

# Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 245—248

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

7. Juni 1921, Nr. 45

## Proust als Organiker.

Von Dr. EDUARD FÄRBER.

(Eingeg. 20./5. 1921.)

1. Joseph Louis Proust (Lebenszeit: 1754—1826) ist durch seine anorganisch-chemischen Untersuchungen bekannt und berühmt; er hat für eine Anzahl von Schwermetallverbindungen bestimmte und ganzähnliche springende Gewichtsverhältnisse der sich verbindenden Elemente festgestellt, er hat dieses Ergebnis verallgemeinert und gegen die Ansicht Berthollets vom kontinuierlichen Wechsel der Verbindungsverhältnisse siegreich verteidigt. Gerade dieser Streit ist außerordentlich fruchtbar geworden; er gab den neu gewonnenen Einsichten sogleich die rechte Bedeutung: wie jede Position verstärkt wird, wenn sie sich gegen den gleichzeitig durchgeführten Gegensatz behauptet. Man darf vermuten, daß ein Gefühl für die fast künstlerische Kontrastwirkung in diesem Streite die beiden im wesentlichen doch ebenbürtigen Forscher belebte.

Das Urteil über den Anorganiker Proust soll mit den folgenden Ausführungen nicht etwa umgekehrt werden, als ob es eigentlich besser auf seine Leistungen für die organische Chemie zuträfe. Höchstens um die Korrektur einer gewissen Einseitigkeit der Betrachtung kann es sich handeln, vor allem aber darum, ohne jede Absicht eines Umsturzes der bisherigen Meinung auch die organisch-chemischen Arbeiten Prousts zu schildern. Sie sind zahlreich und verschiedenartig genug, um statt eines genauen Eingehens an dieser Stelle nur eine allgemeine Kennzeichnung zu gestatten, wenn sie auch mehr bringen soll, als die knappen Notizen in den bekannten zusammenfassenden Darstellungen. Ich hoffe, daß dann über das bloß biographisch Wertvolle hinaus auch manches Charakteristische vom Zustande der organischen Chemie um die Jahrhundertwende und bald danach durchblickt. Dabei wird allerdings von den bei Proust gelegentlich stark, für sein persönliches Schicksal sogar entscheidend hineinspielenden Zusammenhängen mit Politik und Kulturgeschichte kaum mehr als hier und da ein Wort gesagt werden.

2. Prousts chemische Tätigkeit begann in der Zeit des Überganges vom phlogistischen zum neuen, auf die Erkenntnis des Sauerstoffes gegründeten System. Gelegentlich von Versuchen über die Bildung eines „Camphers“ — damals der unspezifische Name für viele unlösliche Ölabscheidungen — spricht denn auch Proust noch 1790 von der verharzenden Wirkung „der Basis der reinen Luft“, wo er Sauerstoff meint.<sup>1a)</sup> Damals überwog eigentlich noch das Interesse für die anorganische, die mineralische Chemie; später erst, nachdem so wichtige Ergebnisse daraus erzielt worden waren, verdrängte besonders in Frankreich die organische Chemie ihre Schwester. Das ist natürlich nicht absolut gemeint; auch Lavoisier war ja als Organiker tätig, besonders in seinen Bemühungen um eine Elementaranalyse (1784). Wirklich ausgebildet wurde die quantitative Elementaranalyse allerdings durch Gay-Lussac und Thénard (1810<sup>b)</sup>). Aber so hervorragende Forscher wie Pelletier und Cauentou überließen z. B. die Durchführung dieser Analyse für Strychnin (1818) gern an Gay-Lussac.

So darf man sich nicht wundern, in keiner der organisch-chemischen Veröffentlichungen von Proust eine Elementaranalyse anzutreffen. Man vermisst sie auch eigentlich nicht. Das klingt vielleicht merkwürdig für Arbeiten, in denen neue Stoffe beschrieben werden, wie Traubenzucker, das „Käseoxyd“, das Hordein aus dem Roggen. Aber es liegt wohl daran, daß die meisten seiner Abhandlungen voll sind von Anregungen für die praktische Verwertung dieser Befunde. Der Professor an der Artillerieschule zu Segovia, und einige Jahre darauf (1789) in Madrid, war in jenen Jahren kriegerischer und sozialer Umbildungen lebhaft um zeitgemäße Aufgaben bemüht: Die Ernährung des Soldaten und des unbemittelten Volkes, Luntens und Schießpulver beschäftigen ihn lange Zeit.

3. Bei den erstgenannten Untersuchungen handelt es sich weniger um Zuwächse für die Wissenschaft als für die Lebenshaltung. Manche gut beobachtete Einzelheit und gelegentliche Einschiebel machen aber auch diese Abhandlungen recht interessant.

Der Soldatennahrung<sup>2)</sup> will er als einen „Fleischersatz“ die aus Knochen extrahierte Gelatine hinzufügen; zugleich wird dabei  $\frac{1}{8}$  vom Knochengewicht als Fett erhalten. Der Nährwert der Knochen-gelatine wird natürlich nicht in besonderen Versuchen festgestellt; das geschah auch bei allen bald nachfolgenden „Entdeckern“ dieses Nahrungsmittels nicht. Geschmack, Aussehen und Ursprung des Erzeugnisses müssen hier für seine Bewertung genügen.

<sup>1a)</sup> J. Phys. Chem. 36, 123 [1790].

<sup>1b)</sup> Sie wandten übrigens dabei den Kunstgriff an, der seitdem wohl schon mehrmals neu entdeckt worden ist: den mit einer Vertiefung statt der Durchbohrung versehenen Glashahn, durch den Substanzen in einen abgeschlossenen Raum ohne Luftpufftritt eingeführt werden kann. Vgl. Graebe, Geschichte d. org. Chem., S. 19.

<sup>2)</sup> Recherches sur les moyens d'améliorer la substance du soldat 1790; vgl. J. Phys. Chim. 53, 227 [1801]; 59, 114 [1804].

*Lichen islandicus*<sup>3)</sup>, die isländische Flechte, wird medizinischer Eigenschaften wegen gerühmt; dem liegt im wesentlichen nur der verrückte Traum von der Beziehung zwischen der äußeren Erscheinung einer Pflanze und ihr ähnlichen menschlichen Organen zugrunde. Wohl aber kann man, nachdem ein bitteres „extrahierbares Prinzip“ mit Wasser entfernt worden ist, die Flechte als ein Gemüse zubereitet genießen. Nicht nur den Armen, auch den Seeleuten kann damit geholfen werden; frische Vegetabilien sind ja, nach Tourlet<sup>4)</sup>, vor treffliche Abwehr- und Heilmittel gegen den Skorbut. Auch Gelee kann man aus der Pflanze bereiten: Ein Teil der Flechtensubstanz nimmt nämlich die dreifach-zwanzigfache Menge Wasser auf; beim Stehen reißt sich das Gelee von den Gefäßwänden los, in den Rissen vermehrt sich das Wasser. So wird hier, ohne Ansprüche auf Allgemeingültigkeit, das Verhalten beschrieben, welches neuerdings als vielen Kolloiden gemeinsam erkannt und schon von Graham mit dem Namen Synäresis bezeichnet wurde.

Die Pflanze ist ja späterhin viel genauer untersucht worden; und wenn man aus dieser älteren Abhandlung keine große chemische Ausbeute davontragen kann, so erfährt man doch einige merkwürdige Kleinigkeiten; etwa auch folgende: Die grünliche Farbe des angepriesenen Gemisches ist ihrer Häblichkeit wegen ungünstig, aber man hat ja auch die häbliche Farbe der Schokolade überwinden gelernt.

Auch in der Abhandlung über Suppentabletten<sup>5)</sup> ist der chemische Teil recht einfacher Art. Es wird darauf hingewiesen, daß man aus Fleisch viel bessere, weil würziger Extrakte herstellen kann, als aus dem „weißen Fleisch“, den Gewebesteinen usw. Darum rankt sich eine Anzahl von Bemerkungen über die Fabrikation der Tabletten, die aus Buenos-Aires eingeführt werden (eine Fabrikation, auf die sich einige Jahrzehnte später Liebigs so erfolgreiche Verbesserung bezog), über den Wert dieser Tabletten für den verwundeten Soldaten, über die Methode der Peruindianer, ihr Fleisch an der Sonne zu darren, und zum Schluß gar über den Schutz gegen Motten durch Ölpapier. Immer erweist sich Proust als ein vielseitig interessanter Beobachter und geistreicher Erzähler. Er hatte nicht nur äußerlich eine gewisse „physiognomie voltairenn“<sup>6)</sup>.

Ich übergehe die sehr umfangreichen Darlegungen über das Pulver für Kanonen<sup>7)</sup>, und aus dem Aufsatz über die Feuerlunte<sup>8)</sup> sei nur erwähnt, daß die Beeinflussung der Verbrennungsgeschwindigkeit von Holz durch Metallnitrate behandelt wird. Mit diesen artilleristischen Arbeiten hängen wohl auch diejenigen über „Kohle“ aus gewissen Holzarten<sup>9)</sup> zusammen.

4. Größere Bedeutung für die wissenschaftliche Chemie besitzen Prousts Untersuchungen über Zucker, Käse, Urin. Immerhin betont er auch da immer wieder die Anwendung im praktischen Leben. Man gewinnt den Eindruck, als ob es ihm überhaupt darauf mehr ankäme, als auf eine wissenschaftlich durchgeführte Kennzeichnung des neu Gefundenen. Aber wir müssen auch nicht nach heutigen Maßstäben urteilen. Gewiß wirkten stark die wirtschaftlichen Bedingungen der Zeit und die Anteilnahme Prousts dafür; man erkennt das etwa bei einem Vergleiche mit entsprechenden Arbeiten von Scheele. Außerdem aber bot ja noch kein System der organischen Chemie mit großem speziellem Inhalte Anhaltspunkte und Vergleichsmaterial; die Stütze und das Interesse für diese Untersuchungen lag noch nicht im Rahmen der organischen Chemie selbst, weil sie davon nicht genügend zu bieten vermochte. Das wurde ja bald anders; zugleich waren es dann auch ganz andere Stoffe, denen die Arbeit galt: viel lebensfernere, viel „künstlichere“. Hier geht das Streben noch dahin, die Künstlichkeit bei der Präparation der neuen Stoffe möglichst zu verringern.

Uns mögen freilich die Darstellungsweisen und Prüfungsmethoden als noch wenig wissenschaftlich spezialisiert erscheinen. Die aus dem Zuckerrohr, der Mannapflanze, dem Honig, den Weintrauben erhaltenen Zucker werden nach Kristallisierbarkeit, Härte, Geschmack unterschieden. Die Reinigungsmethoden für den Rohrzucker wurden ja eben damals in den ersten Jahrzehnten des neuen Jahrhunderts verfeinert. Die Versuche von Marggraf und Achard waren, nach Proust, noch weit davon entfernt, einen reichlichen Ersatz für den Kolonialzucker zu liefern. Sokonnte denn der Zucker aus den Trauben besonders willkommen sein. Seine Gewinnung schloß sich an die besonders von Duthrone für Kolonialzucker ausgebildeten Methoden an; daß dabei etwas Kalksalze, besonders der Äpfelsäure, nicht entfernt werden, kann höchstens bei ungewissen Leuten Anstoß erregen. Man sollte auch bei der Raffination des Rohrzuckers nicht so peinlich sein,

<sup>3)</sup> J. 63, 81 [1806].

<sup>4)</sup> Zitiert in der Abhandlung über den Traubenzucker, J. 63, 345 [1806].

<sup>5)</sup> Extrait d'un Mémoire sur les Tablettes à bouillon, Ann. Chim. Phys. 18, 170 [1821].

<sup>6)</sup> Nach E. Regnard, Nouv. Biogr. Univ. 41 [1862].

<sup>7)</sup> Journal 1809/14.

<sup>8)</sup> Recherches sur les moyens de remplacer économiquement la corde à feu dans le service de l'Artillerie, J. 64, 249 [1807].

<sup>9)</sup> J. 48 [1799].

und zur Erhöhung der Ergiebigkeit mindestens für die Armen den „flüssigen“ Zucker nicht mit der Melasse verloren geben; man stellt ja auch weißes und dunkles Mehl her.

Diese Abhandlung über den Traubenzucker<sup>10)</sup>, die ungefähr vier Jahre nach seiner eigentlichen ersten Darstellung erschien („Seit vier Jahren zeige ich den Traubenzucker in meinen Vorlesungen“), veranlaßte großes Aufsehen, und wie es damals so ging, manches Plagiat. Wie trotzdem Proust als wahrer Entdecker anerkannt wurde, das zeigt auch ein Angebot, das Napoleon ihm machte: für 100000 Franks die Fabrikation von Zucker aus Trauben in Gang zu bringen. Proust lehnte ab; die Gründe dafür werden verschieden dargestellt, wohl ein Zeichen dafür, daß man sie recht glaubhaft nicht einmal konstruieren kann.

5. Vegetabilisches Gluten ist „die klebrige Masse, welche zurückbleibt, nachdem das Stärkemehl durch Kneten mit Wasser (aus dem Weizenmehle) entfernt worden ist“<sup>11)</sup>. Die Fermentation dieses Glutens zu einer Art Käse war schon lange vor Proust beobachtet worden; man hatte auch schon Kohlensäure, Ammoniak, Essig dabei identifiziert. Charakteristischere Stoffe erhält man beim Auswaschen des Käses: die in Alkohol lösliche Käsesäure und das darin unlösliche weiße Pulver, das Käseoxyd. Beide werden auf ihr Verhalten zu den üblichen Reagentien und besonders bei der Destillation untersucht. Das Käseoxyd sublimiert anfangs, bei stärkerem Erhitzen zerstetzt es sich mit einem sonderbaren Geruch. Der läßt darauf schließen, daß diese Substanz einerseits zu den Fettkörpern gehört, und andererseits zu den tierischen Oxyden. „Und in der Tat, sein mehr fettiger als pulvriger Griff, seine Flüchtigkeit, seine leichte Brennbarkeit und seine weiße Flamme, das reichliche Öl, das wenige Wasser und noch weniger Ammoniak, alles das scheint den öligsten oder überwasserstofften Körpern anzugehören; während andererseits seine Löslichkeit, die Leichtigkeit mit der es sich in Oxalsäure verwandelt, es den Oxyden annähern würde. Es wird, alles in allem, ein Oxyd sein, an welchem die Natur mit Sauerstoff und Stickstoff gespart hätte“<sup>12)</sup>. Anschließend wird die Käsebildung überhaupt besprochen; das leitet über zu der Kounis der Tartaren: „das alles bringt mich, ich weiß nicht wie, auf die Potaten“. Aber eigentlich weiß er doch, wie er darauf kommt: durch seine Zweifel an der Alkoholbildung aus der Stärke. -- Wieder nimmt in dieser, die Entdeckung des Leucins beschreibenden Arbeit der „angewandte“ Teil den größten Raum ein.

Die Arbeitsweise, die beim Weizen zum Gluten führt, liefert, auf den Roggen angewendet, ein neues Produkt: Es sei Hordein genannt<sup>13)</sup>. Nach der Keimung ist sein Anteil im Roggen von 55% auf 12% gesunken; hat es sich in die nunmehr stärker angereicherte Stärke verwandelt? Die Analysen dieses Ausgangsmaterials zeigen ihm, welch vortrefflich nährendes Erfrischungsmittel das Bier doch ist.

6. Zu den ersten Veröffentlichungen Prousts gehört die über Urin<sup>14)</sup>. Noch von Rouelle veranlaßt, löst sie das Problem der rätselhaften „neuen Substanz“ nicht. Auch spätere Bemühungen waren nicht so erfolgreich wie die etwa von Fourcroy und Vauquelin. Wie sie, glaubt auch er nach der Reinigung des Harnes mit Schwefelsäure Kristalle von Benzoesäure erwiesen zu haben<sup>15)</sup>; später (1829) erkannte sie Liebig als Hippursäure. Der Harnstoff, der so ganz merkwürdigerweise keinen Harngeruch hat, zerstetzt sich glatt in Ammoniumcarbonat; so daß die Elemente C, H, O, N so in ihm vereinigt sein müssen, daß sie bei der Umwandlung dieses besonders wandlungsfähigen Körpers nur Kohlensäure und Ammoniak erzeugen können. -- Die Untersuchung zielt eigentlich auf ein hervorragend lebenswichtiges Gebiet: die Bildung der Harnsteine. Nebenbei wird aber auch Nitritfikation in den Böden erörtert. Zwei Jahre vor seinem Tode erschien noch sein Büchlein über Ursachen der Harnsteinbildung<sup>16)</sup>.

7. Kleinere gelegentliche Mitteilungen über vereinfachte Herstellung einiger Präparate, oder die Bildung von eigenartigem Öl beim Auflösen gewisser Eisenschmelzen in Säuren, mögen nur eben erwähnt sein. Wie die Untersuchungen über das „Preußische Blau“, so stellen auch einige andere, über Kupferacetate zum Beispiel, die Beziehung zum anorganischen Gebiete her.

Wenn man sich in den Auseinandersetzungen mit Berthollet oder der Kritik anderer Zeitgenossen über das Geschick und die geradezu dramatische Art der Darlegung freuen kann, so erkennt man besonders an den organisch-chemischen Schriften Prousts den „Blick“ und das Geschick für praktisch wichtige Aufgaben. Vielleicht hätte er den wissenschaftlichen Wert dieser Arbeiten noch zu heben vermocht, wenn er nicht soviel Energie auf diese praktische Anwendung verbraucht hätte. Aber schließlich war doch auch sie solcher Anstrengung wert. [A. 99.]

<sup>10)</sup> Mémoire sur le sucre de raisin, J. 63, 257, 341 [1806].

<sup>11)</sup> Berzelius, Jahresbericht 1, 106 [1822].

<sup>12)</sup> Recherches sur le principe qui assaisonne les fromages, Ann. Chim. Phys. 10, 29 [1819]. (Zitat nach S. 42 f.)

<sup>13)</sup> Analyse de l'Orge avant et après sa germination, et conséquences économiques qui en résultant, Ann. Chim. Phys. 5, 337 [1817]. Vgl. auch: Faits sur le Maïs, J. 63, 449 [1806].

<sup>14)</sup> Mémoire sur une substance nouvelle trouvée dans les urines et sur la différence qu'il y a entre les divers acides phosphoriques, J. 17, 145 [1781].

<sup>15)</sup> Faits pour la connaissance des urines et des calculs, Ann. Chim. Phys. 14, 257 [1820].

<sup>16)</sup> Essai sur les causes qui peuvent amener la formation du calcul, Angers 1824.

## Einige neue Beobachtungen beim Studium des Bilirubins.

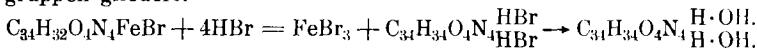
Von Prof. Dr. W. KÜSTER in Stuttgart.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Stuttgart am 21. Mai 1921 in einer gemeinschaftlichen Sitzung der Fachgruppen für organische und für mediz. pharmaz. Chemie.)

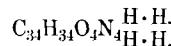
(Eingeg. 25.5. 1921.)

Das Bilirubin ist der einzige natürliche Gallenfarbstoff, der im kristallisierten Zustande gewonnen werden kann und daher als chemisches Individuum angesprochen werden darf. Sein Entstehen aus der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffs ist einwandfrei festgestellt. Es fragt sich, was für Veränderungen im Organismus dabei vor sich gehen. Das können wir nur durch Ermittlung der Konstitution beider Farbstoffe erfahren; darauf zielen die chemischen Untersuchungen. Die Grundlage derselben ist die Reinheit des zu prüfenden Stoffes. Diese ist beim Bilirubin schwer zu erreichen, weil es sich nicht nur leicht verändert, durch Licht, Luft, Säuren, Alkalien, sondern weil es auch andere Stoffe, z. B. Lösungsmittel adsorbiert. Derartige Erfahrungen macht man bereits beim Isolieren des Bilirubins aus den Rindergallensteinen mit Hilfe von Chloroform, dem besten Lösungsmittel. Dabei wird der Farbstoff chlorhaltig, was auf die analytisch ermittelten Werte, namentlich für den Kohlenstoff, von Einfluß ist. So ist man bei der Aufstellung der empirischen Formel irrgangen. Sie lautete lange  $C_{32}H_{36}O_6N_4$ , muß aber durch  $C_{33}H_{36}O_6N_4$  ersetzt werden, worauf H. Fischer zuerst hingewiesen hat.

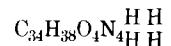
Ich habe nun gefunden, daß eine Ammoniakverbindung des Bilirubins prachtvoll kristallisiert und dieses Derivat kann auch zur direkten Gewinnung des Bilirubins aus den Rindergallensteinen benutzt werden. Man entfernt aus dem Pulver derselben alles, was durch Äther, heißes Wasser und Alkohol extrahierbar ist, macht mit Essigsäure das Bilirubin aus seinen Kalk- und Magnesiumsalzen frei, zieht wieder mit Äther und Alkohol aus und trocknet. Dann suspendiert man in reinstem Methylalkohol und leitet Ammoniakgas auf die zum Sieden erhitze Suspension, worauf der Farbstoff in Lösung geht. Diese wird abgesaugt, das Verfahren wiederholt und die vereinigten Filtrate im Wasserstoffstrom auf ein geringes Volumen gebracht. Hierbei scheidet sich bereits Bilirubin unter Entweichen von Ammoniak ab. Man bringt es durch abermaliges Aufleiten von Ammoniak in Lösung und kühlte diese stark ab, worauf Kristallisation erfolgt. Das Bilirubinammonium enthält aber Methylalkohol. Zur Entfernung desselben bringt man es in eine Ammoniakatmosphäre und entzieht das hierbei aufgenommene Ammoniak samt dem hierdurch verdrängten Methylalkohol durch Evakuieren. Andere Behandlungen würden das Bilirubinammonium verändern. Ihm kommt die Formulierung  $C_{33}H_{36}O_6N_4NH_3$  zu. Löst man es in der etwa 15fachen Menge erwärmten Pyridins auf, so kristallisiert beim Erkalten orangegefärbtes Bilirubin aus. — Das Bilirubin ist nun den durch Entfernen des Eisens aus der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffs entstehenden Porphyrinen am ehesten vergleichbar, besonders dem Hämatoporphyrin, das ebenfalls sechs Sauerstoffatome enthält, und aus dem Bromhämin unter der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig entsteht, welcher Vorgang sich in eine Anlagerung von zwei Molekülen Bromwasserstoff und in den nachfolgenden Ersatz zweier Bromatome durch zwei Hydroxylgruppen gliedert:



Ähnlich verläuft der Prozeß mit Eisessig-Jodwasserstoff, wobei es aber zur Anlagerung von vier Wasserstoffatomen kommt. Es entsteht das Mesoporphyrin.



Wird die Reduktion weiter getrieben, so bildet sich, wie H. Fischer fand, unter Anlagerung von vier weiteren Wasserstoffatomen Mesoporphyrinogen.

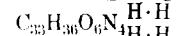


Erst dieses ist farblos, während die Porphyrine stark gefärbte Stoffe sind. Mesoporphyrin bildet sich auch durch Reduktion von Hämatoporphyrin durch Eisessig-Jodwasserstoff, aber nicht durch Natriumamalgam. Bei der Oxydation gibt Hämin und Hämatoporphyrin nur Hämatinsäure, Mesoporphyrin auch das Imin der Methyläthylmaleinsäure.

Beide Stoffe entstehen aus Pyrrolkernen. Durch die Reduktion, welche in der Seitenkette erfolgen muß, wird also ein zweiter Pyrrolkern so stabil, daß er bei der nachträglichen Oxydation erhalten bleibt. Wenn nun die Konstitution des Bilirubins der Porphyrine entspräche, müßten wir ein analoges Verhalten gegenüber den genannten Reagentien beobachten.

In der Tat gibt auch Bilirubin, wie H. Fischer fand, durch Reduktion mittels Natriumamalgam zunächst

Mesobilirubin (gelb gefärbt)



dann Mesobilirubinogen (farblos)

