—70° erwärmt, das zum Syrup eingeeengte Filtrat mit etwas Kalkbrei versetzt und unter einer Glasglocke über 25 ccm Normalschwefelsäure 5 Tage stehen gelassen. Die Titration der Säure ergab nun, dass 4.5 ccm durch Ammoniak neutralisirt waren, entsprechend 0.0765 g Ammoniak oder 0.0630 g Stickstoff. Da nun 1 g Kaliumnitrat 0.128 g Stickstoff enthält, waren somit 45.6 pCt. des Nitratsstickstoffs in Ammoniak übergegangen. — — Wurde genau unter den gleichen Bedingungen der Versuch ohne Platinmohr ausgeführt, sowohl mit als ohne Zusatz von etwas Oxalsäure, so war keine Spur Ammoniak nachzuweisen, was vorauszu sehen war.

Man könnte einwenden, dass möglicherweise durch die oxydirende Wirkung des Platinmohrs unter andern stark reducirende Dialdehyde oder Ketonaldehyde aus der Dextrose entstehen, denen eine reducirende Wirkung auf Nitrate eigen sein möchte. Deshalb wurde noch ein Controlversuch gemacht. Der mit Sauerstoff beladene Mohr wurde zuerst mit schwach alkalischem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen, dann mit ebenso starker Dextroselösung wie oben gleicherweise erwärmt, das sauer reagirende Filtrat mit 0.5 g Salpeter 6 Stunden digerirt und nach dem Eindampfen wie oben geprüft: es wurde keine Spur Ammoniak gefunden. Der Versuch wurde mit der Variation wiederholt, dass die Dextroselösung bei 15—18° mit dem Platinmohr 24 Stunden lang in Berührung blieb, und das saure Filtrat hierauf mit dem Salpeterzusatz erwärmt wurde; das Resultat war ebenso ein negatives.

Sogar einer der am stärksten reducirenden Aldehyde, der Form aldehyd, vermag aus Nitraten kein Ammoniak, welches hier als Hexamethylenamin nachweisbar sein müsste, zu bilden, wie mir mehrere Versuche klar ergeben haben.

Es gehen also bei dem oben beschriebenen Process zwei Vorgänge nebeneinander vor sich: 1) die directe Oxydation der Dextrose zu Säuren (hauptsächlich Glucon- und Zuckersäure), wobei der am Platin verdichtete Sauerstoff langsam verbraucht wird, und 2) der Atomaustausch zwischen Dextrose und Kaliumnitrat, wobei der am Platin verdichtete Sauerstoff lediglich als schwingendes Agens wirkt und keinem Verbrauch unterliegt. In dem Maasse, als ersterer Process fortschreitet,

<sup>1)</sup> Der Geruch war rein ammoniakalisch und deutete nicht auf Beimengung anderer flüchtiger Basen. Diese Ammoniak haltige Luft erzeugte starke Nebel mit Salzsäure und einen gelbrothen Niederschlag im Nessler'schen Reagens.

muss letzterer beeinträchtigt werden und in der That kann der einmal benutzte Platinmohr keine solche katalytische Wirkung mehr ausüben, es sei denn, dass er wieder mit molecularem Sauerstoff beladen wird<sup>1)</sup>.

Als ich den Versuch mit Methylalkohol statt Dextrose ausführte (10 g  $\text{CH}_4\text{O}$ ; 0.5 g  $\text{KNO}_3$ ; 100 g Wasser; 80 g Platinmohr), fand ich, dass der Methylalkohol so rasch den Sauerstoff des Mohrs in Beschlag nahm, dass die Wirkung auf das Nitrat nur äusserst gering war und nur Spuren von Ammoniak und Hexamethylenamin aufgefunden werden konnten.

Man darf wohl annehmen, dass mit unserem Versuch ein Vorgang der lebenden Pflanzenzelle aufgeklärt und nachgeahmt wurde. In beiden Fällen setzt sich ein Bewegungszustand in chemische Action um. Das Platin im einen, das Protoplasma im andern Falle scheinen durch blossen Contact zu wirken, oder wie man sagt »katalytisch«. — Die Physiologen Lehmann und Ludwig haben schon in den fünfziger Jahren die grosse Analogie zwischen den Vorgängen in der lebenden Zelle und den katalytischen Wirkungen erkannt, doch hat ihr Hinweis bis jetzt keine Beachtung gefunden.

Als Nägeli 1879 seine Theorie der Gährung aufstellte, folgerte er, dass eine Uebertragung eines specifischen Bewegungszustandes aus dem lebenden Protoplasma der Hefe auf die Zuckermoleküle stattfindet und dass jener Bewegungszustand mehr von gewissen Atomen und Atomgruppen als von ganzen Eiweissmolekülen ausgehe<sup>2)</sup>. Von da bis zur Folgerung, dass das lebende Protoplasma ein labiler Stoff sei, der durch chemische Umlagerung beim Absterben passiv wird, ist sicher nur ein kleiner Schritt. Nägeli's Anschauung des Gährungs Vorganges ist aber übertragbar auf viele andere Vorgänge der Zelle, die keine Gährungen sind. Ja selbst der merkwürdigste aller chemischen Vorgänge in der lebenden Natur, die Umwandlung von Kohlensäure in Kohlehydrate wird sicherlich nur auf der Uebertragung eines specifischen Bewegungszustandes beruhen, der sich zusammensetzt aus den Schwingungen lebendiger Materie und den Schwingungen des vom Chlorophyll absorbirten Lichtes<sup>3)</sup>. Wenn sich hierbei, wie wohl am wahrscheinlichsten ist, zuerst Formaldehyd bildet, so ähnelt

<sup>1)</sup> Dieses Beladen kann nach gründlichstem Auswaschen einfach durch Trocknen in möglichst reiner Luft geschehen oder rascher durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd, das jedoch frei von Chlor, resp. Baryumchlorid sein muss. Ersteres Verfahren ist jedoch ausgiebiger.

<sup>2)</sup> Theorie der Gährung. S. 26. Anmerkung.

<sup>3)</sup> Vergl. die Theorien Pringsheim's und Reinke's.

dieser Process weit mehr einer Spaltung, als einem eigentlichen Reductionsvorgang; denn zu dem letzteren gehört ein reducirender Stoff. Letzterer fehlt aber und der Sauerstoff wird frei:



Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

**100. Eug. Lellmann und W. Otto Müller: Ueber  $\gamma$ -Conicein, Conyrin und inactives Coniin.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. März.)

Vor ungefähr einem Jahre hat der Eine<sup>1)</sup> von uns über ein Conicein berichtet, welches aus dem am Stickstoff gechlorten Coniin,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ , durch Behandlung mit alkoholischem Kali dargestellt worden war. Bis auf den Siedepunkt, welchen wir um  $2^0$  niedriger fanden, stimmte die Base in ihren Eigenschaften mit dem von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> aus Coniin, Brom und Natronlauge gewonnenen  $\gamma$ -Conicein überein, und auch diese kleine Differenz ist jetzt geschwunden, da unsere durch das Zinndoppelsalz gereinigte Base nunmehr ebenfalls bei  $173^0$  siedet.

Ferner war früher die optische Inactivität des Coniceins in ungefähr 40procentiger alkoholischer Lösung constatirt worden; wir haben neuerdings die unvermischte Verbindung im Decimeterrohr untersucht und sie auch so als nicht drehend befunden.

Wir haben ausserdem das Conicein nach der Hofmann'schen Methode dargestellt und konnten uns durch directen Vergleich überzeugen, dass keinerlei Unterschied zwischen beiden Präparaten besteht.

Auch über die Constitution des  $\gamma$ -Coniceins hatte der Eine von uns auf Grund der optischen Inactivität und der am Piperidein und ähnlichen Substanzen gemachten Erfahrungen über Polymerisation<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte XXII, 1000.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 111.

<sup>3)</sup> Lellmann, diese Berichte XXII, 1337.