

In meiner letzten Publikation (d. Ber. VIII, 1635) bemerkte ich, dass der Nachtheil einer zu starken Färbung der Bromsilberschicht wie ich sie früher bemerkt, sich durch Belichten von der Rückseite der Platte vermeiden lasse. Bei genauerer Prüfung hat sich jedoch herausgestellt, dass dieses nur in beschränktem Maasse der Fall ist. Man wird daher bei jedem neuen Farbstoff durch Versuche die Concentration feststellen müssen, die die günstigste Wirkung zeigt. Hierzu sind freilich viele Proben nöthig. Von einer gesättigten Lösung von Naphtalinroth gab 1 Tropfen zu 10 Cubm. Alkohol gesetzt eine Tinktur, die absolut keine Gelbempfindlichkeit auf Ag Br₂ erzeugte; erst als dieselbe auf das Fünffache verdünnt wurde, trat dieselbe deutlich hervor und steigerte sich bei der Anwendung einer zehnfach verdünnten Lösung noch höher.

Von einer gesättigten Methylrosanilinpikratlösung genügten 3 Tropfen zu 10 CC., um eine kräftige Rothempfindlichkeit zwischen C und B zu erzeugen; stärkere Lösungen wirkten viel weniger günstig. Es ist noch zu bemerken, dass die Lösungen des Pikratgrüns sowohl als des Aldehydgrüns in Alkohol sich nicht lange halten, sie werden bald blässer und zeigen dann statt der kräftigen Absorption bei C nur eine schwache an gleicher Stelle, ausserdem einen schwachen Absorptionsstreif neben D in Gelb. Zu gleicher Zeit hört die photographische Wirkung auf.

Berlin, im April 1876.

183. C. Böttinger: Die trockne Destillation der Weinsäure. (Aufklärungsversuch I.)

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 8. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der trocknen Destillation der Weinsäure entstehen je nach den eingehaltenen Bedingungen, Zeit und Höhe der Temperatur, die verschiedenartigsten Produkte. So erhält Berzelius beim allmählichen Erhitzen der Weinsäure auf 220° C. unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure, ein Destillat, welches aus Wasser, Holzgeist oder etwas Aehnlichem, Essigsäure, Brenztraubensäure, einem dicken Syrup und Brenzweinsäure besteht. In der Retorte bleibt bei diesem Verfahren ein schwarzer, halbflüssiger, beim Erkalten fest werdender Rückstand. Bei der Destillation der Weinsäure zwischen 170—190° gewinnt Pelouze viel Kohlensäure, Wasser und Brenzweinsäure, dagegen wenig Aethylen, Essigsäure, Brenzöl und Kohle und constatirt, dass bei einer Temperatur zwischen 200—300° erstere

drei Produkte ab-, letztere drei zunehmen und dass bei der Destillation auf freiem Feuer sehr wenig Brenzweinsäure, Kohlensäure und Wasser, dagegen höchst concentrirte Essigsäure, viel Aethylen, Brenzöl und Kohle gewonnen werde. Er hat die Brenztraubensäure nicht erkannt.

Arppe gewinnt 7—8 pCt. Brenzweinsäure, wenn er eine Retorte zu $\frac{3}{4}$ mit einem gepulverten Gemenge von gleichviel Tartarsäure und Bimstein füllt und sehr behutsam erhitzt, so dass die Destillation zwölf Stunden in Anspruch nimmt.

Ausser diesen Produkten erhielten Wislicenus und Stadnicki eine neue Säure, welche sie Pyrotritisäure nennen.

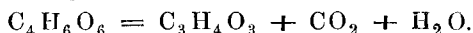
Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die trockne Destillation der Weinsäure ein ziemlich verwickelter Process zu sein scheint. Indessen fanden sich bald Thatsachen, welche gehörig benutzt zu seiner Vereinfachung wesentlich beigetragen haben würden. So erhielt Moldenhauer bei trockner Destillation der Glycerinsäure Brenztraubensäure und Brenzweinsäure und beobachtete, dass die letztere ihre Entstehung vorgebildeter Brenztraubensäure verdanke. Völckel constatirt die Bildung von Brenzweinsäure bei der trocknen Destillation der nichtflüchtigen Brenztraubensäuremodification. Ich habe beim Kochen einer theilweise mit Barythydrat neutralisirten Lösung der Brenztraubensäure ausser Brenzweinsäure noch Uvinsäure, Essigsäure etc. und Kohlensäure gewonnen und zugleich gezeigt, dass die Brenztraubensäure bei der Destillation zum Theil in die nämlichen Produkte zerfällt.

Aus diesen Thatsachen würde sich zur Genüge ergeben, dass die trockne Destillation der Weinsäure ein verhältnissmässig einfacher Vorgang sei, dass sie, unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure in Brenztraubensäure zerlegt werde und diese ihrerseits zur Bildung der weiteren Produkte Veranlassung gebe. Gleichzeitig findet an zeitweis zu stark erhitzten Stellen eine secundäre Reaction statt, welcher andere Verbindungen, namentlich Essigsäure, ihre Entstehung verdanken. Thatsächlich bleibt in den Retorten bei richtig geleiteter Operation nur ein ganz dünner Kohlenbeschlag und findet eine eigentliche Verkohlung der Masse überhaupt nicht statt.

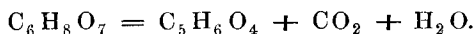
Um vorgenannten Schluss über jeden Zweifel zu erheben, kochte ich Brenztraubensäure acht Stunden am Rückflusskühler. Während am Anfange der Operation die Flüssigkeit glatte Siedeerscheinungen zeigte, verdickte sie sich nach und nach immer mehr, wurde dunkler und nahmen die Oelstreifen beträchtlich ab. Während des ganzen Vorgangs entweicht Kohlensäure, welche von vorgelegtem Barythydrat absorbirt wurde. Ein anderes Gas tritt nicht auf. Gegen das Ende der Operation bemerkte ich über der noch siedenden Flüssigkeit das Herumfliegen kleiner Flitterchen, ein sicheres Zeichen, dass ein leicht

fest werdender Körper vorliegt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem dunkeln Harz, mit genau dem Aussehen, wie die Rückstände, welche man beim Fractioniren der Brenztraubensäure gewinnt. Beim Versuch dasselbe zu destilliren erhob sich nur ein Tropfen und zog ich daher seine Behandlung mit Wasser vor. Beim Auskochen damit erzielte ich eine Säurelösung, aus welcher ich mit leichter Mühe krystallisirte Brenzweinsäure, Uvinsäure, identisch mit Pyrotritorsäure und kleine Mengen Essigsäure gewinnen konnte. Brenzweinsäureanhydrid wird bei diesem Versuch nicht gebildet. Die Hauptmasse der Brenztraubensäure war indessen in ein beim Erwärmen flüssig, beim Erkalten fest werdendes Harz verwandelt worden. Dieses löst sich beim längeren Kochen mit Barythydrat nur zum Theil und scheidet die Lösung beim Ansäuern einen flockigen, gelben Körper ab. Denselben habe ich wiederholt zu beobachten Gelegenheit gehabt, wenn ich den beim Fractioniren der Brenztraubensäure bleibenden Rückstand in Alkali aufnahm und die erzielte Lösung mit Säure versetzte. Seiner unangenehmen Eigenschaften wegen habe ich ihn nicht untersucht.

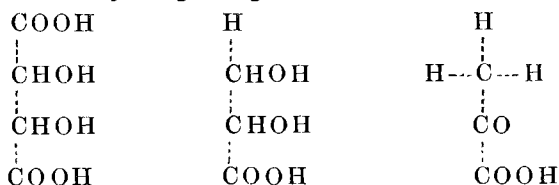
Aus diesem Versuch ergibt sich unzweideutig, dass die Zersetzung der Weinsäure bei der Destillation in geeigneten Bedingungen, theoretisch nach folgender Gleichung verläuft:



Dieser Fall ist daher analog der Bildung von Citraconsäure (Anhydrid) und Itaconsäure aus Citronensäure:



Die Zersetzung der Weinsäure ist sogar ein viel klarerer Process als die der Citronensäure, da wir die Constitution des Ausgangkörpers und des gebildeten Productes mit angenäherter Sicherheit kennen. Er unterscheidet sich von demselben indessen wesentlich darin, dass bei der Destillation der Citronensäure die Wasserabspaltung zuerst erfolgt und Aconitsäure gebildet wird. Bei der Weinsäure wird ebenfalls Wasser abgeschieden und Anhydrid gebildet, aber die Entstehung der Brenztraubensäure aus Glycerinsäure zwingt uns zur Annahme, dass die Kohlensäureabgabe vor der in dem Processe maassgebenden Wasserabspaltung erfolgen kann. Wir haben:



und sind demnach berechtigt, die Glycerinsäure als Zwischenstufe anzunehmen. Nun zersetzt sich diese Säure schon bei 140° C. unter

Bildung eigenthümlicher, wahrscheinlich anhydridartiger Produkte, woraus mir hervorzugehen scheint, dass die Brenztraubensäure ihre Bildung einem sowohl aus der Weinsäure als auch der Glycerinsäure entstehenden identischen Produkte verdankt.

Setzt man ein Gemenge gepulverter Weinsäure mit überschüssigem Barythydrat Wochen lang einer Temperatur von 100—110° C. aus, so gelingt es, die Abspaltung von Kohlensäure und die Bildung eigenthümlicher in Aether löslicher Produkte von unangenehmen Geruch nachzuweisen, Glycerinsäure wird nicht gebildet.

Bonn, 6. Mai 1876.

184. E. v. Gorup und H. Will: Fortgesetzte Beobachtungen über peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche.

(Dritte Mittheilung.¹⁾)

(Eingegangen am 5. Mai; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen diastatischer und peptonbildender Fermente in den Pflanzen mussten unsere Aufmerksamkeit auf die von J. D. Hooker in seinem Vortrage auf der brittischen Naturforscherversammlung in Belfast (Nature Vol. X, No. 353, p. 366) gemachten höchst merkwürdigen Mittheilungen über die eiweissverdauende Kraft des *Nepenthessecretes* lenken; denn dass es sich hier ebenso wie bei den von uns nachgewiesenen peptonbildenden Fermenten um Fermentwirkung handelte, konnte nicht wohl bezweifelt werden. Hooker fand, dass die von zahlreichen Drüsen im Inneren des Schlauches verschiedener Species von *Nepenthes* („Kannenschlauch“) secernirte Flüssigkeit, welche nach seinen Beobachtungen stets sauer reagirte, auf Eierweiss, rohes Fleisch, Faserstoff und Knorpelsubstanz verdauend, d. h. lösend wirkte. In allen Fällen fand er diese Wirkung sehr deutlich, in manchen geradezu überraschend. Er beobachtete weiterhin, dass die Wirkung eine weniger energische war, wenn er die aus den Kannen (Schläuchen) entleerten Flüssigkeiten in Glasgefässen mit den zu verdauenden Substanzen in Berührung brachte, wie dann, wenn er die letzteren in die Flüssigkeit der Schläuche einer lebenden Pflanze eintauchte. Auch fand er, dass die Auflösung ohne alle Fäulnisserscheinungen erfolgt. Hooker hält es nach seinen Beobachtungen für wahrscheinlich, dass eine wie Pepsin wirkende Substanz von der inneren Wand des Schlauches abgegeben wird, aber vorzugsweise, nachdem thierische Substanzen in die saure Flüssigkeit gelangt sind. Nach seiner Ansicht würde dem-

¹⁾ Vergl. diese Ber. VII, 1478; VIII, 1510.