

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 28.

12. Juli 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz**, Marktäpfchen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breitweg 184. I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

- A. Wohl: Die neueren Ansichten über den chemischen Verlauf der Gärung 1169.
E. Wedekind: Fortschritte in der organischen Chemie im Jahre 1906 (Fortsetzung) 1177.
H. Leiser: Neuerungen in Laboratoriumsapparaten 1185.
G. Plath: Über ein neues vereinfachtes automatisches Montejus 1186.

Referate:

- Explosivstoffe, Zündstoffe 1190; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 1196.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Hanfhandel der Philippinen im Jahre 1905 1205; — Stahlproduktion in den Vereinigten Staaten; — Chile; — Die Zuckerindustrie in Formosa (Japan); — China: Einfuhr von Anilinfarben und künstlichem Indigo 1206; — Einfuhrhandel der südafrikanischen Staaten; — Ägyptische Zuckerindustrie; — Ausbeutung von Asbestlagerstätten in Sibirien; — London; — Petersburg; — Griechenland: Einfuhr und Verkauf von Chinin; — Madrid; — Frankreich: Zuckerkonvention 1207; — Wien; — Prag; — Düsseldorf; — Krefeld; — Saarbrücken 1208; — Handelsnotizen 1209; — Dividenden 1211; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen; Deutsche Gersten- und Hopfenausstellung; — 14. intern. Kongreß für Hygiene und Demographie; — Society of Chemical Industry: Englisches Patentgesetz 1211; — American Institute of Mining Engineers 1212; — Personal- und Hochschulnachrichten 1212; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen; Patentlisten 1213.

Die neueren Ansichten über den chemischen Verlauf der Gärung.

Von Prof. Dr. WOHL, Danzig.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 23. Mai 1907 zu Danzig.)

(Eingeg. d. 7.6. 1907.)

Indem ich die neueren Ansichten über den chemischen Verlauf der Gärung darlege, werde ich hauptsächlich vom Wasser als Bestandteil organischer Verbindungen zu sprechen haben, von den Folgen, die der Ein- und Austritt dieses Bestandteiles herbeiführt, und den Umständen, durch welche Vorgänge dieser Art bedingt werden.

Der Altmeister unserer Wissenschaft, Adolph von Baeyer¹⁾, hat vor bald 40 Jahren zuerst dem Gedanken Ausdruck gegeben, daß neben Oxydation und Reduktion die Wasserabspaltung aus organischen Verbindungen eine biologisch überaus wichtige Reaktion darstellt, und hat schon damals, als das für den Chemiker naheliegendste Beispiel die Ähnlichkeit der Gärung, die aus Zucker Alkohol und Kohlensäure erzeugt, mit einer Reihe einfacher chemischer Reaktionen hervorgehoben, die unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel bei hohen Temperaturen verlaufen. Diese Auffassung von dem chemischen Verlauf der Gärung hat lange Zeit hindurch keine befriedende Wirkung ausgeübt, die

zu weiteren Arbeiten angeregt hätte, weniger wohl, weil die Frage erschöpfend geklärt erschien, als weil die Zeit der nächsten Jahrzehnte der Erörterung solcher Gedanken wenig günstig war. Das wollen wir mit ein paar Worten näher beleuchten.

Baeyers Ausführungen war ausdrücklich die Auffassung Liebigs zugrunde gelegt, daß die Hefe dem gärenden Zucker nur einen Anstoß ertheile, der der Wirkung der Wärme und der Wasser entziehenden Mittel vergleichbar sei. Diese Auffassung aber wurde bald mehr und mehr zurückgedrängt durch die auf Pasteurs Forschungen ruhende Ansicht, daß der Gärungsvorgang und das pflanzliche Leben der Hefe unmittelbar miteinander verknüpft seien. Vom letzteren Standpunkt aber, besonders in seiner ursprünglichen Schärfe aufgefaßt, erschien ein Versuch, den Gärungsvorgang in eine einfache chemische Gleichung zu fassen, von vornherein wenig aussichtsvoll.

Der Widerstreit der Meinungen, der sich an Liebigs und Pasteurs Gärungstheorie knüpfte, berührte weit über die vorliegende Frage hinaus das ganze Gebiet der Lebensvorgänge. In jeder Zelle des Pflanzen- und Tierkörpers beobachten wir chemische Reaktionen, die außerhalb der Zelle bei gleicher Temperatur nicht eintreten. Allerdings war es lange bekannt, daß einzelne solche besonderen Wirkungen, z. B. die hydrolytische Spaltung der Stärke, an die Gegenwart bestimmter Substanzen, Enzyme, geknüpft war, die sich aus den pflanzlichen oder tierischen Stoffen durch einfaches Lösen

¹⁾ Berl. Berichte 3, 74 (1870).

mit Wasser herausziehen und durch passende Reinigungsmethoden zu Präparaten von hoher Wirkksamkeit konzentrieren ließen. Eines der bestbekannten, so darstellbaren Enzyme ist die Diastase des Malzkeimes, die die Stärke verflüssigt und in Zucker verwandelt. Aber eine solche Isolierung der wirksamen Substanz war nur in einzelnen ziemlich einfachen Fällen erreichbar, in denen es sich um hydrolytische Spaltungen handelte, die auch durch rein chemische Katalysatoren herbeigeführt werden konnten.

Bis vor kurzem unterschied man demgemäß scharf und prinzipiell solehe Wirkungen, wie sie z. B. die Diastase hervorbringt, bei denen das wirkende Enzym sich in Wasser löst, von anderen Lebensäußerungen der Organismen, z. B. der Gärung, bei denen es nicht gelang, ein wirkendes Enzym in Lösung zu gewinnen. Wird die Hefe, die Zucker vergärt, mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln ausgelaugt und die Flüssigkeit durch Filtrieren vom Unlöslichen getrennt, so hat die Lösung nicht die Fähigkeit angenommen, Zucker zu vergären, und darauf vor allem ruhte Pasteurs Ansicht, daß der Zucker nur in Berührung mit dem lebenden Hefepilz vergären könnte.

Erst vor etwa zehn Jahren ist in dieser Frage eine entscheidende Wendung erfolgt. E. Fischer²⁾ war es zuerst in Gemeinschaft mit P. Lindner gelungen, bei dem Schimmelpilz *Monilia candida*, der Rohrzucker spaltet, durch mechanische Verreibung mit Glaspulver das wirkende Enzym, das sonst nicht in Lösung ging, auszuziehen. Buchner³⁾ fand dann: die alkoholische Gärung wird ebenso, wie die Zersetzung der Stärke in Zucker, durch ein lösliches Enzym bewirkt, das er *Zymase* nannte, nur daß dieses Enzym die Zellhaut, die den Hefepilz umschließt, nicht zu durchdringen vermag. Wird die Hefe aber andauernd in geeigneter Art verrieben, bis alle Hefezellen zerrissen sind, dann laugt Wasser auch dieses Enzym ebenso aus, wie Diastase aus dem Malzkeim, wie das invertierende Enzym aus den zerrissenen Zellen von *Monilia candida*.

Damit war der Streit der Meinungen, der sich an Liebigs und Pasteurs Gärungstheorien knüpfte, entschieden und zwar, wie so oft in der Geschichte der Wissenschaften, in einem Sinne, der beiden miteinander kämpfenden Richtungen jeder zu ihrem Teile Recht gab und den Erfahrungsinhalt derselben vereinigte. Denn die Wirkung selbst erwies sich im Sinne Liebigs als durchaus gleichartig mit den längst näher bekannten katalytischen und enzymatischen Vorgängen, und die Verknüpfung mit dem Lebensvorgang der Hefe im Sinne Pasteurs blieb als notwendige Bedingung gewahrt, weil nur dieser den wirksamen Katalysator hervorbringt.

Seit dieser wichtigen Entdeckung hat sich die Überzeugung, daß alle chemischen Reaktionen des lebenden Körpers unter dem Einfluß von Enzymen verlaufen, mehr und mehr befestigt.

Jede Zelle des Pflanzen- und Tierkörpers enthält Enzyme, die die Fähigkeit haben, die Vorgänge, die dem Lebenszweck des Organismus günstig sind,

auszulösen und schädliche Vorgänge, vielleicht nur indirekt, zu hemmen. Die Tätigkeit dieser Enzyme erweist sich ausnahmslos an die Gegenwart des Wassers geknüpft, beim Austrocknen wird ihre Wirkung bis zur Unmerklichkeit herabgesetzt, um im allgemeinen bei Wiederanfeuchtung vor neuem zu beginnen. So müssen wir uns den viel Jahre erhaltenen Ruhezustand der Sporen der Pilze, der Eier mancher Tiere, des trocknen Samenkorns vorstellen. Sobald dagegen das eingeweichte Gerstenkorn genügend Wasser aufgenommen hat, beginnen die im Keim enthaltenen Enzyme wirksam zu werden, die Diastase löst die im Korn abgelagerte Stärke, andere Enzyme die Eiweißstoffe, und weitere unbekannte Enzyme bewirken die chemischen Umsetzungen der gelösten Stoffe, die zu dem Wachsen des Keims und der ganzen Pflanze nötig sind. Die Tatsache, daß die Enzyme dabei eine auswählende Wirkung haben, also von nahe verwandten Vorgängen nur den einen beeinflussen, den andern nicht, ist besonders durch die Forschungen E. Fischer⁴⁾ klargestellt und durch das glückliche Bild von Schloß und Schlüssel erläutert worden, die zueinander passen müssen, um aufeinander zu wirken. Dieses Bild entspricht dem Standpunkte, daß das Enzym nicht nur ein Reaktionsmedium darstellt, sondern im Sinne der Zwischenreaktionskatalyse mit der enzymatisch beeinflußten Substanz primär in Bindung tritt und, wie es scheint, auch mit dem Spaltungsprodukt⁵⁾. Daraus aber kann man ableiten, daß die Bildung der Enzyme und ihr Verschwinden in der Zelle nach Bedarf durch die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen chemischer Reaktion geregelt⁶⁾ ist. Dabei wirken die Enzyme

⁴⁾ Fischer u. Thierfelder, Berl. Berichte **27**, 2036; E. Fischer, Z. physikal. Chem. **26**, 60.

⁵⁾ Henri C. r. **135**, 916 (vgl. Oppenheimer, Fermente S. 63 ff).

⁶⁾ Dieser Schluß läßt sich auf die Voraussetzung gründen, daß das Gleichgewicht zwischen Enzym und Zymogen an der Erzeugungsstelle nicht nur durch die Konzentration des freien Enzyms, sondern auch durch die Konzentration einer Enzymverbindung, also, um das naheliegende Beispiel der Diastasebildung heranzuziehen, durch das Konzentrationsprodukt Diastase + Zucker bedingt sein kann. Wird z. B. im keimenden Gerstenkorn für die Atmung usw. Zucker verbraucht, so sinkt die Konzentration desselben (Z) und die Gesamtkonzentration des Enzyms (E) muß steigen, um das das Gleichgewicht regulierende Produkt (E × Z) konstant zu erhalten. Diese Zunahme der Enzymbildung wird fortdauern, so lange die Geschwindigkeit des Zuckerverbrauchs die Geschwindigkeit der Neubildung und des Transports übersteigt und so lange der Stärkevorrat ausreicht, die Konzentration der freien Diastase durch Bindung derselben niedrig zu halten. In dem Maße, in dem die Stärke darüber hinaus verbraucht ist, muß aber wieder die Konzentration des freien Enzyms steigen und damit bei gleichbleibender Zuckerkonzentration das Konzentrationsprodukt (E × Z). Dementsprechend wird von nun an die Neubildung von Enzym aus Zymogen wieder zurückgehen. Das gleiche tritt natürlich auch vor Abnahme des Stärkevorrats ein, wenn aus irgend welchen Gründen der Zuckerverbrauch sinkt und dadurch die Zuckerkonzentration steigt. Mit dieser Überlegung steht im Einklang, daß Enzymbildung überhaupt nicht bzw. nicht in merklichem Maße auf-

epigenetisch, d. h. ihre Wirkung führt auch zur Bildung der neuen Enzyme, wie sie der Fortgang der Entwicklung erfordert. Beim Erwärmen bis zu einem Optimum wird die Wirkung beschleunigt. Bei starker Abkühlung wird sie nicht zerstört, wohl aber während der Dauer der Abkühlung herabgesetzt bzw. unmerklich gemacht; diese Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Temperatur reguliert, wie ohne weiteres ersichtlich ist, zusammen mit der Wirkung des Wassers den Gang der Vegetation mit den Jahreszeiten. Natürlich läßt sich der verallgemeinernde Schluß, daß das ganze Wachstum der Pflanze eine Abwicklung enzymatischer Vorgänge darstelle, nicht im einzelnen beweisen, aber dieser Schluß hat gerade durch die Erfahrungen bei der Gärung, durch die anschließenden Arbeiten von Stocklasa über die Beziehung von Gärung und Atmung, durch die Auffindung der Oxydäsen u. a. m. die höchste Wahrscheinlichkeit gewonnen.

Mit der Auffassung der Lebensvorgänge als enzymatisch beeinflußte chemische Reaktionen war nun auch wieder der Boden geebnet für eine Weiterführung der Baeyer'schen Theorie von dem chemischen Verlauf der Gärung. Der leitende Gedanke Baeyers, daß es sich hier um Wasserwirkung, um die Verschiebung von Wasserstoff und Hydroxylgruppen handelt, hatte durch die eben geschilderte Entwicklung die stärkste Stütze gewonnen. Alle Enzyme, die Fett, die Zucker, die Eiweiß spalten, wirken ja wasseranlagernd, alle aufbauenden Enzyme wasserabspaltend, und eine große Reihe von Erfahrungen spricht dafür, daß bei Enzymen, wie bei den chemischen Katalysatoren, beide Arten von Wirkungen regelmäßig nebeneinander verlaufen, daß die Beschleunigung eines in der einen Richtung verlaufenden Vorganges notwendig mit der Beschleunigung von Vorgängen, die die entgegengesetzte Richtung haben, verknüpft ist. (Van't Hoff.)

Für chemische Katalysatoren, für die Wirkung der Säuren auf die Zuckerarten habe ich vor langer Zeit das Gegenspiel der spaltenden und aufbauenden Wirkungen, der Inversion und Reversion nachgewiesen⁷⁾. E. Fischer⁸⁾ hat dann das einfachste Reversionsprodukt, die Isomaltose aufgefunden. Croft Hill⁹⁾ verdanken wir die wichtige Entdeckung, daß auch bei Enzymen, ganz wie bei den chemischen Katalysatoren, Wirkung und Gegenwirkung, Wasserabspaltung und Wasseranlagerung zusammen auftreten, daß unter den Bedingungen,

tritt, wenn der Zelle das erforderliche Spaltungsprodukt von vornherein in genügender Konzentration fertig dargeboten wird. Zahlreiche diesbezügliche Beobachtungen sind bei Oppenheimer, Fermente, S. 82 und 83, zusammengestellt.

Bei der Hefe, bei der die erzeugten Zuckerspaltungsprodukte keine biologische Verwendung finden, scheint das Gleichgewicht zwischen Zymogen und Zymase auf der Konzentration des freien Enzyms für sich zu beruhen, denn hier tritt stärkere Anreicherung an Zymase ein, wenn sich die Hefe in konzentrierteren Zuckerlösungen entwickelt, also die Konzentration des freien Enzyms durch Bindung vermindert wird.

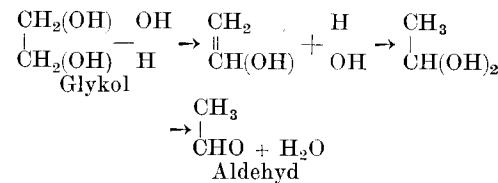
⁷⁾ Berl. Berichte 23, 2097.

⁸⁾ Berl. Berichte 23, 3687.

⁹⁾ Chem. Zentralbl. 98, II, 633; Emmerling, Berl. Berichte 34, 600.

unter denen höhere Zuckerarten in einfache gespalten, auch diese wieder zu höheren aufgebaut werden. Für die Zymase selbst ist allerdings die Fähigkeit zur hydrolytischen Spaltung unter Wasseranlagerung noch nicht nachgewiesen. Der interessante Befund F. Ehrlichs¹⁰⁾, daß das wichtigste Nebenprodukt der Gärung, das Fuselöl, sich von Amidosäuren, die aus Eiweißstoffen der Hefe oder der Lösung gebildet werden, durch hydrolytische Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure ableitet, gilt nur für lebende Hefe. Aber die jüngst erschienenen Arbeiten von Buchner und Meissner¹¹⁾ haben dafür den Beweis geliefert, daß die Zymase selbst direkt Reaktionen bewirkt, die unverkennbar eine Wasserabspaltung darstellen, nämlich Reversion, d. i. Aufbau von einfachen Zuckern zu Polysacchariden. Hierbei wird also intermolekular aus mehreren Molekülen Zucker unter Kondensation Wasser abgespalten, während nach der von Baeyer begründeten Auffassung die Hauptwirkung der Zymase, die Gärung, primär eine Wasserabspaltung darstellt, die sich auf ein Molekül Glykose erstreckt, intramolekular verläuft. Die beiden jüngsten Entdeckungen auf diesem Gebiete, die Aufklärung der Fuselölbildung und der Nachweis der Reversion bei der Zymasegärung, lassen außerdem kaum mehr einen Zweifel, daß bei der Gärung die Verluste und Nebenprodukte auf besondere danebenlaufende Reaktionen zurückzuführen sind, und daß der eigentliche Gärungsvorgang einer einfachen Spaltung des Zuckers entspricht, die dann auch in ihren Phasen erforschbar sein muß.

Vorfolgen wir nun, wie sich Baeyer¹²⁾ als der Erste im besonderen die primäre Wasserabspaltung und den weiteren Verlauf gedacht hat. Baeyer hatte mit der Gärung z. B. die Umwandlung des Glykols in Aldehyd verglichen, bei der es sich in der Endwirkung auch um eine Verschiebung des Sauerstoffs von einem zum anderen Kohlenstoffatom handelt. Nach Erörterung einiger anderer Möglichkeiten entscheidet er sich für die Erklärung, daß hier Wasser aus- und wieder eintritt unter anderer Verteilung von H und OH im zweiten Falle, entsprechend dem Bilde, das die folgenden Formeln darstellen:



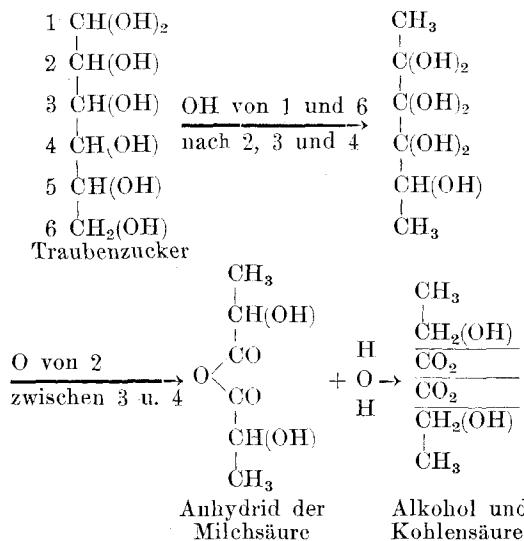
Für das Glykol war diese Vorstellung durchaus eindeutig, nicht so für eine Kette von mehr als zwei Kohlenstoffatomen, bei der jedes mit Sauerstoff verbunden ist. Darüber, in welcher Art in einem solchen Falle das Wasserstoffatom und die Hydroxylgruppe zusammen austreten und wieder eintreten, werden besondere grundsätzliche Annahmen nicht gemacht. Ohne diese aber kann natürlich jede denkbare Verteilung der Hydroxylgruppen, die der be-

¹⁰⁾ Berl. Berichte 39, 4072.

¹¹⁾ Berl. Berichte 39, 3205.

¹²⁾ Berl. Berichte 3, 74 ff.

obachtete Endvorgang erfordert, abgeleitet werden, und so ergab sich ohne weiteres eine mögliche Reaktionsgleichung der Gärung, die die folgenden Formeln in der Übersichtlichkeit wegen, etwas verkürzter Form zum Ausdruck bringen.

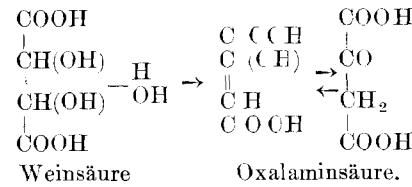


Dieselbe ist gekennzeichnet durch Anhäufung (Akumulation) des Sauerstoffs von den Enden nach der Mitte der Kohlenstoffkette. Diese Anhäufung des Sauerstoffs lockert die Kohlenstoffbindung, und so zerfällt durch hydrolytische Spaltung das umgeänderte Molekül zunächst in zwei Moleküle Milchsäure, die dann jedes in Alkohol und Kohlensäure gespalten werden. Der letztere Vorgang wird mit der bekannten Spaltung der Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure verglichen, also auch mit einem Vorgang, der unter der Wirkung der Hitze und stark wasserentziehender Mittel verläuft.

An diesen Gedankengang habe ich im Jahre 1901 angeknüpft; Wohl und Oesterlin¹³⁾ untersuchten den Einfluß wasserabspaltender Mittel auf die Weinsäure. Das war eine ganz ähnliche Reaktion wie diejenige, welche Beyer zum Vergleich mit der Gärung herangezogen hatte, gekennzeichnet dadurch, daß eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom ihren Platz vertauschen und dann Wasser abgespalten wird, so daß statt der beiden an verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Hydroxylgruppen eine CO-Gruppe auftritt. Dieser Vorgang aber verlief bei der Weinsäure nicht bei hoher Temperatur, sondern er ließ sich in der Kälte durchführen und auch in seinen einzelnen Phasen verfolgen. So ergab sich zunächst, daß die Erklärung der Hydroxylverschiebung als Abspaltung von H_2O

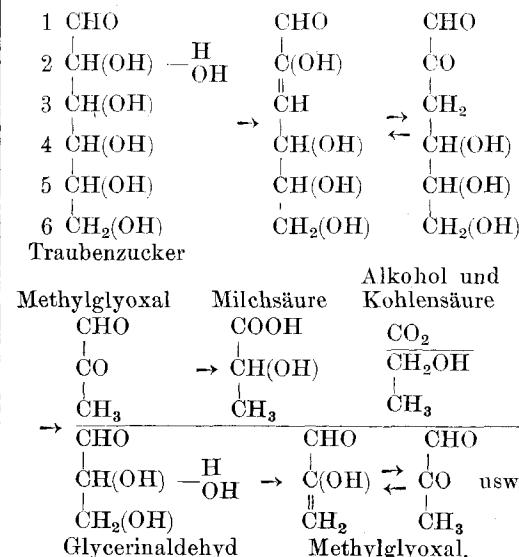
und nachfolgender Anlagerung von OH^- , also in umgekehrter Anordnung hier nicht zutraf und damit auch für andere Fälle unwahrscheinlich wurde. Es findet allerdings Wasserabspaltung statt, in diesem Falle indirekt, indem erst ein Acetat gebildet wird, und dann Essigsäure austritt. Die Wiedeanlagerung von Wasser aber ist ausgeschlossen, da der weitere Vorgang in einem wasserfreien Medium (Pyridin und Essigsäureanhydrid) vor sich geht.

Für den Übergang der Glykolgruppierung in die Ketongruppe blieb demnach nur die Erklärung übrig, daß sich der zunächst entstandene ungesättigte Alkohol direkt unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms umlagert, d. i. die bekannte Enol-Ketoformverschiebung erleidet, für deren überaus leichtes Eintreten so zahlreiche andere Beispiele bekannt sind.



Damit war die Hydroxylverschiebung zurückgeführt auf Wasserabspaltung an benachbarten Kohlenstoffatomen und Tautomerie des entstandenen Enols mit der zugehörigen Ketoerbindung. Dieser Auffassung passen sich ohne weiteres alle anderen näher bekannten Beispiele von Hydroxylverschiebung unter Wasserabspaltung an. Ein Vorgang, bei dem Wasserabspaltung von zwei nicht benachbarten Kohlenstoffatomen irgendwie wahrscheinlich wäre, ist überhaupt nicht bekannt.

Überträgt man diese Erfahrung auf die Gärung, so ist damit die Zahl der möglichen Hydroxylverschiebungen gegenüber der älteren Auffassung sehr wesentlich beschränkt, und die von Beyer angenommene Verschiebung des Sauerstoffs von den Enden der Kette zur Mitte erscheint mit bekannten Vorgängen nicht mehr vergleichbar. Um zu einem Bilde von größerer innerer Wahrscheinlichkeit zu gelangen, mußte man die Ergebnisse heranziehen, die über die Leichtigkeit der Wasserabspaltung aus Hydroxylverbindungen, je nach der Beziehung der Gruppen zueinander inzwischen gesammelt sind. Dann bleibt von den zahlreichen Möglichkeiten, die von vornherein vorlagen, eigentlich nur eine Reaktionsgleichung übrig, die ich aus den an der Weinsäure gewonnenen Ergebnissen folgerte und 1904 gelegentlich in Lippmanns Werk über die Chemie der Zuckerarten¹⁴⁾ mitgeteilt habe.



¹³⁾ Berl. Berichte 34, 1139.

¹⁴⁾ S. 1891.

Da die Bindung zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff leichter lösbar wird, wenn das Kohlenstoffatom sogen. reaktive Gruppen, insbesondere CO-Gruppen gebunden hält, so erscheint die Abspaltung von einem Molekül Wasser aus dem Traubenzucker am stärksten begünstigt, wenn das reaktiv beeinflußte Wasserstoffatom vom zweiten Kohlenstoff mit einer Hydroxylgruppe als Wasser austritt, und dafür kommt nur die Hydroxylgruppe vom dritten C-Atom in Betracht. Das ist nichts anderes, als der Ausdruck der experimentellen Erfahrung, daß von Oxyaldehyden und Oxsäuren nur die β -Oxyverbindungen in dieser Art leicht Wasser abspalten, alle anderen aber nicht. Demgemäß ist durch Austritt von einem Molekül Wasser aus einem Molekül Glykose von vornherein eine ganz bestimmte ungesättigte Verbindung zu erwarten, welche als Enol der Ketoumlagerung fähig ist. Ein Blick auf die Formel dieser Ketoverbindung aber zeigt, daß eine leicht eintretende hydrolytische Spaltung nur an einer Stelle begünstigt erscheint und zwar so, daß ein Zerfall in zwei Spaltungsstücke von je drei Kohlenstoffatomen eintritt. Die Formel stellt nämlich eine Verbindung dar, die durch Aldolkondensation aus Glycerinaldehyd und Methylglyoxal sich aufbauen würde, und wir wissen, daß die durch solche Aldolkondensation entstehenden Produkte erfahrungsgemäß leicht und gerade auch unter den Bedingungen, die die Kondensation herbeiführen, an der Stelle der Aneinanderfügung wieder hydrolytisch sich spalten. Auf diese recht allgemeine Gesetzmäßigkeit hat zuerst Claisen¹⁵⁾ aufmerksam gemacht, und dieselbe ist durch die Erfahrung dann vielfach bestätigt worden. Ostwald¹⁶⁾ hat auf den Zusammenhang mit der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung chemischer Reaktionen hingewiesen. Wir gelangen so also ohne besondere Annahmen, die eine Vorausnahme des bekannten Endvorganges enthielten, nur unter Anwendung gut begründeter Erfahrungen aus anderen Gebieten zu einer Gleichung, bei der das Molekül Traubenzucker zunächst durch Wasseraustritt und nachfolgende hydrolytische Spaltung in ein Molekül Glycerinaldehyd und ein Molekül Methylglyoxal zerfällt.

Daß die rein chemische Spaltung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung in diesem Sinne verläuft, dafür ließen sich schon damals zahlreiche Gründe anführen, die inzwischen durch weitere Erfahrungen verstärkt worden sind.

So hat Pinkus¹⁷⁾ bei der Abspaltung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Phenylhydrazin das Osazon des Methylglyoxals erhalten. Er selbst führte diesen Befund freilich nicht auf Doppelhydrazinbildung aus primär entstandenem Methylglyoxal zurück, sondern auf Osazonbildung aus Acetol. Aber die dafür angeführten Gründe erschienen unzureichend. Später hat Nef sie noch besonders widerlegt, indem er zeigte, daß das Acetol in alkalischer Lösung weder der Osazonbildung fähig ist, noch Milchsäure bildet. Auch die Bildung der Saccharine aus den Zuckern,

die Kiliani¹⁸⁾ vor längerer Zeit studiert hatte, kann nach seinen Beobachtungen nicht anders gedeutet werden, als durch eine Aldolkondensation zwischen primär entstandenem Glycerinaldehyd und Milchsäure. Eine weitere Bestätigung lieferten die interessanten Beobachtungen von Knop und Windaus¹⁹⁾, daß in ammoniakalischer Lösung der Traubenzucker unter bestimmten Bedingungen eine stickstoffhaltige Base, das Imidazol, liefert, deren Auftreten nur verständlich erscheint, wenn zunächst Methylglyoxal durch Spaltung des Traubenzuckers entstanden war.

Eine sehr einfache Beziehung besteht zwischen Glycerinaldehyd und Methylglyoxal, die nach obiger Gleichung nebeneinander entstehen. Ein Blick auf die Formel zeigt, daß in Glycerinaldehyd ein β -Oxyaldehyd mit einem durch die Aldehydgruppe reaktiv beeinflußten Wasserstoffatom vorliegt, und demnach wie im ursprünglichen Zucker die Abspaltung von Wasser in einem bestimmten Sinne begünstigt ist, und zwar so, daß sie zum Methylglyoxal führt; das konnte ich experimentell bestätigen²⁰⁾, denn in schwach alkalischer Lösung liefert reiner Glycerinaldehyd bei Gegenwart von Phenylhydrazin dasselbe Methylglyoxalosazon, das unter ähnlichen Bedingungen Pinkus aus Traubenzucker erhalten hatte.

Auch für den Weg, der nun vom Methylglyoxal weiter führt, braucht man keine Annahmen zu machen, die nicht durch feststehende ältere Erfahrungen berechtigt erscheinen. Wie man weiß, gehen Verbindungen mit der Gruppe CO—CHO (Ketoaldehyde) in alkalischer Lösung regelmäßig in die zugehörigen Oxsäuren über. Es wird also Methylglyoxal, wie das in der Tabelle weiter formuliert ist, unter entsprechenden Bedingungen Milchsäure liefern, und so trifft die Reihe der Schlüsse, zu denen ich gelangt war, wieder zusammen mit dem von Bayer vorgezeichneten Wege. Allerdings alle zuvor angeführten Gründe haben unmittelbare Anwendbarkeit nur für den Verlauf der Traubenzuckerspaltung in alkalischer Lösung, die ja in der Tat unter geeigneten Versuchsbedingungen etwa die Hälfte des Traubenzuckergewichts an Milchsäure liefert. Aber inzwischen sind nun auch weitere Erfahrungen gewonnen worden, die für einen gleichartigen Verlauf der alkalischen Zuckerspaltung und der Gärung sprechen. In Verfolg seiner Forschungen über die Zymasewirkung hatte vor allem Buchner in Gemeinschaft mit Meisenheimer²¹⁾ das regelmäßige Auftreten kleiner Mengen Milchsäure mit Sicherheit nachgewiesen. Die Bedeutung dieses Ergebnisses ist zwar von Slator²²⁾ angefochten worden mit dem Einwande, daß die Milchsäure nicht ein Zwischenprodukt, sondern nur ein Nebenprodukt des Vorganges darstelle. Aber die Begründung dieses Einwandes erscheint selbst nicht einwandfrei. Ich werde auf diesen Punkt noch weiter unten zurückkommen. Sehen wir vorläufig einmal von dem Einwande Sla-

¹⁸⁾ Berl. Berichte 17, 1302. A. Windaus, Chem. Zeit 29, 41 (1905).

¹⁹⁾ Berl. Berichte 38, 1167.

²⁰⁾ Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, S. 1891; Mörs: Dissertation.

²¹⁾ Berl. Berichte 37, 417.

²²⁾ Chem. Centralbl. 1906, I, 383, 1034.

¹⁵⁾ Berl. Berichte 20, 2179; 24, 122; 26, 2319.

¹⁶⁾ Grundriß S. 520.

¹⁷⁾ Berl. Berichte 31, 31.

tors ab, so entspricht der Befund von Buchner und Meisenheimer der Forderung, daß Zwischenprodukte einer Reaktion sich im allgemeinen in der Reaktionsmasse zu kleinen Anteilen auch noch auffinden lassen, weil chemische Reaktionen nicht ganz vollständig zu verlaufen pflegen²³⁾. Weiter wird die Annahme der Milchsäure als Zwischenprodukt auch durch ältere Angaben unterstützt, die Buchner und Meisenheimer zusammengestellt haben. Als besonders überzeugend seien die Beobachtungen von Duelaux²⁴⁾ angeführt. Dieser französische Biologe zeigte, daß ohne Vermittlung von Enzymen, allerdings unter Mitwirkung direkten Sonnenlichtes, der Traubenzucker unter einander sehr nahe stehenden Versuchsbedingungen entweder in Milchsäure oder zu einem kleinen Teil auch in Alkohol und Kohlensäure zerfallen kann. Das erstere wurde in Gegenwart von Baryt, das zweite bei Gegenwart von Kali beobachtet.

Daß die Milchsäure nicht unmittelbar aus dem Zucker entsteht und auch nicht unmittelbar aus dem Glycerinaldehyd, sondern daß gerade ein Zwischenprodukt wie das Methylglyoxal, das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, dazwischen liegen muß, das zeigt die auch von Buchner und Meisenheimer²⁵⁾ betonte Erfahrung, daß aus dem aktiven Zucker durch Alkalien stets und, so weit nicht besondere Umstände vorliegen, auch durch Enzyme in aktive Milchsäure entsteht.

Bei dem Zusammentreffen so vieler zueinander gut stimmender Erfahrungen in derselben Gedankenrichtung lag es nahe, daß auch andere auf diesem Gebiete tätige Forscher²⁶⁾ zu gleichen oder

²³⁾ Diesem Standpunkt entsprechend hat Löb versucht, den Glycerinaldehyd mittels der Phloroglucinreaktion von Wohl u. Neuberg in Gärungsflüssigkeiten nachzuweisen, ohne zu einem positiven Ergebnis zu gelangen. Aber es ist natürlich nicht gesagt, daß, wenn die sehr beständige Milchsäure in kleinen Mengen unverändert erhalten bleibt, auch die sehr viel labileren Aldehyde, die der Umwandlung in Milchsäure entgehen, als solche noch in der Reaktionsmasse auffindbar sein werden. Etwa erhalten gebliebene Reste des Glycerinaldehyds und Methylglyoxals werden vielmehr, da sie noch leichter kondensiert werden, als die höheren Zucker im wesentlichen der Reversion unterliegen und demnach in den Dextrinen zu suchen sein, die bei der Hefegärung als Nebenprodukt entstehen. Ich bin beschäftigt, dies durch Spaltung solcher Dextrine und die Untersuchung der Osazone zu prüfen.

²⁴⁾ Ann. de l'Inst. Nat. Ayron 1886, 10.

²⁵⁾ Berl. Berichte 38, 620.

²⁶⁾ Neff, Liebigs Ann. 335, 254, 279; Erlangenmeyer jun., J. prakt. Chem. 71, 384; Knopf u. Windaus, Berl. Berichte 38, 1167. Löb (Landw. Jahrbücher 35, 541) nahm vom Glycerinaldehyd aus einen anderen Verlauf an, nämlich eine Spaltung des letzteren in Glykolaldehyd und Formaldehyd, die sich gegenseitig durch Oxydation und Reduktion in Kohlensäure und Alkohol umsetzen sollen. Ganz neuerdings hat er diese nicht ausreichend begründete Voraussetzung fallen lassen (Chem.-Ztg. 42, 540) und vermutet nun eine Aufspaltung des Zuckermoleküls zu Kohlenoxyd und Wasserstoff, die als reaktionsfähige Reste nach der Gleichung



reagieren sollen. Abgesehen von der geringen Wahr-

sein ähnlichen Auffassungen gelangt sind bzw. sich der oben wiedergegebenen Gärungsgleichung ausdrücklich angeschlossen haben, so vor allem Buchner und Meisenheimer²⁷⁾. Aber der so wohl begründet erscheinende Aufbau schien ganz in sich zusammenzufallen, als vor kaum Jahresfrist Schade²⁸⁾ angab, es sei ihm gelungen, die Gärung des Zuckers experimentell auf die Umsetzung in Äthylaldehyd und Ameisensäure und die gegenseitige Oxydation und Reduktion der beiden Spaltungsprodukte zurückzuführen. Die Wiederholung dieser Versuche, die unter Buchners Leitung von Schade in Gemeinschaft mit Meisenheimer²⁹⁾ durchgeführt wurde, zeigte aber sehr bald, daß die interessanten Vorgänge, die Schade beobachtet hatte, zu der Gärung sicherlich in keiner Beziehung stehen und deshalb hier für die weitere Erörterung ausgeschaltet werden können.

Ein wesentlicher Einwand aber kann zurzeit noch gegen die Richtigkeit des angegebenen Gärungsverlaufs erhoben werden. Es lag nahe, anzunehmen, daß, wenn Glycerinaldehyd oder Methylglyoxal oder Milchsäure die wirklichen Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung darstellen, alle drei oder wenigstens eins derselben unter den Bedingungen, unter denen der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, auch selbst der Gärung unterliegen müßten. Dieses Experiment ist aber bisher in keinem Falle gelungen.

Schon bei der Auffindung des Glycerinaldehyds hatte ich festgestellt³⁰⁾, daß dieser nicht gärungsfähig ist, und das ist später von Emmerling bestätigt³¹⁾ worden. Auch von der Unvergärbarkeit des Methylglyoxals, das nach der Ozonmethode von Harrises zugänglich ist, hatte ich mich überzeugt, ohne darüber besonders berichtet zu haben. Derselbe Versuch ist von Buchner und Meisenheimer³²⁾ und auch von P. Mayer³³⁾ mit gleichem negativen Erfolge angestellt worden. Endlich hat Stator³⁴⁾ den Gedanken geprüft, ob Milchsäure, die gärenden Zuckerlösungen zugesetzt wird, mit vergärt, und ist zu dem gegenteiligen Ergebnis gelangt. Darauf gründete sich der oben erwähnte Einwand gegen die Annahme dieser Säure als Zwischenprodukt.

Aus diesen Befunden könnte geschlossen wer-

scheinlichkeit eines solchen Vorganges müßten in diesem Falle doch Reste von Kohlenoxyd und Wasserstoff in den Gärungsgasen vorhanden sein. Das ist aber nicht der Fall. Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Grimm mehrere kg Zucker vergären lassen und die Gärungsgase untersucht, um die Vermutung zu prüfen, daß durch weitere Zertrümmerung des Alkohols etwas Äthylen entsteht. Es zeigte sich aber, daß das Gas von Kali vollständig absorbiert wurde.

²⁷⁾ Berl. Berichte 38, 621; 39, 3202.

²⁸⁾ Z. physikal. Chem. 57, 1.

²⁹⁾ Berl. Berichte 39, 4217.

³⁰⁾ Berl. Berichte 31, 1800.

³¹⁾ Berl. Berichte 32, 544; die, dem Befunde Emmerlings widersprechenden Angaben von Bertrand (Ann. chim. phys. [8] 3, 181) beziehen sich nur auf Dioxyaceton nicht auf Glycerinaldehyd.

³²⁾ Berl. Berichte 39, 3202.

³³⁾ Biochem. Z. 2, 435.

³⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1906, I, 383, 1034.

den, daß vielleicht eine ganz andere, zurzeit nicht bekannte oder nicht berücksichtigte Substanz das wirkliche Zwischenprodukt darstellt und bei den gleichen Experimenten ein positives Ergebnis liefern würde. Dieser Schluß entspräche der zurzeit ziemlich allgemein als selbstverständlich betrachteten Voraussetzung, daß eine Substanz nur dann als Zwischenprodukt einer Reaktion angesehen werden kann, wenn sich an ihr unter den Bedingungen dieser Reaktion der Endvorgang nachweisen läßt. Es scheint mir aber wichtig, darauf hinzuweisen, daß die allgemeine Gültigkeit dieser Voraussetzung keineswegs feststeht.

Man ist im allgemeinen gewohnt, sich eine besondere Wirkung des nascenten Zustandes eigentlich nur bei der Wirkung von Elementen vorzustellen, indem man hier diesen Zustand mit dem Auftreten freier Atome vor ihrem Zusammenschluß zu Molekülen identifiziert. Man kann jedoch noch zu einer zweiten Auffassung besonderer Wirkung nascierender Stoffe gegenüber den fertig gebildeten gelangen, wenn man die Wirkung der auftretenden Reaktionsenergie mit berücksichtigt^{35).}

Da bei langsam verlaufenden Vorgängen nicht alle Moleküle zugleich reagieren können, und da die Ableitung der Reaktionsenergie, d. i. die Verteilung der Wärmetönung, die an den reagierenden Molekülen auftritt, auf das ganze Medium Zeit erfordert, so ist unzweifelhaft daß, die reagierenden Moleküle und ihre unmittelbaren Umsetzungsprodukte für sehr kurze Zeit, nämlich bis die Fortleitung der Reaktionswärme erfolgt ist, in einem Zustande sind, der einer höheren Temperatur entspricht, als sie sonst Moleküle bei der vom Thermometer angezeigten Temperatur erreichen.

Die Tatsache, daß chemische Reaktionen nicht momentan verlaufen, wird gewöhnlich mit Hilfe des Maxwell'schen Verteilungssatzes so erklärt, daß nur die Moleküle mit höchster Geschwindigkeit reagieren. Von dieser kinetischen Vorstellung über die Ursache, weshalb einzelne Moleküle reagieren, ist die eben vorgetragene Überlegung nicht abhängig. Diese ruht vielmehr nur auf der empirischen Notwendigkeit, daß, wenn im Raum Wärme entwickelt wird, aber nicht an allen Raumpunkten zugleich, dem Zustand der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie auf den Raum ein Zustand ungleichmäßiger Verteilung vorausgegangen sein muß. Legt man molekulare Vorstellung und den Max-

wellschen Verteilungssatz zugrunde, so gewinnt die Überlegung die Form, daß, indem die schnellsten Moleküle reagieren, diese durch Aufnahme der frei werdenden Reaktionsenergie noch weiteren Geschwindigkeitszuwachs erhalten, und so im reagierenden Medium vorübergehend höhere Geschwindigkeiten auftreten, als im nicht reagierenden Medium durch normale Verteilung um die Mitteltemperatur erreichbar sind.

Man kann also ein System, das bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht ist, nicht ohne weiteres mit demselben System identifizieren, in dem bei dieser Temperatur eine Reaktion vor sich geht, in welchem also, indem es isotherm erhalten wird, ein Wärmestrom nach außen fließt. Zur vollständigen thermischen Beschreibung des letzteren Zustandes gehörte außer der Kenntnis der äußeren Reaktionstemperatur der Begriff einer inneren maximalen Reaktionstemperatur, der Begriff der lokalen Überhitzung der reagierenden Moleküle. Man gewinnt ein ungefähres Bild von der Größenordnung der Temperaturdifferenzen, die in maximo möglich sind, wenn man die Reaktionswärmen in Rechnung zieht. Die Bildung von zwei Molekülen Milchsäure aus einer Molekel Traubenzucker ist mit der Entwicklung von ca. 35 Cal. verknüpft. Nimmt man mit Rücksicht auf die Steigerung mit der Temperatur die spez. Wärme zu 0,7³⁶⁾ an, so ergibt die Entwicklung von 35 Cal. auf 180 g Substanz entsprechend $180 \times 0,7 = 126$ g Wasserwert

$$\frac{126}{35000} = \text{ca. } 280^\circ.$$

Diese vorübergehende lokale Überhitzung erscheint nun als Ursache, daß nascente Zwischenprodukte Umsetzungen erleiden können, die die isolierten Zwischenprodukte sonst nur bei höherer Temperatur oder allgemein unter anderen Bedingungen zeigen, und damit fällt natürlich die Voraussetzung, von der aus die negativ verlaufenden Gärversuche mit Milchsäure usw. als Gründe gegen ihre Annahme als Zwischenstufen geltend gemacht werden konnte.

Die Energiegleichung der Gärung (Alkohol gelöst, Kohlensäure gasförmig) liefert bekanntlich eine Wärmeentwicklung von 33 Cal. Für den Zerfall des Zuckers in zwei Moleküle Milchsäure berechnet sich, wie eben schon erwähnt wurde, aus der Bildungswärme der flüssigen Milchsäure (167,4) eine Wärmeentwicklung + 34,8 Cal.; dazu kommt noch die bisher nicht gemessene Lösungswärme der Milchsäure. Die Milchsäurebildung stellt also als primärer Vorgang die Gesamtquelle der frei werdenden Energie dar, und bei dem Zerfall in Alkohol und Kohlensäure als Wirkung der molekularen Überhitzung im nascierenden Zustande muß sogar noch ein kleiner Anteil der Reaktionsenergie wieder absorbiert werden.

Die Berücksichtigung der Reaktionswärme führt auch darauf für die Ursache der Beschleunigung der Reaktion durch kolloidale Katalysatoren und insbesondere durch die Fermente eine Überlegung heranzuziehen, die bisher, wie es scheint, nicht berücksichtigt worden ist. Die Erklärung kata-

³⁵⁾ Das ist natürlich schon öfter in Erwägung gezogen worden. Baeeyer hat (Liebigs Ann. 269, 180) die Abspaltung der Kohlensäure bei der Oxydation hydrierter Phthalsäuren auf die starken Schwingungen zurückgeführt, die die Ablösung der Wasserstoffatome vom Kohlenstoff hervorrufen. Heller hat eine ausführliche Erörterung über „Molekularschwingungen“ veröffentlicht (Liebigs Ann. 322, 26ff), dabei auch die Veränderung berücksichtigt, die diese Molekularschwingungen durch die Reaktionsenergie erleiden können und darauf die größere Reaktionsfähigkeit von Atomen und Radikalen beim sogen. status nascens wie die Unbeständigkeit von Zwischenprodukten bei manchen Reaktionen zurückgeführt. Die einfache Beziehung der Reaktionsenergie zur Temperatur, die oben dargelegt ist und m. E. weitere besondere Voraussetzungen unnötig macht, scheint bisher nicht in Betracht gezogen zu sein.

³⁶⁾ Die spez. Wärmen der niederen Alkohole, Säuren, Glycerin usw. liegen für mittlere Temperatur zwischen 0,5 und 0,6.

lytischer Wirkungen durch Zwischenreaktionen mit dem Katalysator erscheinen gerade bei den kolloidalen Katalysatoren nicht erschöpfend. Nun ergibt sich aus den eben gegebenen Darlegungen, daß eine Verlangsamung der Wärmeableitung einer Verlängerung der Dauer der molekularen Überhitzung, eine Beschleunigung der Wärmeableitung einer Verkürzung entspricht, und wenn dem so ist, dann muß die Gegenwart kolloidalen Wände an deren Oberfläche der katalytisch beeinflußte Vorgang verläuft, durch diese Modifikation der Energieverteilung wirken und so eine Änderung des Reaktionswiderstandes und damit der Reaktionsgeschwindigkeiten herbeiführen können. Wenn die vorgetragene Auffassung sich bestätigen sollte, würde sie natürlich immer nur einen der Gründe für die Wirkung kolloidaler Katalysatoren darstellen. Die auswählende Wirkung der Enzyme läßt ja keinen Zweifel, daß mit einer solchen Einwirkung auf die Wärmeverteilung das Wesen der katalytischen Wirkung nicht erschöpft wird, daß für die Einleitung des Vorganges die Zwischenreaktionskatalyse als Erklärung nicht zu umgehen ist. Aber der angeführte Grund dürfte, wie hier nicht weiter verfolgt werden kann, eine Lücke ausfüllen und sich dem Gesamtbilde ergänzend einfügen.

Daß bei der Gärung die Konzentration der Reaktionsenergie in diesem Sinne eine Rolle spielt, dafür spricht, daß es sehr leicht gelingt, mittels rein chemischer nicht kolloidalen Katalysatoren, den ersten Teil der Zuckerspaltung, der unter Wärmeabgabe verläuft, die Spaltung bis zur Milchsäure durchzuführen, während der zweite unter Wärmeaufnahme erfolgende Vorgang die Spaltung in Alkohol und Kohlensäure bisher überhaupt nur unter der Einwirkung des Sonnenlichts, einer äußeren Energiequelle oder kolloidalen Enzyme gelungen ist. Von diesem Gesichtspunkte aus gewinnt auch die Aufklärung der Fuselölbildung durch Ehrlich noch ein weiteres Interesse. Sie zeigt, daß die Hefeenzyme jedenfalls nascierende Oxysäuren, die durch Abspaltung des Ammoniaks entstanden sind, hydrolytisch in Kohlensäure und den dazu gehörigen Alkohol zu spalten vermögen, wenn sie auch gegen die fertige Milchsäure nach Slator unter den gleichen Bedingungen unwirksam ist³⁷⁾.

Das Ergebnis, zu dem wir so bezüglich der Spaltung der Milchsäure in Alkohol und Kohlensäure gelangt sind, ist für den experimentellen Chemiker wenig befriedigend, denn es vermehrt nicht die Hilfsmittel, durch die wir das Gebiet des Möglichen von der Wirklichkeit experimentell zu scheiden suchen, sondern es scheint geeignet, ein solches häufig gebrauchtes Hilfsmittel auszuschalten. Aber das darf

³⁷⁾ In diesem Falle stammt die Reaktionsenergie nicht aus der Ammoniakabspaltung als primärem Vorgange, da die Umwandlung von Alanin in milchsaurer Ammoniak keinen Wärmeüberschuß ergibt. Vielmehr ist hier die Energiequelle in der molekularen Kuppelung mit exothermen Vorgängen zu suchen, die vielleicht mit der biologischen Verwendung des abgespaltenen Ammoniaks zusammenhängen. Jedenfalls ist die Möglichkeit der Reaktion an eine fremde Energiequelle geknüpft und es erscheint verständlich, daß die Zymase außerhalb der Zelle, wie Buchner und Meisenheimer feststellten, in dieser Richtung nicht wirksam ist.

nicht hindern, den zugrunde liegenden Gedanken zur Erörterung zu stellen³⁸⁾. Wird doch auch in anderen als ungenügend aufgeklärt geltenden Fällen, z. B. für die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure³⁹⁾ durch die eben erwähnte Überlegung eine anschauliche Vorstellung gewonnen.

Wenn wir also wohl auch darauf verzichten müssen, die Annahme einer Substanz als Zwischenprodukt von der Ausführbarkeit des Endvorganges bei gleicher Temperatur abhängig zu machen, so bleibt doch immer als experimentell erfüllbare For-

³⁸⁾ Ähnliche Wirkungen, wie sie der nascente Zustand exothermisch entstehender Verbindungen bedingt, werden bekanntlich auch unter dem Einfluß des Lichtes, der dunklen elektrischen Entladungen, wie in der heißkalten Röhre von Berthelot beobachtet. In Übereinstimmung mit dem oben wiedergegebenen Gedankengange handelt es sich dabei auch immer um Bedingungen, die vorübergehend hohe lokale Temperaturdifferenzen herbeiführen. Bei der heißkalten Röhre tritt diese Beziehung ohne weiteres hervor, für die Wirkung des Lichts und der dunklen Entladungen folgt sie aus der Überlegung, daß die Schwingungen der strahlenden Energie je nach der gegebenen Resonanzmöglichkeit von den verschiedenen Molekülen eines Gemenges in verschiedenem Maße absorbiert werden. Ein andere Erklärungen ausschließender Beweis für die Rolle der molekularen Überhitzung wäre die Auffindung eines Vorganges, der bei bestimmter Temperatur über ein bekanntes Zwischenprodukt verläuft, während das zuvor isolierte Zwischenprodukt im gleichen Reaktionsmedium erst bei höherer Temperatur die gleiche Endumsetzung erleidet. Einen solchen Vorgang glaubte ich in dem Zerfall der Oxalessigianilsäure in Kohlensäure und Brenztraubensäureanilid gefunden zu haben; die weitere Untersuchung hat aber diese Auffassung wieder unsicher gemacht. Ber. d. D. Ch. G. **40**, 2291. Auch die von Heller (Lieb. Ann. **332**, 297 ff.) angeführten Vorgänge können hier nicht als Beweismittel dienen, da der Verlauf über bestimmte Zwischenprodukte nicht sichergestellt ist, noch Versuche im gleichen Reaktionsmedium vorliegen.

Es wurde auch versucht, ob das Eintreten einer stark exothermischen Reaktion Vorgänge in derselben Lösung beeinflussen kann. Einen ähnlichen Versuch bei der Umlagerung des Isostilbens hat bereits Strauß (Liebigs Ann. **342**, 212) mit negativem Ergebnis ausgeführt. Ich habe mich davon überzeugt, daß die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure durch Jodwasserstoff nicht mehr, sondern sogar weniger Fumarsäure liefert, wenn sie bei Gegenwart von viel Apfelsäure verläuft.

Im Sinne des oben entwickelten Gedankenganges würde daraus folgen, daß die molekulare Überhitzung nur an den reagierenden Molekülen selbst wirkt und bei Fortleitung auf die nächste Umgebung bereits unmerklich wirkt, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß nur bei unmittelbarer molekularer Kupplung der Energieüberschuß exotherme Reaktionen begleitende endotherme Vorgänge ermöglicht. Für eine strengere Betrachtung ist dabei natürlich endotherme und exotherm im Sinne einer Zu- bzw. Abnahme der freien Energie aufzufassen.

³⁹⁾ Die Addition von Wasser und Maleinsäure ist, wie ich mit Claußner feststellte, ein exothermer Vorgang; die unter Wärmeentwicklung entstehende Apfelsäure kann somit in Fumarsäure und Wasser zerfallen, obwohl fertige Apfelsäure bei gleicher äußerer Temperatur beständig ist.

derung der Nachweis von Resten der als Zwischenprodukte geltenden Substanzen oder erkennbarer Umwandlungsprodukte derselben in der Reaktionsmasse. Man kann zwar nicht von vornherein behaupten, daß dieser Nachweis in allen Fällen gelingen muß, aber es spricht doch die bisherige Erfahrung mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß derselbe im allgemeinen möglich ist, und in diesem Sinne sind die hier erörterten Fragen weiter zu prüfen.

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1906.

Von Prof. E. WEDEKIND, Tübingen.

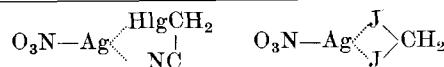
(Eingeg. d. 23./4. 1906.)

(Fortsetzung von Seite 1098.)

Verbindungen der Fettreihe.

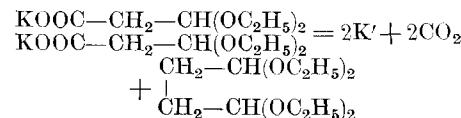
Während man früher¹³⁷⁾ annahm, daß es zwei Reihen von Substitutionsprodukten des Acetylen gäbe, und zwar Monohalogenacetylene $\text{X}\text{C}\equiv\text{CH}$ und entsprechende substituierte Acetyliden $\text{HCX}\equiv\text{C}$ (mit zweiwertigem Kohlenstoff), bzw. dihalogensubstituierte Acetylene $\text{XC}\equiv\text{CX}$ und isomere substituierte Acetyliden $\text{X}_2\text{C}\equiv\text{C}$, so hat sich nunmehr ergeben¹³⁸⁾, daß alle sogen. mono- und dihalogenierten Acetylenderivate Acetyliden-verbindungen sind. Das von Lemoult kürzlich dargestellte Dibromacetylen ist in Wirklichkeit das von Nef vergeblich gesuchte Dibromacetylid. $\text{Br}_2\text{C}\equiv\text{C}$; ebenso ist dem Wallachschen Chloracetylen die Acetylidenformel $\text{Cl}\cdot\text{CH}\equiv\text{C}$ zuzuerteilen. Die entsprechenden echten Acetylenderivate sind also unbekannt, und es erscheint wenig wahrscheinlich, daß man solche überhaupt wird fassen können. Dibromacetylid siedet bei 76° und ist eine sehr giftige, Kopfschmerzen, Atembeklemmungen und Gedächtnisschwäche bewirkende Substanz, die selbst bei Abschluß von Luft ohne sichtbaren Anlaß mit furchtbarer Heftigkeit explodieren kann; es entsteht durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Tribromäthylen.

Chloroform und Bromoform lassen sich nach Trecinskij¹³⁹⁾ zweckmäßig durch Elektrolyse von wässrig-alkoholischen Lösungen von Calciumchlorid bzw. -bromid darstellen. Anlagerungsverbindungen organischer Halogenide am Silbernitrat haben R. Scholl und W. Steinkopf¹⁴⁰⁾ beobachtet; es handelt sich um Verbindungen des Jod- und Bromacetoniitrils sowie des Methylenjodides. Die Existenzfähigkeit derselben würde im Sinne der Werner'schen Theorie dadurch bedingt sein, daß außer der Valenzbindung des Silbers in seinem Nitrat noch zwei Nebenvalenzen durch die Affinitätswirkung des Halogenides beansprucht werden, also drei Koordinationsstellen des Silbers besetzt sind, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

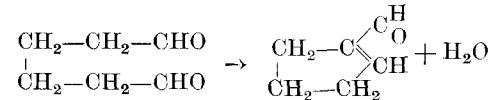


Calciumcarbid, welches in der Kälte mit trockenen, fetten Monocarbonsäuren unter Entwicklung von Acetylen reagiert, liefert bei 180° frei werdende Wasser entwickelt aus dem Carbid Acetylen. Nach H. Hahn¹⁴¹⁾ soll diese neue Bildungsweise der Ketone nicht auf einer intermediären Bildung von Calciumsalzen beruhen.

Die Ketonammoniakverbindungen sind, wie die Ammoniakverbindungen aromatischer Aldehyde, nach der Formel $(\text{R.C.R})_3\text{N}_2$ zusammengesetzt; erstere zerfallen unter dem Einfluß von verd. Säuren in die Komponenten, bei der Einwirkung von alkoholischer Pikrinsäure verlieren die Ketonammoniakverbindungen indessen nur eine Molekel Ammoniak unter Bildung von Monoazoketonammoniaken¹⁴²⁾. A. Wohl und H. Schweitzer¹⁴³⁾ haben die Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese — Elektrolyse fettsaurer Salze — auf Acetalsäuren übertragen und hierbei in guten Ausbeuten und im Sinne des folgenden Beispiels :



Doppelacetale von Dialdehyden gewonnen, die dann die freien Aldehyde lieferten. Der auf diesem Wege gewonnene Adipinaldehyd geht unter dem Einfluß von warmen verdünnten Säuren in Cyclopenten-1-aldehyd über :



Der einfachste Vertreter der neuen von Staudinger aufgefundenen Körperklasse der Ketene ist das Dimethylketen ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\text{O}$)¹⁴⁴⁾, welches durch Bromentziehung aus Bromisobutyrylbromid entsteht und eine gelbe bewegliche Flüssigkeit darstellt, unter gewöhnlichem Druck nur bei -20° haltbar ist, bei Zimmertemperatur dagegen in ein dimeres Diketon übergeht, das von Wedekind und Weißwange auf anderem Wege (s. u.) dargestellt ist. Dimethylketen wird an der Luft sofort zu einem superoxydartigen Körper oxydiert, von Wasser in Isobuttersäure, von Anilin in Isobutyrylanilid verwandelt usw. Eigenartige Thioderivate der Ketone haben E. Fromm und P. Ziersch¹⁴⁵⁾ dargestellt; aus Acetylaceton und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure entsteht z. B. das sogen. Duploacetylacetontetrasulfid

¹⁴¹⁾ Berl. Berichte 39, 1702; Ar. d. Pharmacie 244, 234.

¹⁴²⁾ C. Thomä, Ar. d. Pharmacie 244, 641, 643, 653, 664.

¹⁴³⁾ Berl. Berichte 39, 890.

¹⁴⁴⁾ Staudinger u. Klever, Berl. Berichte 39, 968.

¹⁴⁵⁾ Berl. Berichte 39, 3599.

¹³⁷⁾ Vgl. Nef, Liebigs Ann. 298, 332 (1898).
¹³⁸⁾ J. W. Lawrie, Am. Chem. J. 36, 487.
¹³⁹⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 38, 743; vgl. Chem. Zentralbl. 1907, I, 13.
¹⁴⁰⁾ Berl. Berichte 39, 4393.