

Prof. Dr. W. Ostwald und Prof. Dr. K. Seubert. Hr. Landolt soll gebeten werden, die Arbeiten der Commission einzuleiten.

62. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1898 sollen an den folgenden Tagen stattfinden:

im Januar	am 10. und 24.
» Februar	» 14. » 28.
» März	» 14. » 28.
» April	» — — 25.
» Mai	» 9. » 23.
» Juni	» 13. » 27.
» Juli	» 10. » 24.
» October	» 10. » 24.
» November	» 14. » 28.
» December	» 12.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

## Mittheilungen.

**518. Emil Erlenmeyer sen.: Bemerkungen zu der Abhandlung von Rudolf Hutzler und Victor Meyer: Untersuchungen über die Frage der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 29. November.)

In dem Schlusswort ihrer Abhandlung S. 2528 sagen die Verfasser: »Nach den Ergebnissen unserer Untersuchung über die Umlagerung des normalen buttersauren Calciums sind wir zur Annahme gezwungen, dass der Befund Erlenmeyer's durch eine Täuschung veranlasst war.« Da muss ich nun gleich von vornherein zugestehen, dass ich nicht sicher weiss, ob das in meine Bombe eingeschmolzene buttersaure Calcium vollständig frei von isobuttersaurem Calcium gewesen ist. Das ist aber auch die einzige schwache Seite meines Versuchs. Und wenn nun in der That dem buttersauren Calcium ursprünglich isobuttersaures beigemischt gewesen wäre, so müsste ich natürlich zugeben, dass mein Befund wenigstens zum Theil durch eine Täuschung veranlasst war. Die Verfasser sagen aber noch weiter, dass Isobutytrat auch in meinem Fall nicht vorgelegen habe, da sie unzweifelhaft

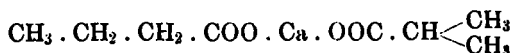
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2519.

nachgewiesen hätten, dass die einzige Methode, die ich bei meiner Untersuchung angewandt, keinen Nachweis von 1 Th. Isobuttersäure neben 9 Th. Normalbuttersäure gestatte. Dagegen muss ich aber bestimmt behaupten, dass ich bei der Untersuchung des Inhalts meiner Calciumbutyratbombe leicht verwitternde Krystalle von der Form des isobuttersauren Calciums mit dem Wassergehalt dieses Salzes erhalten und daraus das Silbersalz in der so charakteristischen Form, die sich nicht mit der des buttersauren Silbers verwechseln lässt, dargestellt habe!

Die Verfasser kommen aber S. 2524 zu dem Schluss, dass der genannte, einzige, positive Versuch von mir auf einer Zufälligkeit beruht, dass in Wahrheit nicht Isobutyryl isolirt würde, sondern durch einen Zufall diese einzige Krystallwasserbestimmung gerade auf das Isobutyryl stimmte. Eine solche Zufälligkeit liesse sich nur dann begreifen, wenn buttersaures Calcium unter gewissen Umständen resp. zufällig mit einem Gehalt von 5 Mol. Wasser isomorph mit isobuttersaurem krystallisiren könnte, aber dann müsste unter gewissen Umständen resp. zufällig das buttersaure Silber auch in den charakteristischen Blättchen des isobuttersauren, also isomorph mit diesem krystallisiren können. Es ist ja möglich, dass hier Zufälligkeiten vorkommen, haben ja die Verfasser bei ihren

Versuchen mit künstlichen Mischungen von 9 Th. normalem und 1 Th. isobuttersaurem Calcium, S. 2522 u. 2523, auch zufällig einmal und nicht wieder ein Salzgemisch mit 15.33 resp. 15.63 pCt. Wassergehalt bekommen. Später erhielten sie S. 2523 und 2524 eine Reihe von Abscheidungen, die unter dem Mikroskop sämtlich die gleiche prismatische Krystallform, wie alle früheren Proben und "ziemlich übereinstimmenden Wassergehalt (zwischen 8.64 und 11.17 pCt.) zeigten".

Man könnte danach fast versucht werden, an die Umwandlung des vorhandenen isobuttersauren in buttersaures Calcium oder doch an eine Isomorphie des ersteren mit dem letzteren zu glauben, wenn nicht S. 2523 gesagt wäre: »Hieraus schien hervorzugehen, dass sich das isobuttersaure Calcium zum grossen Theil in der Wärme mit dem normalbuttersauren Salz abscheidet.« Wie es mir scheint, ist das gleichzeitige Abscheiden der beiden Butyrate und die gleiche prismatische Krystallform der Abscheidungen darauf zurückzuführen, dass sich bei der von den Verfasser eingeschlagenen Verfahrensweisen ein Doppelsalz:



gebildet hat, das in Krystallform, Wassergehalt und Löslichkeit mehr dem buttersauren, als dem isobuttersauren Calcium ähnlich ist.

Die Verfasser dampften nämlich, in der Absicht, den Gehalt an Isobuttersäure noch anzureichern, die vom ausgeschiedenen Calciumbutyrat abfiltrirte Lösung zur Trockne ein und nahmen das Salzgemisch dann wieder mit kaltem Wasser auf etc. Gerade bei diesem Eindampfen zur Trockne kann sich ein solches Doppelsalz bilden, das sich dann nicht mehr in die beiden Butyrate scheiden lässt. Ich hatte, nachdem auf dem Wasserbad die Hauptmasse des buttersauren Calciums abgeschieden war, die Lösung über Nacht in den Exsiccator gestellt und fand am anderen Morgen Krystalle, die sich schon in ihrem Aussehen als isobuttersaures Calcium zu erkennen gaben und die nach dem Umkrystallisiren durch Auflösen in heissem Wasser und Abkühlen den Wassergehalt des isobuttersauren Calciums ergaben. Diese Beobachtung lasse ich mir nicht streitig machen, mag nun das isobuttersaure Salz dem buttersauren ursprünglich beigemischt gewesen oder zum Theil oder ganz aus diesem entstanden sein.

#### Abkürzung der Versuchszeit, S. 2570.

Da eine vollkommen gleiche Wiederholung meines Versuchs 10 Jahre erfordert hätte, so versuchten die Verfasser, ob sich nicht die Länge der Versuchszeit durch mässiges Erwärmen ersetzen lasse und sagen dann weiter: »Dies hat schon Erlenmeyer versucht, welcher indessen bei 8-tägigem Sieden der Lösung nichts erreichte.«

»Es gelang uns dies indessen ganz gut durch Tag und Nacht ununterbrochenes Erwärmen in zugeschmolzenem Rohr während 6 Monaten auf 100°.«

Da ich Ann. 181, 128 gesagt hatte: »Durch 8-tägiges Kochen einer Lösung von normalbuttersaurem Kalk ist es mir nicht gelungen, isobuttersaures Salz zu erzeugen«, sollte man nach dem Wortlaut der Verfasser vermuthen, ihnen sei es gelungen, durch 6-monatliches Erhitzen isobuttersaures Salz zu gewinnen. Das war es aber nicht, was sie erreichen wollten und was ihnen ganz gut gelungen ist, sondern nur die Erscheinung, dass die Lösung beim Kochen klar blieb. Sie sagen dann: »Es war also eine Erscheinung eingetreten, welche wenigstens dem Anschein nach mit der von Erlenmeyer beschriebenen völlig übereinstimmte.«

Bei meinem 8 Tage dauernden Versuch strebte ich gar nicht danach, durch Kochen einer Lösung von buttersaurem Calcium, die diesmal sicher frei von isobuttersaurem Salz war, eine beim Kochen klar bleibende Lösung zu erzielen, ich wollte nur sehen, ob sich durch länger dauerndes Kochen aus buttersaurem isobuttersaures Salz erzeugen liesse, und das habe ich nicht erreicht.

Die Uebereinstimmung der Erscheinung des Klarbleibens beim Kochen des Röhreninhalts bei dem 6 Monate dauernden Versuch der

Verfasser und bei meinem 10 Jahre dauernden war vorhanden; ob aber auch die Ursache der Erscheinung<sup>1)</sup> im Fall der Verfasser und in meinem ganz übereinstimmt, bleibt eine offene Frage.

»Beantwortung der Vorfragen«, S. 2520.

Hier sagen die Verfasser:

»Vor Allem musste geprüft werden, ob

1. das angewandte Salz völlig rein und frei von Isobutyrat war,
2. ob die Lösungen und die Röhren vollkommen frei von organischen Keimen waren,
3. ob das Glas bei den Versuchen angegriffen wurde.«

ad 1 habe ich oben schon zugestanden, dass ich nicht sicher weiss, ob das Butyrat in meiner Bombe frei von Isobutyrat war, die Verfasser haben sich wohlweislich der Reinheit ihres Butyrats vergewissert.

ad 2. Da die Lösungen des Butyrats und die Röhren durch das 6 Monate dauernde Erhitzen auf 100° gründlich sterilisirt wurden, so war eine vorherige Sterilisation überflüssig. Warum überhaupt die Verfasser so ängstlich besorgt waren, die organischen Keime zu beseitigen, verstehe ich nicht recht, diese hätten ja gerade eine hervorragende, sozusagen suggestive Wirkung bei der Atomverschiebung ausüben können. Wenn bei meinem Versuch anfänglich organische Keime vorhanden gewesen sind, so wurden dieselben durch das seltene und immer nur kurz dauernde Erhitzen gewiss nicht vollständig zerstört und die noch vorhandenen konnten in der Zwischenzeit bei mittlerer Temperatur die Atomverschiebung bewirken oder doch unterstützen. Hier besteht also eine Unähnlichkeit zwischen den Versuchen der Verfasser und dem meinigen, die nicht zu übersehen ist.

ad 3. Dass das Glas bei so lange andauerndem Erhitzen mit der Lösung eines Calciumsalzes mit schwacher Säure angegriffen wurde, liess sich voraussehen. Selbst bei meinem Versuch war die Röhre deutlich sichtbar angegriffen.

Beweis der Verfasser, dass in den von ihnen erhitzten Röhren Isobutyrat nicht in nachweisbarer Menge vorhanden war, S. 2524.

Da die Verfasser den von mir eingeschlagenen Weg zur Untersuchung der erhitzten Röhren nicht gehen konnten, so handelte es sich zunächst darum, eine exacte Methode zum Nachweis kleiner Mengen Iso- neben Normal-Buttersäure zu finden. Zu diesem Ziele gelangten sie unter Benutzung der Beobachtung Rich. Meyer's<sup>2)</sup>, dass die Isobuttersäure durch Oxydation in krystallisirte Acetonsäure übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2527.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 219, 240.

Trennung durch Oxydation mit Permanganat, S. 2525.

Hier habe ich einige nicht ganz einwandfreie Punkte zu berühren.

Das künstliche Gemisch von 1 Th. isobuttersaurem mit 9 Th. normalbuttersaurem Calcium wurde regelrecht in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt. Nachdem die Lösung von dem Mangansuperoxyd abfiltrirt und dieses heiss ausgewaschen worden war, wurde genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und zur Fällung der Acetonsäure mit Zinkvitriollösung eingedampft. Der weisse, krystallinische, in ansehnlicher Menge ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Salzsäure zersetzt und die Lösung ausgeäthert.

Beim Verdampfen des Aethers blieb ein ziemlicher Rückstand, der indessen die charakteristischen Formen der Acetonsäure noch nicht zeigte. Der stark saure Geschmack desselben, sowie der Schmp.  $98^{\circ}$  (?) wiesen auf Oxalsäure, was die Prüfung mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung bestätigte. Nun heisst es weiter S. 2526:

»Zur Abscheidung der Oxalsäure lösten wir den Rückstand in Wasser und fällten mit reinem Chlorcalcium, die filtrirte Lösung wurde nochmals ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb Acetonsäure in den bekannten, concentrisch gruppirten Nadeln mit allen Eigenschaften, die R. Meyer und Markownikoff an ihr feststellten. Ausbeute 0.3 g.«

Da aus einer Lösung von Oxalsäure in Wasser durch Chlorcalcium nicht alle Oxalsäure ausgefällt wird, so müsste ein glücklicher Zufall mitspielen, um es möglich zu machen, dass der zweite Aetherrückstand so reine, von Oxalsäure freie Acetonsäure darstellte, dass man alle ihre Eigenschaften und sogar ihr Gewicht bestimmen konnte.

Weiter heisst es S. 2526:

»Bei später wiederholten Versuchen wurde der Zinksulfatniederschlag direct in verdünnter Salzsäure gelöst, die stark saure Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt und dadurch die Oxalsäure entfernt; die filtrirte Lösung lieferte durch Ausäthern und Verdampfen des Aethers die Acetonsäure; die erhaltenen Mengen dieser schwankten zwischen 0.3 und 0.35 g.«

Durch die Neutralisation der salzsauren Lösung des Zinkniederschlags mit Calciumcarbonat wurde nicht nur die Oxalsäure als Calciumsalz entfernt, sondern auch die Acetonsäure als Zinksalz grösstentheils wieder gefällt. Aus dem neutralen Filtrat konnte also nur unter Mitwirkung eines glücklichen Zufalls der Aether noch 0.3—0.35 g Acetonsäure ausziehen.

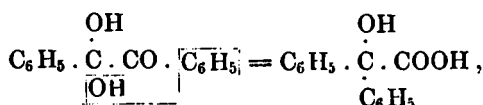
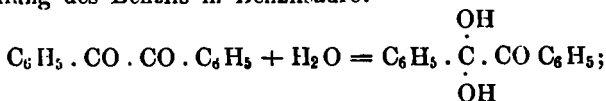
## Untersuchung der erhitzten Röhren. S. 2526.

Nach Abscheidung von noch etwas Normalbutyrat aus dem Inhalt der Bomben haben die Verfasser die Lösung abgedampft und den getrockneten Rückstand genau in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Wenn nun auch die Oxydationsflüssigkeit genau in der zuletzt beschriebenen Weise behandelt wurde, so war zu erwarten, dass die Verfasser, auch wenn Isobuttersäure vorhanden gewesen wäre, »absolut keine Acetonsäure erhielten«.

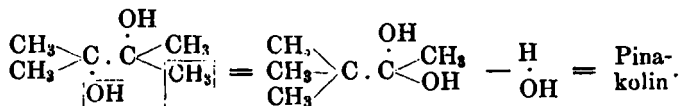
## Schlusswort.

Die experimentelle Beweisführung der Verfasser reicht nicht hin, die Unmöglichkeit der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure zu begründen.

Wir kennen verschiedene Beispiele von Austausch von Alkylen gegen Hydroxyl an Kohlenstoff in demselben Molekül, wie bei der Umwandlung des Benzils in Benzilsäure:

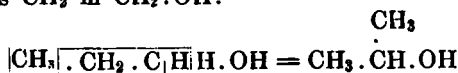


ferner von Pinakon in Pinakolin:



Ich habe nun am Schluss<sup>1)</sup> meiner Mittheilung auf die Beobachtung von Siersch aufmerksam gemacht. Siersch und Linnemann haben aus salpétrigsaurem Normalpropylamin Pseudopropylalkohol erhalten. V. Meyer und Forster wiesen später<sup>2)</sup> nach, dass sich dabei neben dem Pseudoalkohol auch Normalalkohol und Propylen bilden und erklären nun die Bildung des Pseudoalkohols durch Vereinigung von Wasser mit dem Propylen.

Da meines Wissens die directe Vereinigung von Wasser mit Propylen bis jetzt nicht beobachtet worden ist, so halte ich es für wahrscheinlicher, dass zuerst aus einem Theil des Normalpropylalkohols Pseudoalkohol entstanden ist, indem das Methyl seinen Platz wechselte mit einem Wasserstoff des CH<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>.OH:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 181, 128.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 535.

und dass der Pseudoalkohol zum Theil erst durch Wasserabgabe Propylen gebildet hat.

Ebenso scheint mir die Butlerow-Ossokin'sche<sup>1)</sup> Bildung von Pseudopropylalkohol aus Aetherjodhydrin und Zinkmethyl durch Austausch von Methyl gegen Wasserstoff an  $\text{CH}_2\text{.OH}$  erklärbar zu sein.

Die Bildung des Pseudobutylalkohols (Aethylmethylcarbinol) aus Aetherjodhydrin und Zinkäthyl lässt es zweifelhaft, ob das Aethyl als solches oder nur das Methyl des Aethyls den Platz mit einem Wasserstoff am Kohlenstoff des  $\text{CH}_2\text{.OH}$  gewechselt hat, da in beiden Fällen dieselbe Verbindung gebildet wird (Aethylmethylcarbinol). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das in Bewegung befindliche Aethyl als solches seinen Weg fortsetzt und den Wasserstoff veranlasst, statt seiner mit  $\text{CH}_2$  in Verbindung zu treten.

Auch der von Kekulé und Schrötter<sup>2)</sup> beobachtete Uebergang von Normalpropylbromür in Pseudopropylbromür lässt sich am einfachsten durch Platzwechsel von Methyl mit einem Wasserstoff des  $\text{CH}_2\text{Br}$  erklären. Da die Alkyle unverkennbar in noch höherem Grad, als der Wasserstoff das Bestreben haben, sich an mehrwerthigen Atomen, auch an Kohlenstoff, zu accumuliren, so sehe ich nicht ein, warum sich Alkyle nicht auch gegen Wasserstoff statt, wie häufiger beobachtet, gegen Hydroxyl austauschen sollen. Dieser Austausch scheint sich, wie die angegebenen Beispiele zeigen, dann zu vollziehen, wenn ausser dem Wasserstoff mit den mehrwerthigen Atomen ein negatives Radical, Hydroxyl, Halogen etc. verbunden ist. Das Carboxyl ist auch als ein negatives Radical anzusehen; deshalb ist es mir gar nicht zweifelhaft, dass auch die Buttersäure in Isobuttersäure verwandelt werden kann, indem sich ihr endständiges Methyl gegen ein Wasserstoffatom an dem mit dem Carboxyl verbundenen Kohlenstoff austauscht. Man muss nur die richtigen Bedingungen und, *sit venia verbo*, die richtigen Suggestantien finden.

Da ich bei meinem Versuch nicht behaupten kann, dass das von mir beobachtete Isobutytrat wirklich aus Normalbutytrat gebildet wurde, so kann ich auch nicht behaupten, dass die bei meinem Versuch obwaltenden Bedingungen die richtigen waren. Die Bedingungen, unter welchen die Verfasser arbeiteten, sind aber gewiss nicht die richtigen; ich glaube nicht, dass der Austausch von Wasserstoff gegen Methyl nur durch Kochen der Lösung des buttersauren Calciums bewirkt werden kann.

Jedenfalls gebe ich die Hoffnung nicht auf, dass die Umwandlung, welche durch meinen Versuch nicht sicher gestellt ist, gelingen wird, bedaure nur, dass ich nicht in der Lage bin, mich selbst eingehend

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 145, 259.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 2279.

experimentell mit der Frage zu beschäftigen und die Resultate abwarten muss, welche Andere, zunächst die Collegen Eykman und Ed. Buchner, bei ihren Versuchen erhalten werden.

Aschaffenburg, den 27. November 1897.

**519. A. Stavenhagen: Zur Kenntniss der Gährungserscheinungen.**

(Eingegangen am 29. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

In der von E. Buchner und Rapp im letzten Hefte dieser Berichte S. 2678 veröffentlichten Arbeit: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen, werden im Nachtrage meine auf denselben Gegenstand bezüglichen, früheren, abweichenden Angaben deswegen bemängelt, weil eine Mittheilung darüber, dass der Presssaft vor der Filtration Gährwirkung besass, fehlt. Eine besondere Mittheilung des Umstandes unterblieb, weil ich es für ganz selbstverständlich hielt, dass für derartige Versuche nicht im Absterben begriffene Hefezellen oder Presssaft, der überhaupt niemals Gährwirkung zeigte, verwendet werden können. Ich bemerke daher nachträglich, dass mein Presssaft vor der Filtration Gährwirkung besass.

Wenn nun E. Buchner und Rapp die unterlassene Erwähnung einer meines Erachtens ganz selbstverständlichen Thatsache zum Ausgangspunkte eines abfälligen Urtheils wählten, so erscheint das allerdings ebenso »werthlos«, als wenn gegen die Genannten der Einwand erhoben würde, dass sie bei der Prüfung ihres Chamberland-Porzellanfilters auf Bacteriendichtigkeit Mittheilungen, die die vorhandene Entwicklungsfähigkeit der verwandten Bacterium-coli-Culturen auf Nährgelatine vor der Filtration erwiesen, unterlassen haben.

Schliesslich hebe ich noch hervor, dass ich zur Filtration kein Chamberland-Filter, wie E. Buchner und Rapp anzunehmen scheinen, verwendet habe, sondern eine Filtrirvorrichtung nach Kitasato, wie das auch in meiner früheren Mittheilung angegeben.

**520. R. Neumeister: Bemerkungen zu Eduard Buchner's Mittheilungen über »Zymase«.**

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

E. Buchner hat S. 117, 1110 und 2668 des 30. Bandes dieser Berichte die biologisch interessante Mittheilung gemacht, dass es ihm gelungen sei, aus Bierhefe durch Zerreiben und Auspressen derselben