

Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreich

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1898.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Abhandlung¹ über Reduction von Kohlensäure durch nascirenden Wasserstoff veröffentlicht, die zu dem Ergebnisse führte, dass, wenn überhaupt Reduction statt hat, stets Ameisensäure als einziges Reductionsproduct erhalten wird. Wenn nun auch keineswegs daraus folgt, dass die Reduction in der grünen Pflanze zu demselben Product führen muss, besonders weil es nicht erwiesen ist, dass sie durch nascirenden Wasserstoff bewirkt wird, so schien es mir doch von Interesse, zu prüfen, ob in den grünen Pflanzen allgemein Ameisensäure enthalten ist. Denn wenn sie das erste Reductionsproduct der Kohlensäure wäre, so ist es doch wahrscheinlich, dass unbeschadet der weiteren Umsetzungen, die man in solchem Falle für sie anzunehmen hätte, kleine Mengen Ameisensäure in den Pflanzenblättern zu finden sein dürften.

Ich habe daher in den Jahren 1891—1894 parallel mit der angeführten Untersuchung über Reduction der Kohlensäure eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, in denen ich Wiesengras, sowie Blätter verschiedener Bäume (Kastanien, Ahorn, Schwarzpappel, Linden) mit dem ungefähr gleichen Gewicht angesäuerten Wassers (etwa 0·6% Schwefelsäure enthaltend) der Destillation unterwarf und die Destillate untersuchte. Die Destillation wurde in einer kupfernen, innen

¹ Monatshefte für Chemie, 1895, S. 211.

verzinneten Destillirblase durch Einleiten von gewaschenem Wasserdampf vorgenommen und zuletzt nach Abstellung des Dampfes noch über freiem Feuer fortgesetzt. Die mittelst Dampf und die mit freiem Feuer gewonnenen Destillate wurden¹ meist vereint und zur Prüfung auf Säuren unter Zusatz von etwas Natriumbicarbonat zur Trockne gedampft. Doch wurde nicht verabsäumt, durch besondere Versuche festzustellen, dass die mit Dampf allein erhaltenen Destillate ganz dieselben Säuren enthielten wie die nach Schluss der Dampfdestillation mit Anwendung von freiem Feuer gewonnenen Destillate.

An diese Versuche wurde noch eine andere Reihe von Versuchen angeschlossen, die zur Gewinnung flüchtiger neutraler Producte führen sollte. Zu diesem Zwecke wurde die Destillirblase, welche die Blätter mit schwach angesäuertem Wasser enthielt, mit Lebel-Henninger'schen Aufsatzröhren versehen, die zu einem Kühler führten. Es wurde mit freiem Feuer der flüchtigste Theil abgetrieben und dann die Destillation zur Gewinnung der Säuren, nach Beseitigung der Dephlegmatoren, fortgesetzt.

Die zahlreichen von mir angestellten Versuche gaben stets das gleiche Resultat. Es wurde immer und ausnahmslos Ameisensäure, Essigsäure, sowie sehr kleine Mengen höherer Säuren (darunter wahrscheinlich Propionsäure) gefunden. Der Menge nach war Essigsäure relativ bei weitem vorwiegend, doch war die Gesamtmenge der erhaltenen Säuren stets sehr gering, z. B. 11 g Bariumsalz der flüchtigen Säuren aus 72 kg Gras.¹ In der That war die saure Reaction der unmittelbar aus Gras oder Baumblättern erhaltenen Destillate so schwach, dass sie meist erst beim Hineinwerfen blauen Lakmuspapieres und einigem Abwarten sichtbar wurde. Neben den genannten löslichen Säuren wurden noch Spuren einer höheren, krystallinisch erstarrenden, doch leicht schmelzbaren, in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen, in Ammoniak,

¹ Die Ausbeuten, die bei verschiedenen Operationen erhalten wurden, waren nicht stark von einander verschieden, haben aber nur eine relative, für die eingehaltenen Versuchsbedingungen gültige, nicht eine absolute Bedeutung. Bei länger fortgesetzter Destillation hätte sich noch mehr flüchtige Säure gewinnen lassen.

sowie anderseits in Äther löslichen Säure beobachtet, die unlösliche Silber- und Bleisalze zu geben scheint. Ferner trat in Begleitung der in Wasser löslichen flüchtigen Fettsäuren noch eine Säure in offenbar sehr kleiner Menge auf, die zwar selbst farblos ist, aber gelbe Salze liefert. Auf ihre Gegenwart war nur aus der beim Neutralisiren der sehr verdünnten Säurelösung (z. B. mit Baryumcarbonat) auftretenden Gelbfärbung und dem Verschwinden dieser Färbung auf Schwefelsäurezusatz geschlossen worden. Die Gelbfärbung der Salzlösung konnte übrigens auch durch Digestion mit Thierkohle beseitigt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Säure mit der früher erwähnten unlöslichen festen Säure identisch ist.

Die oben erwähnten Versuche zur Prüfung auf neutrale flüchtige Producte, die eventuell neben den Säuren in den Destillaten enthalten sein könnten, führten zur Erkenntniss, dass Wiesengras oder Baumblätter, wenn sie rasch nach dem Abpflücken der Destillation unterworfen werden, Methylalkohol im Destillat liefern, dass sie hingegen neben Methylalkohol auch Äthylalkohol und meist letzteren in sehr vorwiegender Menge liefern, wenn sie vor dem Abdestilliren mit angesäuertem Wasser in der Destillirblase über Nacht stehen bleiben. Man darf daraus schliessen, dass Methylalkohol oder Ester desselben wahrscheinlich in allen Blättern normal enthalten sind. Der Äthylalkohol dagegen entsteht erst beim Zusammenstehen von Blättern mit Wasser.

Für die Qualität und Quantität der im Destillat aufgefundenen Säuren ist es dagegen, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, nicht von Bedeutung, ob die Blätter mit angesäuertem Wasser vor der Destillation über Nacht stehen oder frisch gepflückt sofort abdestillirt werden.

Gelegentlich der mit Gras angestellten Versuche zur Abscheidung des Methylalkohols, die durch wiederholte Destillation mit Lebel-Henninger'schen Dephlegmatoren, zuletzt Pottaschenzusatz zum flüchtigsten Destillatsantheil erreicht worden ist, wurde ein ungemein durchdringender, nicht unangenehmer, etwas an Heu erinnernder Geruch beobachtet, der von einer in Wasser unlöslichen, öligen Substanz herzurühren scheint, die den Alkohol, in dem sie löslich ist, begleitet, aber

einen höheren Siedepunkt besitzt. Bei der entsprechenden Verarbeitung von Baumblättern trat ein ähnlicher, aber schwächerer Geruch auf. Einmal wurde bei Abscheidung der flüchtigsten Substanz aus Gras ein blaues Öl beobachtet, das den Methylalkohol, in dem es löslich war, begleitete und zugleich mit ihm gewonnen wurde. Die intensiv blaue methylalkoholische Lösung verlor jedoch schon beim Zusammenstehen mit Pottasche ihre Farbe. Bei anderen Grasdestillationen wurde das Auftreten des blauen Öles nicht beobachtet.

Die mitgetheilten Resultate, dass Ameisensäure, Essigsäure und Methylalkohol aus Gras, wie aus Baumblättern durch Destillation mit saurem Wasser erhalten werden, sind nicht neu, wie ich es bei Ausführung meiner Versuche glaubte; vielmehr hat schon Bergmann¹ die beiden genannten Säuren in den Destillaten sowohl von chlorophyllhaltigen, wie von chlorophyllfreien Pflanzen aufgefunden und den Schluss gezogen, dass diese Säuren in allen Pflanzen enthalten sind und zu den constanten Stoffwechselproducten des vegetabilischen Protoplasmas gehören. Andererseits hat Maquenne,² nachdem schon früher Gutzeit³ in einigen Früchten Äthyl- und Methylalkohol aufgefunden hatte, aus Wiesengras und einigen anderen verbreiteten Pflanzen Methylalkohol durch Destillation mit Wasser abgeschieden.

Meine Versuche, insofern sie nicht nur qualitativ, sondern durchweg quantitativ ausgeführt worden sind, bieten im Vergleich zu den zwar sorgfältig, aber vorwiegend qualitativ ausgeführten Versuchen Bergmann's eine grössere Sicherheit. Auch ist Bergmann's Nachweis der Essigsäure nicht ganz einwurfsfrei. Er hat nämlich in den meisten Fällen, ehe er zum Nachweis der Essigsäure schritt, die Ameisensäure durch Permanganat zerstört. Nun kann aber durch diesen Vorgang aus anderen im Destillat enthaltenen organischen Substanzen (z. B. aus höheren Säuren) gerade Essigsäure entstanden sein, so dass eine Täuschung nicht ganz ausgeschlossen ist. Ich

¹ Botanische Zeitung von Bary und Just. Jahrg. 40, S. 731, S. 755 und S. 783.

² Compt. rend., 101, p. 1067.

³ Jahresb. 1875, S. 258 und 1879, S. 905.

würde aus diesem Grunde und weil es sich um Vorkommen von so allgemeiner Bedeutung handelt, dass Bestätigungen nicht ohne Werth sind, meine Versuche, die schon vor mehreren Jahren ausgeführt wurden, auch nachdem ich die Arbeiten meiner Vorgänger entdeckt hatte, doch publicirt haben, wenn nicht ein Bedenken anderer Art, das übrigens auch Bergmann in seiner Abhandlung erwähnt, dem er aber keine massgebende Bedeutung zuerkennt, mich davon abgehalten hätte. Bekanntlich haben nämlich Grote und Tollens,¹ sowie ferner Conrad und Gutzeit² dargethan, dass Kohlenhydrate mit verdünnten Säuren erhitzt Ameisensäure abspalten. Man könnte es daher für möglich halten, dass die von mir, wie von Bergmann aufgefundene Ameisensäure nicht in den Pflanzen enthalten, sondern erst bei deren Destillation mit angesäuertem Wasser entstanden ist. Nur besonders zu diesem Zweck angestellte Versuche konnten Aufschluss geben, ob Kohlenhydrate unter denselben Bedingungen, wie sie bei meiner Verarbeitung des Grases und der Baumblätter eingehalten worden sind und die von denen, die die oben citirten Autoren in ihren Versuchen hergestellt haben, ziemlich verschieden sind, Ameisensäure liefern. Auch musste ermittelt werden, ob aus Kohlenhydraten unter solchen Umständen ausser Ameisensäure auch Essigsäure und vielleicht geringe Mengen höherer Säuren, ferner Methylalkohol entstehen können, ob also die im Destillat von Blättern aufgefundenen flüchtigen Körper sammt und sonders von der Einwirkung angesäuerten Wassers auf Kohlenhydrate herrühren können, oder ob, wenn nicht die Ameisensäure, doch etwa die Essigsäure als normaler Bestandtheil der Blätter angenommen werden darf. Ich werde auf diese erst in späterer Zeit ausgeführten Controlversuche noch zurückkommen, will zunächst aber die experimentellen Daten kurz anführen, die den bereits mitgetheilten Resultaten meiner Versuche zu Grunde liegen.

Nachweis von Methylalkohol und eventuell von Äthylalkohol. Die durch Eintragen von Pottasche aus dem

¹ Jahresb. 1874, S. 604.

² Jahresb. 1885, S. 1745; 1886, S. 1773.

flüchtigsten Destillatsantheil (wie er durch wiederholte Destillation unter Anwendung von Dephlegmatoren zuletzt gewonnen worden war) abgeschiedene alkoholische Schicht wurde zur Verseifung etwa beigemengter Ester mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, wobei aber nur sehr wenig Säure an das Kali trat, dann wieder abgeschieden, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und aus dem Wasserbade destillirt. Dabei ging, wenn Gras oder Baumblätter frisch gepflückt sofort der Destillation unterworfen wurden, die Hauptmenge bei 66—70° über, dagegen bei etwas höherer Temperatur, vornehmlich bei 78°, in dem Falle, wenn die Blätter in der Destillirblase mit dem schwach angesäuerten Wasser durch 12—24 Stunden vor Ausführung der Destillation zusammengestanden hatten. Bei der Destillation hinterblieb noch ein geringer, über 80° siedender Rückstand, der nicht nur aus Wasser mit darin gelöster Pottasche bestand, sondern noch eine ölige, stark riechende Substanz in sehr kleiner Menge enthielt.

Der erhaltene Alkohol wurde durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr in Jodid verwandelt, das ein schweres Öl darstellte. Wenn aus frisch gepflückten, sofort der Destillation unterworfenen Blättern stammend, ging das Jodid fast vollständig bei 42—44° über und erwies sich bei der Jodbestimmung als reines Jodmethyl. Im anderen Falle, wenn die Blätter vor der Destillation etwas mehr oder minder lang mit Wasser zusammengestanden hatten, erhob sich der Siedepunkt des Jodides bis 72° und stellte die bei 70—72° übergehende Fraction die Hauptmenge dar. Um einen Begriff von der Menge des auf die beschriebene Weise erhältlichen Methylalkohols zu geben, will ich erwähnen, dass bei der Verarbeitung von 40 *kg* Kastanienblättern, die frisch gepflückt destillirt wurden, schliesslich aus dem durch wiederholte Destillation eingengten flüchtigsten Destillat mittelst Pottaschenzusatz eine aus wasserhaltigem Methylalkohol bestehende Schicht von circa 7 *cm*³ abgeschieden wurde. Aus 60 *kg* Gras wurden bei sofortiger Destillation in gleicher Weise 10 *cm*³ Methylalkohol erhalten.

Die an den Jodiden vorgenommenen Jodbestimmungen gaben folgende Zahlen:

- 0·4375 *g* bei 43° siedendes Jodid (aus einem nach Trocknen mit geschmolzener Pottasche bei 66—70° übergehenden Alkohol dargestellt, der aus frisch gepflückten Kastanienblättern durch sofortige Destillation gewonnen worden war) lieferten bei Digestion mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat etc. 0·7228 *g* AgJ, enthalten also 89·26% Jod. Die Theorie verlangt für Jodmethyl 89·42%.
- 0·500 *g* einer etwas höher, nämlich bei 44—45° siedenden Fraction, die neben der vorstehenden erhalten wurde, lieferten 0·8255 *g* AgJ, enthalten also 89·2% Jod.
- 0·3589 *g* eines fast vollständig zwischen 42·5° und 44° übergegangenen Jodides (aus einem nach Trocknen mit geschmolzener Pottasche bei 67—71° destillirenden Alkohol dargestellt, der aus frisch gemähem Wiesengras durch sofortige Destillation gewonnen worden war) lieferten 0·5948 *g* AgJ, enthalten daher 89·54% Jod.
- 0 2991 *g* der bei 70—72° aufgefangenen Fraction eines Jodides (aus einem hauptsächlich bei 75—78° übergehenden Alkohol dargestellt, der aus Ulmenblättern aber nicht durch sofortige, sondern erst nach 24 stündigem Zusammenstehen mit schwach saurem Wasser erfolgte Destillation gewonnen worden war) lieferten nach vorhergegangener Zersetzung mittelst Natriumäthylat 0·4508 *g* AgJ, enthalten daher 81·43% Jod. Die Theorie verlangt für Jodäthyl 81·39% Jod.
- 0·4014 *g* derselben Substanz lieferten 0·6048 *g* AgJ, enthalten daher 81·41% Jod.
- 0·323 *g* der niedrigst siedenden, nämlich zwischen 46° und 57° aufgefangenen Fraction desselben Jodids (aus dem wie vorstehend aus den Ulmenblättern erhaltenen Alkohol) lieferten 0·5228 *g* AgJ, enthalten daher 87·45% Jod.
- 0·4799 *g* derselben Substanz wie vorstehend lieferten 0·778 *g* AgJ, entsprechend einem Gehalt von 87·59% Jod.

Aus den beiden letzten Jodbestimmungen folgt, dass der aus den Ulmenblättern nach 24 stündigem Zusammenstehen mit angesäuertem Wasser herausdestillirte Alkohol, wenn er auch zum grösseren Theile aus Äthylalkohol bestand, doch auch Methylalkohol beigemischt enthielt.

- 0 2696 *g* einer bei 71—72° aufgefangenen Jodidfraction (aus einem bei 75—78° destillirenden Alkohol dargestellt, der aus Wiesengras, nachdem dasselbe mit angesäuertem Wasser über Nacht gestanden hatte, durch Destillation gewonnen worden war) lieferten 0·4076 *g* AgJ, entsprechend einem Gehalte von 81·69% Jod. Jodäthyl enthält 81·39% Jod.

Die vorstehend mitgetheilten Daten lassen mit Rücksicht auf den Siedepunkt des Alkohols, wie des daraus dargestellten Jodids, ferner auf den Jodgehalt des letzteren keinen Zweifel, dass der Alkohol, der bei sofortiger Destillation aus frischem

Wiesengras oder Baumblättern erhalten wird, Methylalkohol ist, dass er hingegen, wenn die Destillation erst nach etwas längerem Zusammenstehen der frischen Baumblätter oder des Grases mit saurem Wasser vorgenommen wird, vorwiegend aus Äthylalkohol, dem Methylalkohol beigemischt ist, besteht.

Obgleich die Versuche nur mit Wiesengras, Ulmen- und Kastanienblättern vorgenommen worden sind, ist es doch sehr wahrscheinlich, dass sie allgemeine Geltung auch für andere grüne Blätter haben.

Formaldehyd und Acetaldehyd konnten in den flüchtigsten Destillatsfractionen, die den Alkohol enthielten, nicht aufgefunden werden, obgleich darauf geprüft wurde.

Ob der Äthylalkohol, der sich beim Zusammenstehen von Blättern mit Wasser bildet, einem Gährungsprocess im gewöhnlichen Sinne des Wortes, d. h. unter Mitwirkung von Hefepilzen, seine Entstehung verdankt, oder ob er, was wohl wahrscheinlicher ist, durch intramoleculare Athmung entsteht, wobei, wie Pasteur,¹ Lechartier und Bellamy² und Andere gezeigt haben, aus lebenden Pflanzentheilen Alkohol und Kohlensäure ohne Hefepilz erzeugt werden, ist hier nicht näher untersucht worden.

Prüfung der aus Gras oder Baumblättern erhaltenen Destillate auf flüchtige Säuren. Wie oben erwähnt, wurden die nur äusserst schwach sauer reagirenden Destillate durch Abdampfen mit etwas Natriumbicarbonat oder mit reinem Kaliumcarbonat als Alkalisalz gewonnen. Dies wurde gelöst, filtrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, darauf die darin enthaltenen flüchtigen Säuren durch successiven Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure fractionsweise in Freiheit gesetzt und jedesmal mittelst eingeleiteten Wasserdampfes abdestillirt. Nach meinen früheren Erfahrungen,³ sowie nach den Versuchen Wechsler's⁴ geht in solchem Falle (wenigstens wenn es sich um Säuren der Fettreihe handelt) die höchste Säure mit dem ersten Destillat über, während in den der Reihe nach folgenden

¹ Compt. rend., 75, p. 788 und p. 1054.

² Compt. rend., 75, p. 1203.

³ S. z. B. Monatshefte für Chemie, 1883, S. 50, S. 62, 63.

⁴ Monatshefte für Chemie, 1893, S. 462.

Destillaten immer niedrigere Säuren übergehen, bis endlich in dem letzten Destillat die niedrigste der vorhandenen Säuren entweder allein oder noch von mehr oder minder der nächst höheren Säure begleitet erhalten wird. Sehr scharf ist diese Trennung freilich nicht, doch kann sie durch wiederholte Anwendung derselben Methode, z. B. theilweises Absättigen der einzelnen Fractionen und Abdestilliren der ungesättigt gebliebenen Säure, vervollständigt werden. Im vorliegenden Falle, da die niedrigste Säure Ameisensäure war, bot sich zur Reindarstellung der nächst niedrigen in den Destillaten enthaltenen Säure ein einfaches Mittel in der Überführung derselben in Silbersalz durch Kochen mit Silberoxyd dar, wodurch die begleitende Ameisensäure zerstört wird.

Von den sehr zahlreichen mit den Destillaten von Gras oder von Baumblättern vorgenommenen quantitativen Untersuchungen, die vollständig übereinstimmende Ergebnisse lieferten, mögen einige hier angeführt werden:

7 kg Wiesengras, sofort nach dem Mähen der Destillation mit angesäuertem Wasser durch Einleiten von schwach gespanntem Wasserdampf unterworfen, lieferten ein sehr schwach saures Destillat, das zunächst in Alkalisalz, später in Baryumsalz übergeführt wurde. Erhalten 0·591 g im Toluolbad getrocknetes Baryumsalz. Dasselbe zeigte alle Reactionen der Ameisensäure. Es wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht, dann abdestillirt und das Destillat durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalz verwandelt. 0·2371 g im Vacuum getrocknetes Silbersalz hinterliess beim Glühen 0·1531 g Silber, enthält daher 64·57% Silber. Essigsäures Silber enthält 64·65% Silber.

Das aus den obigen 7 kg Gras nach Abstellung des Dampfes durch Erhitzen mit Gasflammen erhaltene zweite Destillat lieferte in gleicher Weise behandelt 0·6494 g im Toluolbad getrocknetes Baryumsalz, das die Reactionen der Ameisensäure zeigte. Es wurde wie oben in Silbersalz übergeführt. 0·2961 g Silbersalz gab beim Glühen 0·1911 g, d. i. 64·54% Silber.

Ein in derselben Weise durchgeführter Versuch, der sich nur dadurch von dem angeführten unterschied, dass das Gras

vor der Destillation über Nacht mit dem sauren Wasser zusammenstand, lieferte im Wesentlichen ganz übereinstimmende Ergebnisse, die ich daher nicht nöthig halte anzuführen.

Um festzustellen, ob ausser Ameisensäure und Essigsäure vielleicht noch andere Säuren hier auftreten, war es wünschenswerth, mit grösseren Mengen Material zu arbeiten.

93 kg etwas feuchtes Wiesengras wurden successive in sechs Partien der Destillation unterworfen in der Weise, dass das frisch gemähte Gras immer sofort mit saurem Wasser erst zur Alkoholgewinnung mit Dephlegmatoren, dann zur Gewinnung der flüchtigen Säuren weiter destillirt wurde. Die zunächst als Alkalisalz gewonnenen flüchtigen Säuren wurden aus dem Salz durch successiven Schwefelsäurezusatz mittelst Dampf in vier Fractionen herausdestillirt und jede derselben durch theilweise Sättigung und Abdestilliren der noch ungesättigten Säure wieder in mehrere kleinere Fractionen gespalten. Die aus der ersten Fraction erhaltene erste Fraction, die also die höchste und zugleich schwächste Säure enthielt, wurde in Calciumsalz übergeführt. 0·3045 g des im Toluolbad getrockneten krystallinischen Salzes lieferten nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2402 g CaSO_4 , enthielten daher 23·19% Calcium. Die Theorie verlangt für essigsäures Calcium 25·32%, für propionsäures Calcium 21·51% Ca. Ein directer Beweis, dass die höhere Säure Propionsäure ist, liegt hier nicht vor, doch spricht der Umstand dafür, dass ein Geruch nach Buttersäure oder anderen höheren Fettsäuren weder in diesem, noch in irgend einem anderen Falle bei der Untersuchung analog erhaltener Salze wahrgenommen wurde. Immerhin ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass eine höhere Säure, die nicht der Fettsäurereihe angehört und nicht Propionsäure ist, vorliege.

Aus einer der mittleren Säurefractionen wurde Silber-salz durch Kochen mit Silberoxyd dargestellt. 0·4309 g im Vacuum getrocknetes Salz hinterliess beim Glühen 0·2784 g, d. i. 64·61% Silber. Theorie für essigsäures Silber 64·65%.

Aus der ganz letzten Säurefraction, die also die niederste und stärkste Säure enthalten sollte, wurde Calciumsalz dargestellt, das mit Thierkohle entfärbt wurde. 0·202 g des im

Toluolbad getrockneten Salzes lieferten bei einer nach Scala unter den früher von mir¹ festgestellten Bedingungen ausgeführten Ameisensäurebestimmung 1·2181 g Calomel, woraus sich ein Gehalt von 0·16792 g ameisensaures Calcium, d. i. von 83·13% berechnet. Nimmt man an, dass die auf 100 fehlenden 16·87% Calciumsalz Acetat sind, so würde sich der gesammte Calciumgehalt des analysirten Salzes auf 29·85% Ca berechnen. Die Rechnung wird durch das Experiment bestätigt, denn 0·2303 g des obigen Calciumsalzes gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2326 g CaSO₄, enthalten sonach 29·7% Ca.

Von einigen anderen mit Wiesengras durchgeführten Operationen, bei welchen übrigens das Gras nicht sofort, sondern erst nach 12—20stündigem Zusammenstehen mit saurem Wasser abdestillirt wurde, mögen noch folgende analytische Resultate als Bestätigung für die vorstehenden angeführt werden.

Die aus 72 kg Gras zuerst durch Dampfdestillation, dann durch Destillation über freiem Feuer gewonnenen Destillate wurden mit reinem kohlsaurem Kalium abgedampft und nach Neutralisation die in dem Alkalisalz enthaltenen flüchtigen Säuren durch successiven Schwefelsäurezusatz mittelst Dampf in neun Fractionen herausdestillirt. Die erste Fraction wurde als Baryumsalz analysirt. 0·5866 g des im Toluolbade getrockneten gelblichen Salzes gaben bei Fällung mit Schwefelsäure 0·5056 g BaSO₄, enthielten daher 50·7% Ba. Theorie für essigsaures Baryum 53·76% Ba, für propionsaures Baryum 48·44% Ba. Das analysirte Salz enthielt, wie die qualitative Prüfung zeigte, auch noch Spuren von Ameisensäure (oder einer ähnlich reducirend wirkenden Säure).

Die folgenden Fractionen, mit Ausnahme der letzten, die viel Ameisensäure enthielt, bestanden vorwiegend aus Essigsäure. In der dritten Fraction, die als trockenes Baryumsalz 1·421 g wog, konnte noch etwas höhere Säure (präsumptive Propionsäure) nachgewiesen werden, indem nach vorausgegangener Entfärbung mit Thierkohle und geringem Zusatz

¹ Monatshefte für Chemie, 1893, S. 750—754.

von Schwefelsäure ein kleiner Theil der darin enthaltenen Säure herausdestillirt wurde (Fraction III*a*). Aus dem rückständigen Salz wurde die darin enthaltene flüchtige Säure freigemacht und gleichfalls herausdestillirt (Fraction III*b*). Beide Fractionen wurden in Silbersalz übergeführt.

Fraction III*a*. 0·2632 *g* des im Vacuum getrockneten, aus kleinen Warzen bestehenden Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·1634 *g*, d. i. 62·08% Ag (essigsäures Silber 64·65%, propionsäures Silber 59·65% Ag).

Fraction III*b*. 0·3045 *g* des im Vacuum getrockneten, aus prismatischen Krystallen bestehenden Silbersalzes hinterliessen 0·195 *g*, d. i. 64·33% Ag.

Die fünfte Fraction, die als Baryumsalz 1·25 *g* wog, bestand fast nur aus Essigsäure, wie sich insbesondere aus der Übereinstimmung ergibt, dass sowohl der Baryumgehalt, als, nach Überführung eines Theiles des Baryumsalzes in Silbersalz, der Silbergehalt essigsäuren Salzen entsprechen.

Das Baryumsalz wurde durch Thierkohle entfärbt. 0·4167 *g* des im Toluolbade getrockneten krystallinischen Baryumsalzes gaben 0·3802 *g* BaSO₄, enthalten daher 53·67% Ba (essigsäures Baryum 53·76% Ba). Aus einem Theile des Baryumsalzes wurde die Säure freigemacht und durch Kochen mit Silbercarbonat in Silbersalz verwandelt. 0·5628 *g* dieses Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·3628 *g*, d. i. 64·46% Ag. Die Übereinstimmung zwischen Baryum- und Silbergehalt liefert zugleich den Beweis, dass die Essigsäure nicht erst durch Kochen mit Silberoxyd (etwa durch oxydirende Wirkung desselben auf eine höhere Säure) entstanden sein kann.

Bei einer anderen Grasdestillation (mit 75 *kg* Gras) wurde das aus den Destillaten dargestellte Alkalisalz verwendet, um die darin enthaltene Säure zunächst in drei Fractionen herauszudestilliren. Die erste Fraction wurde durch Neutralisation und successives Freimachen und Herausdestilliren der Säure in fünf kleinere Fractionen gespalten, die durch Kochen mit Silbercarbonat in Salze verwandelt wurden.

Fraction I*a*. 0·4422 *g* des im Vacuum getrockneten Silbersalzes gaben bei der Elementaranalyse 0·2827 *g* CO₂, 0·0851 *g* H₂O und 0·2729 *g* Ag.

Diese Zahlen entsprechen, wie folgende Vergleichung zeigt, einem Gemenge von 58·8% propionsaurem mit 41·2% essigsauerm Silber:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	17·44	17·62
Wasserstoff . . .	2·14	2·37
Silber	61·71	61·71

Fraction *Ib.* 0·416 *g* Silbersalz gaben bei der Elementaranalyse 0·2205 *g* CO₂ und 0·2672 *g* Ag (die Wasserstoffbestimmung ging verloren).

Diese Zahlen stimmen bereits sehr annähernd auf essigsaures Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Ag C ₃ H ₃ O ₂
Kohlenstoff	14·46	14·38
Silber	64·23	64·65

Fraction *Ic.* 0·3717 *g* Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0·2388 *g*, d. i. 64·24% Ag.

Fraction *Ie.* 0·3559 *g* Silbersalz hinterliessen 0·2286 *g*, d. i. 64·23% Ag.

Man sieht aus Vorstehendem, dass selbst die *I.* Fraction zum grössten Theile aus Essigsäure bestand und dass nur in dem erst herausdestillirten Fünftel dieser Fraction ein erheblicher Gehalt an höherer Säure (wahrscheinlich Propionsäure) aufgefunden werden konnte. Daraus lässt sich schon schliessen, dass die folgende *II.* Hauptfraction nur aus Essigsäure, begleitet von etwas Ameisensäure, bestehen kann, aber von Propionsäure frei sein muss. In der That, als die *II.* Fraction durch längeres Kochen mit Silberoxyd (behufs Zerstörung von Ameisensäure) in Silbersalz übergeführt und dann in fünf aufeinanderfolgenden Fractionen *a, b, c, d, e* zur Krystallisation gebracht wurde, stimmten alle fünf Fractionen auf Essigsäure.

Fraction IIa. 0·3662 g Silbersalz lieferten 0·2363 g, d. i. 64·53% Ag.

Fraction IIb. 0·1796 g Silbersalz lieferten 0·1144 g, d. i. 64·67% Ag.

Fraction IIc. 0·2829 g Silbersalz, der Elementaranalyse unterworfen, gaben 0·1475 g CO₂, 0·0477 g H₂O und 0·184 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für AgC ₃ H ₃ O ₂
Kohlenstoff.	14·22	14·38
Wasserstoff	1·87	1·80
Silber	65·04	64·65

Fraction IIe. 0·228 g Silbersalz lieferten 0·1468 g, d. i. 64·39% Ag.

Endlich die letzte Säurefraction III bestand, wie eine in schon früher beschriebener Weise durchgeführte Untersuchung (Baryum- und Ameisensäurebestimmung im Baryumsalz) zeigte, wesentlich aus Ameisensäure und Essigsäure.¹

¹ Ich muss bei dieser Gelegenheit einer sehr auffälligen und nicht völlig aufgeklärten Beobachtung Erwähnung thun, die ich an den letzten (ameisensäurereichsten) Säurefractionen, mochten sie von Gras oder von Baumblättern herkommen, so oft angestellt habe, dass jeder beirrende Zufall ausgeschlossen ist. Wenn man nämlich an den im Toluolbad getrockneten Baryumsalzen dieser Fractionen die Baryumbestimmung ausführt und daraus den Gehalt an Ameisensäure und Essigsäure berechnet, so findet man in den meisten Fällen erheblich weniger Ameisensäure, als sich aus der mit den nöthigen Vorsichten (Monatshefte für Chemie, 1893, S. 750) nach Scala ausgeführten Ameisensäurebestimmung ergibt. Ich kann mir diesen Mangel an Übereinstimmung nur durch die Vermuthung erklären, dass in den Fractionen, von denen hier die Rede ist, ausser Ameisensäure und Essigsäure meist noch eine dritte, und zwar höhere Säure in kleiner Menge enthalten ist; ja es ist möglich, dass diese höhere Säure auch, wie die Ameisensäure, Mercurichlorid zu Mercurochlorid zu reduciren vermag. Ob diese Säure mit einer der Eingangs erwähnten höheren Säuren, der krystallinisch erstarrenden oder der farblosen Säure, die gelbe Salze liefert und deren Anwesenheit (in sehr kleiner Menge) in allen Fractionen gelegentlich zu beobachten war, identisch ist, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Die krystallinisch erstarrende, schwerlösliche Säure ist übrigens am leichtesten beim Herausdestilliren der ersten Säurefraction (nachdem man das Rohdestillat aus den Blättern als Alkalisalz eingedampft und dann nur mit sehr

Die mit Baumblättern (Kastanien, Ahorn, Schwarzpappel, Linden) durchgeführten Destillationen führten zu demselben Ergebnisse wie die mit Gras, daher ich die Mittheilung weiterer Analysenresultate für überflüssig halte.

Controlversuche zur Prüfung, ob Methylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure durch Einwirkung angesäuerten Wassers auf Kohlenhydrate entstehen können. 200 g Rohrzucker mit 1940 g Wasser und 12 g Schwefelsäure wurden am Rückflusskühler durch 5 Stunden gekocht. Langsam trat Gelbfärbung, allmählig Bräunung, endlich Ausscheidung einer braunen flockigen Substanz (Huminkörper) ein. Gasentwicklung war keine wahrzunehmen. Der Kolbeninhalt wurde nun mit Anwendung eines Lebel-Henninger'schen Dephlegmators zur Hälfte abdestillirt, vom Destillat wieder die Hälfte abdestillirt u. s. f., endlich in das letzte kleine Destillat, das die flüchtigsten Producte enthalten musste, geschmolzene Pottasche eingetragen. Da keine Schichtabscheidung dadurch erfolgte, so kann auf Abwesenheit von Methyl-, wie von Äthylalkohol geschlossen werden.

In zwei weiteren ähnlichen Versuchen wurde Zucker statt mit 0.6procentiger mit 5- und mit 10procentiger Schwefelsäure behandelt, wobei viel rascher Bräunung eintrat und daher auch vor der Destillation minder lang am Rückflusskühler erhitzt wurde. Die Resultate der Destillation waren ähnlich. Es wurde weder Methyl-, noch Äthylalkohol erhalten. In allen drei Versuchen wurden beim Ausdestilliren auf ein kleines Volum sehr geringe Mengen einer gelben, entweder öligen oder festen Abscheidung beobachtet, die in überschüssigem Wasser löslich war, in Berührung mit Pottasche braun wurde und verharzte. Auch gaben die Destillate die Jodoformreaction. Das Öl mochte wohl Furfurol enthalten.

Ich zweifle nicht, dass bei den früher beschriebenen Destillationen von Gras oder Baumblättern mit angesäuertem Wasser derselbe Körper in die Destillate übergegangen ist und

wenig Säure angesäuert hat) zu beobachten, wobei sie zusammen mit Wasser und den darin gelösten Fettsäuren besonders am Beginne der Destillation übergeht.

die Reingewinnung der flüchtigen Säuren, wie ihrer Salze erschwert hat.

Zur Prüfung, ob und was für flüchtige Säuren durch Einwirkung von angesäuertem Wasser auf Kohlenhydrate unter denselben Bedingungen entstehen, wie sie bei der Einwirkung auf Blätter eingehalten worden sind, wurden zerschnittenes Filtrirpapier, Stärke oder Rohrzucker in Mengen von je 100 oder je 1000 *g* mit 10—15 *l* Wasser und 63 *g* Schwefelsäure in die Destillirblase gebracht und der Destillation mit eingeleitetem Wasserdampf, später mittelst freiem Feuer (durch unter den Kessel gesetzte Gasflammen), unterworfen, und zwar wurden, geradeso wie es bei den Blättern geschehen war, 40—50 *l* Destillat mit Dampf, dann circa 20 *l* Destillat mittelst freiem Feuer gewonnen. Bei letzterer Operation wurde darauf gesehen, dass nicht nur nicht bis zur Trockne abdestillirt wurde, sondern mindestens noch 2 *l*, meist 3—5 *l* in der Destillirblase zurückblieben. Man hätte hier wie bei den Blättern durch eine länger fortgesetzte Destillation noch mehr flüchtige Säure erhalten können, daher, wenn von Ausbeute die Rede ist, dies nur eine relative, für die eingehaltenen Versuchsbedingungen giltige Bedeutung hat. Die mittelst Dampf und die darauf folgenden mittelst freiem Feuer erhaltenen, nur ganz schwach sauer reagirenden Destillate wurden gesondert mit Natriumbicarbonat abgedampft und aus den Natriumsalzen die flüchtigen Säuren durch Schwefelsäure freigemacht und mit Wasserdampf herausdestillirt, dann durch kohlen-saures Baryum zunächst in Baryumsalze übergeführt. Die Quantität der so erhaltenen Baryumsalze war stets sehr gering, und zwar lieferte Papier die geringste, Zucker die relativ grösste Ausbeute an flüchtigen Säuren:

	Aus 1 <i>kg</i>		
	Papier	Stärke	Zucker
Baryumsalz aus dem mit Dampf erhaltenen Destillat	0·081 <i>g</i>	0·324 <i>g</i>	0·663 <i>g</i>
Baryumsalz aus dem mit Gasflammen erhaltenen Destillat . . .	0·538 <i>g</i>	0·944 <i>g</i>	2·18 <i>g</i>

In den so gewonnenen Baryumsalzen war es leicht, Ameisensäure qualitativ nachzuweisen, doch bestanden sie

nicht aus reinem ameisensauren Baryum. Vielmehr zeigten die Baryumbestimmungen, dass entweder eine schwer flüchtige organische Substanz oder das Salz irgend einer bedeutend höheren Säure, vielleicht auch beides, beigemischt war. Mit Hilfe der bei Verarbeitung der Blätterdestillate benützten Fractionir-methode oder auch durch Überführung der Säuren in Kaliumsalze, Trennung dieser letzteren in mehrere Fractionen durch successives Ausziehen mit kleinen Mengen Alkohol und schliesslich neuerliche Überführung in Baryumsalze gelang es, Baryum-salzfractionen zu erhalten, deren Baryumgehalt von $33\cdot28\%$ bis $58\cdot63\%$ anstieg. Ein so hoher Baryumgehalt wie 58% lässt, da auch die qualitativen Reactionen damit in Übereinstimmung standen, keinen Zweifel, dass hier Ameisensäure (ameisensaures Baryum enthält $60\cdot39\%$ Ba) vorliegt, und zwar ist sie in den hier untersuchten Destillaten in sehr vorwiegender Menge im Vergleich zu der höheren Säure enthalten. Sehr bemerkenswerth ist, dass wenn man aus den Baryum-salzen die Säure freimacht, mit Wasserdampf vollständig abdestillirt, neuerdings in Salz überführt, das Salz trocknet und abermals daraus die Säure herausdestillirt, um sie wieder in Salz zu verwandeln, das zuletzt erhaltene Salz sich reinem Baryumformiat schon viel mehr nähert, als das ursprüngliche Salz. Daraus folgt, dass die begleitende höhere Säure (oder neutrale Substanz) sehr zersetzlicher Natur ist und durch wiederholtes Destilliren (wobei immer etwas organische Substanz im Destillationsrückstande bleibt, auch wenn die Destillation bis zu gänzlichem Verschwinden der sauren Reaction im Destillate fortgesetzt wird), sowie durch Eindampfen und Trocknen des Baryumsalzes, wobei etwas Bräunung eintritt, mehr und mehr verschwindet, so dass schliesslich nur mehr Ameisensäure übrig bleibt.

An der Zersetzlichkeit der neben Ameisensäure auftretenden präsumirten höheren Säure scheiterte auch der Versuch, sie als Silbersalz zu gewinnen und von Ameisensäure zu trennen. Wenn man nämlich aus den Baryumsalzen die Säure freimacht und mit Silberoxyd im Wasserbade digerirt, was behufs sicherer Zerstörung der Ameisensäure in verschiedenen Versuchen durch 10, 20, selbst durch 50 Stunden fortgesetzt

wurde, so gelingt es wohl, eine farblose Silbersalzlösung als Filtrat zu erhalten. Wenn man dieselbe aber im Vacuum abdunstet, so hinterbleibt statt eines krystallinischen Salzes ein grauer, firnisartiger Rückstand. Zieht man diesen mit heissem Wasser aus, so bleibt etwas metallisches Silber zurück und durch Verdunsten des Filtrates im Vacuum wird ein ähnlicher grauer Rückstand erhalten, der sich genau wie der frühere verhält. Durch mehrmalige Wiederholung des Verfahrens und neuerliches Kochen der Silbersalzlösung (um die Reduction ganz zu Ende zu führen) ist es mir manchmal gelungen, eine sehr kleine Menge eines Silbersalzes schliesslich zu erhalten, das zwar durchaus nicht wie essigsäures Silber aussah, aber insofern es mehr oder minder genau den Silbergehalt des Acetates zeigte, wahrscheinlich doch essigsäures Silber war. Ich glaube, dass die Essigsäure hier nur secundär, nämlich als Oxydationsproduct einer höher zusammengesetzten, leicht zersetzlichen Substanz, und zwar in sehr kleiner Menge entstanden ist und keineswegs neben Ameisensäure in dem ursprünglichen, aus den Kohlenhydraten erhaltenen Destillat sich befunden hat. Dies ergibt sich namentlich aus den Baryumgehalten der Salze, von denen bei vorstehender Operation ausgegangen worden war.

Auffallend ist aber die Beobachtung, dass eine Silbersalzlösung, die in Gegenwart von überschüssigem Silberoxyd tagelang gekocht worden ist, dann beim Abdunsten im Vacuum (im Dunkel) neuerlicher Zersetzung unterliegt.

Noch will ich in Bezug auf die aus den Kohlenhydraten neben Ameisensäure erhaltene zersetzliche Substanz (höhere Säure?) bemerken, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur fest, in Äther löslich, in Wasser etwas schwer löslich ist und dass sie, wofern sie überhaupt eine Säure ist, ein hohes Moleculargewicht besitzen muss. Ich zweifle nicht, dass sie mit der festen schwerlöslichen Säure identisch ist, die ich (auch wieder nur in sehr kleiner Menge) in dem aus Gras oder Baumblättern erhaltenen Destillat angetroffen und dort erwähnt habe.

Ich habe endlich noch eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung sehr verdünnter Weinsäure (statt Schwefelsäure) auf Rohrzucker ausgeführt, um zu prüfen, ob auch in

diesem Falle Ameisensäure sich bildet. Es schien mir dies deshalb von Interesse, weil Bergmann in den früher citirten Untersuchungen die zerschnittenen Pflanzen erst mit Sodalösung kochend ausgezogen und den abgedampften Auszug dann meist mit Weinsäure angesäuert und der Destillation unterworfen hat.

200 g Rohrzucker wurden mit 1600 g Wasser und 16 g Weinsäure einer lang dauernden Destillation mit Hilfe von eingeleitetem Wasserdampf unterworfen, wobei durch eine unter den Kolben gestellte Flamme dafür gesorgt wurde, dass ungefähr ebensoviel Dampf abdestillirte, als zuströmte, daher das Volum des Kolbeninhaltes unverändert blieb. Das Destillat reagirte in der ersten Zeit kaum merklich sauer, später etwas stärker. Die successive erhaltenen Destillate wurden durch Schütteln mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und zur Trockne gedampft, wobei ziemlich schmutziggelb gefärbte Rückstände erhalten wurden. Auch die durch Ausziehen mit heissem Wasser daraus erhaltenen Baryumsalze waren stark gefärbt und konnten nur durch wiederholte Behandlung mit Lederkohle entfärbt werden. Auch die vollständig entfärbte Lösung lieferte beim Abdampfen und namentlich beim Trocknen des Rückstandes im Toluolbade ein neuerlich etwas gebräuntes Salz. Die so erhaltenen Baryumsalze enthielten circa 49·5% Baryum, was also von ameisensaurem Baryum (60·39% Ba) erheblich abweicht. Wenn man aber aus diesen Salzen die Säure wieder freimacht und mit Wasserdampf herausdestillirt (wobei man immer anfangs ein von Spuren suspendirter fester Substanz trübes Destillat wahrnimmt), wieder in Baryumsalz überführt, das Salz trocknet, dann neuerdings die Säure freimacht und herausdestillirt und zum drittenmal in Baryumsalz überführt, so erhält man fast reines ameisensaures Baryum.

0·4513 g eines derartigen im Toluolbad getrockneten Baryumsalzes gaben 0·4557 g BaSO_4 , enthalten daher 59·39% Ba. Das Salz zeigte auch alle qualitativen Reactionen der Ameisensäure.

Diese Beobachtung, die mit einer schon früher gelegentlich der Einwirkung mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers auf Kohlenhydrate gemachten übereinstimmt, zeigt, dass auch

im Falle der Weinsäure neben Ameisensäure eine sehr leicht zersetzliche Substanz in das Destillat übergeht, die durch die angeführten Operationen nach und nach zersetzt wird, indem sie ihre Flüchtigkeit einbüsst. Auch zeigt dieselbe Beobachtung, dass unter den Begleitern der Ameisensäure sich Essigsäure nicht befinden kann, denn diese könnte unter den angegebenen Umständen nicht zersetzt werden und nicht verschwinden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Einwirkung in viel Wasser gelöster Schwefelsäure und Weinsäure auf Zucker scheint demnach nicht zu bestehen, wenn auch erstere etwas schneller wirken dürfte.

Überblickt man die im Vorstehenden dargelegten Resultate, wie sie bei der Destillation einerseits von Blättern, anderseits von Kohlenhydraten mit angesäuertem Wasser erhalten worden sind, so darf als feststehend betrachtet werden, dass im einen, wie im anderen Falle die Destillate Ameisensäure und (in noch kleinerer Menge) eine leicht zersetzliche, in Wasser etwas schwer lösliche Substanz enthalten, die eine leicht oxydable höhere Säure ist oder beigemengt enthält. Daran knüpft sich mit grosser Wahrscheinlichkeit der weitere Schluss, dass sowohl Ameisensäure, als die schwer lösliche, höher zusammengesetzte Substanz nicht als solche im Wiesengras oder Baumblättern enthalten sind, sondern erst aus den darin enthaltenen Kohlenhydraten unter dem Einflusse des angesäuerten Wassers bei der Destillation entstehen. Freilich ist die Möglichkeit nicht absolut ausgeschlossen, dass neben der so entstehenden Ameisensäure auch solche Ameisensäure in das Destillat übergehe, die eventuell in den Blättern schon vor der Destillation enthalten wäre, aber eine solche Annahme ist derzeit nicht genügend gestützt und in Anbetracht der äusserst geringen Menge Ameisensäure, die überhaupt erhalten wird, wenig wahrscheinlich.

Anders verhält es sich mit der Essigsäure. Diese Säure ist unter den flüchtigen Säuren, die durch Destillation mit angesäuertem Wasser aus Wiesengras oder Baumblättern

erhalten werden, in relativ bei weitem grösster Menge vorhanden. Dagegen scheint sie unter den in gleicher Weise aus Kohlenhydraten erhaltenen Destillationsproducten vollständig zu fehlen. Zwar ist oben erwähnt worden, dass beim langen Kochen der in diesen Destillaten enthaltenen flüchtigen Säuren mit Silberoxyd, Abdampfen und Wiederauflösen des Silber-salzes etc. in einigen Versuchen minimale Mengen eines Salzes erhalten worden sind, das den Silbergehalt von essigsäurem Silber zeigte; aber die Essigsäure ist hier wahrscheinlich secundär aus einer höheren Säure entstanden, und selbst, wenn man das nicht gelten lassen, sondern annehmen wollte, dass, nach Zerstörung der höheren Säure, bereits früher vorhandene Essigsäure zum Vorschein gekommen sei, so könnte doch Essigsäure höchstens in minimaler Menge hier vorhanden sein.

Ob neben Essigsäure auch sehr viel kleinere Mengen von Propionsäure in den aus Gras und Baumblättern erhaltenen Destillaten enthalten sind, wofür einige angeführte Analysen sprechen, wage ich vorläufig nicht zu entscheiden.

Stellt man die bei Untersuchung der flüchtigen Säuren erhaltenen Resultate, wie sie bei der Destillation von Blättern und andererseits bei der von Kohlenhydraten mit angesäuertem Wasser erhalten worden sind, einander gegenüber, so ergibt sich gewissermassen durch Differenz, dass nur für die Essigsäure ausreichender Grund vorhanden ist, ihr Vorkommen in den Blättern anzunehmen. Ebenso kann das Vorkommen von Methylalkohol oder Methylestern in Wiesengras, wie Baumblättern als erwiesen gelten.

Bei vielen der in vorstehender Abhandlung beschriebenen Versuchen habe ich mich der freundlichen Beihilfe des Herrn Dr. J. Kreidl, bei einigen der des Herrn Dr. L. Köhn zu erfreuen gehabt und spreche ich beiden meinen besten Dank dafür aus.