

hyds mit Platinchlorid in Form eines röthlich-gelben, krystallinischen Niederschlags erhalten, der sich aus heisser alkoholischer Salzsäure umkrystallisiren lässt. Das Salz schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

0.2123 g (bei 110° getrocknet) Sbst : 0.0572 g Pt.

(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 26.93. Gef. Pt 26.94.

Der *o*-Chinolinaldehyd besitzt die Fähigkeit, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden, ammoniakalische Silberlösung zum Silberspiegel zu reduciren, sowie mit schwefelsaurem Hydrazin, salzsaurem Hydroxylamin und Anilin Condensationsproducte zu bilden.

Die Ueberführung des Aldehyds in die bekannte Chinolin-*o*-carbonsäure gelingt am besten durch Oxydation mit Chromsäure in verdünnter, schwefelsaurer Lösung. Die auf diesem Wege gewonnene Säure zeigte den Schmelzpunkt von 183°, während in der Literatur als Schmp. 186—187° angegeben ist.

In Gemeinschaft mit Hrn. W. Schwenk, der auch die obigen Analysen ausgeführt hat, bin ich gegenwärtig damit beschäftigt, den *o*-Chinolinaldehyd und seine Derivate näher zu studiren. Ferner beabsichtige ich, die Bromirung des *p*-Toluchinolins auszuführen, um zu sehen, ob auf analoge Weise, wie oben beschrieben, auch der Aldehyd der Chinolin-*p*-carbonsäure gewonnen werden kann.

Freiburg i. B., philosophische Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums. März 1902.

## 199. R. Chodat und A. Bach: Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.

Erste Mittheilung:

### Ueber das Verhalten der lebenden Zelle gegen Hydroperoxyd.

(Eingegangen am 17. März 1902.)

Nach der Peroxydtheorie, welche der Eine von uns <sup>1)</sup> gleichzeitig mit C. Engler <sup>2)</sup> zur Erklärung der Erscheinungen der langsamen Oxydation aufgestellt hatte, wird bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf oxydable Körper durch die disponible Energie der Letzteren zuerst nur eine der Bindungen des Sauerstoffmoleküls gesprengt. Als primäre Oxydationsproducte entstehen also stets Peroxyde von dem Typus des Hydroperoxyds, welche je nach den Umständen mehr oder weniger haltbar sind und in den meisten Fällen

<sup>1)</sup> A. Bach, Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente. *Compt. rend.* 124, 951—954 (Sitzung vom 3. Mai 1897).

<sup>2)</sup> Engler und Wild, Ueber Sauerstoffactivirung. *Diese Berichte* 30, 1669 [1897] (eingegangen am 27. Juni 1897).

sich mit Wasser zu Hydroperoxyd umsetzen. Vom chemischen Standpunkt sind die in der lebenden Zelle stattfindenden Verbrennungsprozesse nur als Erscheinungen der langsamen Oxydation aufzufassen, und auch dort müssen Peroxyde als normale Oxydationsproducte auftreten. Die Peroxydbildung gehört daher zu den constanten Factoren, die, wie Licht, Wärme u. s. w., in dem Leben der Zelle eine bestimmte Rolle spielen, und denen die lebende Zelle sich in bestimmter Weise anpassen muss. Die Peroxydanpassung der Zelle gestaltet sich als eine Fähigkeit, durch die Vermittelung von Diastasen einerseits Hydroperoxyd katalytisch zu zersetzen, andererseits dasselbe zu activiren. Die betreffenden Diastasen sind die Katalase und die Peroxydase.

Dass verschiedene pflanzliche und thierische Säfte und Extracte Hydroperoxyd zu katalysiren vermögen, ist eine längst bekannte Thatsache. Schoenbein<sup>1)</sup> und nach ihm mehrere andere Forscher schrieben den in Organismen vorkommenden Diastasen diese Eigenschaft zu. Erst in neuester Zeit gelang es O. Loew<sup>2)</sup>, den Nachweis zu führen, dass die Fähigkeit, Hydroperoxyd zu katalysiren, einer bestimmten, allgemein verbreiteten und von ihm Katalase genannten Diastase zukommt. Die Katalase fehlte in keinem der zahlreichen, von Loew untersuchten Objecte. Er hebt mit Recht hervor, dass das allgemeine Vorkommen dieser Diastase in Organismen kein zufälliges sein kann und eine bestimmte physiologische Deutung haben muss. Da ausserhalb der Zelle Katalase Hydroperoxyd mit grosser Energie und völlig zersetzt, so schliesst daraus Loew, dass sie als Schutzmittel fungirt, welches die Zerstörung von jeder Spur bei den Oxydationsprocessen etwa entstandenen Hydroperoxyds bezweckt. Denn, nach Loew, soll Hydroperoxyd ein heftiges Protoplasmagift sein, welches die labilen Atomgruppen des lebenden Proplasmas durch Oxydation vernichte. Deshalb sei auch die Peroxydtheorie der Sauerstoffactivirung in der lebenden Zelle unhaltbar.

Indem wir die Wichtigkeit der von Loew aufgefundenen Thatsachen völlig anerkennen, glauben wir seiner Interpretation nicht beistimmen zu können, und zwar hauptsächlich, weil reines Hydroperoxyd in nicht allzu concentrirter Lösung kein Protoplasmagift ist. Wie aus folgenden Versuchen ersichtlich, vermögen gewisse niedere Pflanzen in Gegenwart von verhältnissmässig beträchtlichen Hydroperoxydmengen nicht nur am Leben zu bleiben, sondern auch zu reichlicher Entwicklung zu kommen.

Unsere Versuche wurden mit Reinculturen von *Penicillium glaucum*, *Rhizopus nigricans* und *Sterigmatocystis nigra* angestellt. Mit je

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 89 [1863].

<sup>2)</sup> O. Loew, Catalase. U. S. Dep. of Agriculture, Rep. No. 68 [1901].

25 ccm Raulin'scher Nährflüssigkeit beschickte Erlenmeyer-Kolben wurden in üblicher Weise sterilisirt und nach Zusatz von steigenden Mengen Hydroperoxyd mit dem betreffenden Pilze aus einer Reincultur inoculirt und im Thermostaten bei 22° sich selbst überlassen. Der Hydroperoxydzusatz (von einer 10-procentigen Lösung) betrug 1—25 mg activen Sauerstoff in der ersten Versuchsreihe, 5—50 mg in der zweiten. Zur Controlle wurden einerseits Kolben ohne Hydroperoxydzusatz inoculirt, andererseits nicht inoculirte Mischungen von Hydroperoxyd und Raulin'scher Flüssigkeit im Thermostaten stehen gelassen.

Dabei ergab sich, dass Hydroperoxyd auf die Entwicklung der Pilze zwar hemmend wirkte, dass aber nach einer gewissen Incubationsperiode, welche mit der Pilzart und dem Hydroperoxydzusatz variirte, die Sporen Myceliumfäden aussandten, welche sich zuerst mit Gasbläschen bedeckten und dann eine dauernde Gasentwicklung veranlassten. Dieselbe wuchs mit dem Fortpflanzen des Myceliums und hörte auf, wenn in der Nährflüssigkeit mittels Titanschwefelsäure kein Hydroperoxyd mehr nachweisbar war. Die Pilze (*Sterigmatocystis* und *Rhizopus*) kamen indessen unter Sporenbildung zu voller Entwicklung, während die Nährflüssigkeiten noch reichlich Hydroperoxyd enthielten. Von den drei untersuchten Pilzen erwies sich *Penicillium glaucum* als der gegen Hydroperoxyd empfindlichste. Nährböden, welche mehr als 20 mg activen Sauerstoff enthielten, blieben steril. *Rhizopus nigricans* versagte bei einem Peroxydgehalt von mehr als 30 mg activen Sauerstoff (0.25 pCt. Hydroperoxyd). *Sterigmatocystis nigra* lieferte dagegen in allen Fällen schöne Culturen. Mit einer derselben wurden weiter Nährflüssigkeiten inoculirt, welche mit 40—120 mg activen Sauerstoffs versetzt waren. Diese Versuchsreihe ergab, dass die volle Entwicklung von *Sterigmatocystis* noch bei einem Zusatz von mehr als 1 pCt. Hydroperoxyd zu Stande kommen kann.

Von den verschiedenen quantitativen Versuchen sei hier nur einer erwähnt. Da in Folge der Zersetzung der Peroxydgehalt der Nährflüssigkeiten stets abnahm, so wurden auch Versuche mit constanter Peroxydconcentration angestellt. Der angewandte Apparat war im Wesentlichen demjenigen ähnlich, welchen Bach <sup>1)</sup> zur Analyse peroxydhaltiger Flüssigkeiten bereits früher benutzt hatte. Die in  $\frac{1}{50}$  ccm eingetheilte, mit Glashahn versehene Bürette wurde mit 10-procentiger Hydroperoxydlösung beschickt und zur Vermeidung von Verdunstung mittels Schlauch und Glasstab verschlossen. Das aus dem Erlenmeyer-Kolben entweichende Gas wurde in einem Kaliapparat von etwa mitgerissener Kohlensäure befreit und im Messapparat aufgefangen. Der aus der entwickelten Sauerstoffmenge berechnete Peroxydverlust wurde nach je 24 Stunden aus der Bürette ersetzt.

In dieser Weise wurde festgestellt, dass in einer Nährflüssigkeit mit constantem Peroxydgehalt von 80 mg activem Sauerstoff (0.68 pCt. Hydroperoxyd) *Sterigmatocystis nigra* sich sehr gut zu entwickeln vermag. Dabei wurden in je 24 Stunden folgende Hydroperoxydmengen zersetzt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1507 [1900].

I. 4.2 mg. II. 8.7 mg. III. 36.2 mg. IV. 49.4 mg. V. 62.4 mg. VI. 76.0 mg. (Versuch abgebrochen am 7. Tage.)

Zu erwähnen ist noch, dass in nicht inoculirten Mischungen von Hydroperoxyd und Raulin'scher Flüssigkeit keine nennenswerthe Sauerstoffentwicklung stattfindet.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass gewisse Organismen in Nährflüssigkeiten, welche bis 1 pCt. Hydroperoxyd enthalten, zu gedeihen im Stande sind. Die Gegenwart von Hydroperoxyd ist also mit dem Leben des Protoplasmas nicht unvereinbar. Dass concentrirtere Peroxydlösungen das Protoplasma tödten, kann durchaus nicht als Argument für die Annahme gelten, dass Peroxyde in der lebenden Zelle nicht vorkommen, bezw. keine nützliche Rolle spielen können. Oberhalb einer gewissen, verhältnissmässig niedrigen Grenze ist auch Wärme für Protoplasma tödtlich und verhält sich also wie ein Protoplasmagift. Niemand würde aber daraus schliessen, dass diesem Factor keine Rolle in der Oekonomie der lebenden Zelle zukommt.

Dass Hydroperoxyd kein Protoplasmagift ist, wurde weiter durch Plasmolyse-Versuche bestätigt. Bis 1 pCt. Hydroperoxyd enthaltende Kaliumnitratlösungen rufen in Pflanzenzellen (Lebermoosen) eine durchaus normale Plasmolyse hervor. Bei mehr als 1 pCt. Hydroperoxyd wird nach vorhergehender Plasmolyse die Protoplasmastructur mehr oder weniger rasch vernichtet. Merkwürdiger Weise findet noch in reiner 10-procentiger Hydroperoxydlösung (ohne Kaliumnitratzusatz) eine schnell vorübergehende Plasmolyse statt.

Unserer Ansicht nach gestattet das zur Zeit vorhandene thatsächliche Material über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle vorläufig die folgende Hypothese aufzustellen.

Die primär entstehenden Peroxyde werden in der Zelle in zweifacher Weise verwerthet: als eigentliche Oxydationsmittel für schwer oxydirbare Bestandtheile der Zelle und als Ueberführer von chemischer Energie in Wärme.

In der lebenden Zelle kommt häufig eine Diastase (Peroxydase) vor, welche Hydroperoxyd in ähnlicher Weise wie Ferrosulfat activirt und mit Hydroperoxyd in Guajactinctur eine Blaufärbung hervorruft<sup>1)</sup>. Diese Diastase kann vielleicht die Verbrennung von schwer oxydirbaren Bestandtheilen durch Peroxyde, welche an und für sich relativ schwache Oxydationsmittel sind, bewirken.

Die Peroxydase und damit auch die Verbrennungsprocesse müssen in den weniger empfindlichen Antheilen der Zelle localisirt sein. Hier kann die Katalase ihre Einwirkung auf Hydroperoxyd nicht ausüben, da sie unter dem vereinigten Einflusse der Peroxydase und des Peroxyds zerstört wird. Loew<sup>2)</sup> giebt nämlich an, dass sie schon von Hydroperoxyd allein stark angegriffen wird. In den empfindlicheren

<sup>1)</sup> Vergl. Spitzer, Pflüger's Archiv 67, 615 [1897].

<sup>2)</sup> loc. cit. 17.

Antheilen der Zelle, welche durch die diffundirenden Peroxyde beeinträchtigt werden könnten, kommt dagegen die Function der Katalase zum Vorschein.

Durch das katalytische Zersetzen der Peroxyde werden nicht nur die empfindlichen Protoplasmatheile geschützt, sondern auch die in den Peroxyden enthaltene, disponible, chemische Energie in Wärme umgewandelt. Die Ausnutzung der Peroxydbildung wird also in der lebenden Zelle durch die combinirte Wirkung der Peroxydase und der Katalase bewerkstelligt.

Diese vorläufige Hypothese soll zur Orientirung unserer weiteren Versuche über den oben geschilderten Gegenstand dienen.

Genf, Pflanzenchemisches Laboratorium des Botanischen Instituts.

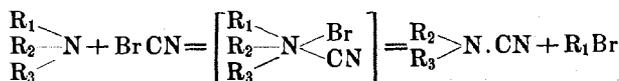
## 200. J. v. Braun und R. Schwarz: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

(IV. Mittheilung.)

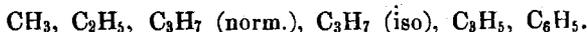
(Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 20. März 1902.)

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mitgetheilt hat, reagiren tertiäre Amine mit Bromcyan in der Weise, dass — höchstwahrscheinlich unter vorübergehender Bildung eines fünfwerthigen Stickstoffderivats — eins von den drei an Stickstoff gebundenen Alkylen durch Cyan ersetzt wird, während das Brom mit dem abgespaltenen Alkyl zu einem Alkylbromid zusammentritt:



Es ist bereits an einer Reihe von Beispielen gezeigt worden, dass die Reaction in Bezug auf die Intensität und die Art ihres Verlaufs an ganz bestimmte Gesetzmässigkeiten gebunden ist, und zwar, dass sie in ganz bestimmter Weise von den am Stickstoff befindlichen Alkylgruppen abhängt. Genau festgestellt wurde dies für solche Amine, welche die der folgenden Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffreste enthalten:



Für alle die zahlreichen, hieraus ableitbaren, tertiären Amine konnte erwiesen werden:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1438, 2728, 2734 [1900].