

Der Camphor dagegen gab als einziges, in Wasser unlösliches Oxydationsprodukt Camphorsäure.

Was nun die Angabe Kachler's anlangt, dass als letzte Oxydationsprodukte des Camphors von nichtflüchtigen Säuren Camphorsäure und Camphoronsäure gebildet würden, so muss ich dem schon deshalb widersprechen, weil die Camphorsäure selbst beim Kochen mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung weiter oxydirt wird, sodass durch ihre Oxydationsprodukte möglicher Weise die Angaben Ballo's bestätigt werden könnten.

Breslau, Laboratorium des Prof. Poleck.

464. O. Loew und Th. Bokorny: Ueber die Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas.

(Eingegangen am 2. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ausgehend von einer Hypothese über die Bildung des Albumins, welche der eine von uns im vergangenen Jahre aufgestellt hatte (Pflüger's Archiv XXII), haben wir vor einiger Zeit die Thatsache gefunden, dass lebende Zellen sich chemisch verschieden von todtten verhalten, indem das lebende Protoplasma durch das Vermögen, ausserordentlich verdünnte alkalische Silberlösungen zu reduciren, Aldehydnatur verräth, das todtte aber nicht. Wir haben zuerst in Pflüger's Archiv (XXIV) diese Erscheinung beschrieben und Argumente beigebracht, welche eine andere Deutung jener Reaktion als die von uns gegebene nach unserer Ansicht ausschlossen.

Nun hat sich J. Reinke (diese Berichte XIV, 2150) gegen unsere Deutung ausgesprochen und geglaubt, dass wenigstens ein Theil jener Reaktion auf Rechnung einer flüchtigen, aldehydartigen Substanz, welche nach seinen Untersuchungen in grünen Zellen sehr verbreitet ist und welche er für Formaldehyd zu halten geneigt ist, zurückzuführen sei. Doch können wir die triftigsten Beweise für die Richtigkeit unserer Ansicht beibringen, und wir würden mit Recht den Vorwurf eines grossen Leichtsinnes zu tragen haben, wenn ein solcher Einwurf begründet werden könnte.

Schon gleich bei unseren ersten Versuchen warfen wir uns selbst die Frage auf, ob hier vielleicht ein Stoff in Betracht kommen könne, der nichts mit den Lebensfunktionen zu thun habe. Schon damals war es unsere Meinung, dass wir hier den Formaldehyd¹⁾, das lange gesuchte erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure im Pflanzenleibe,

¹⁾ Ueber die Bildung des Formaldehyds aus Kohlensäure hat wohl Erlenmeyer (Bayr. Akad. Ber. 1877, S. 292) die plausibelste Ansicht aufgestellt.

zu berücksichtigen haben würden, und wir unterwarfen deshalb eine grössere Portion der Algen *Zygnema* und *Spirogyra* der Destillation mit Wasser, da diese die Hauptobjekte bei unsern Versuchen bildeten (neben vielen andern Objekten, wie Keimlingen, die noch gar kein Chlorophyll gebildet hatten). Die ersten Cubikcentimeter des Destillats untersuchten wir sorgfältig auf silberreducirende Substanzen, aber mit völlig negativem Erfolg. Wir kamen deshalb zum Schluss, dass, wenn auch Formaldehyd als das erste Assimilationsprodukt betrachtet werden muss, dasselbe (wenigstens in diesem Falle) so schnell weiter verwendet wird, dass keine Spur davon nachzuweisen ist. Ob die von Reinke beobachteten Eigenschaften der aus Reben-, Farn- und Coniferenblättern, Moosen und Algen erhaltenen Destillate wirklich auf Formaldehyd¹⁾ zurückzuführen sind, hat Reinke selbst noch nicht mit voller Gewissheit ausgesprochen. Was dagegen die reducirenden Eigenschaften der Destillate von Pappel- und Weidenblättern betrifft, so wäre es nicht unmöglich, dass hier Salicylaldehyd oder ein nächstes Derivat desselben vorliegt. Reinke's Meinung, dass der hohe Siedepunkt der aromatischen Aldehyde gegen diese Möglichkeit spräche, ist unbegründet, da ja auch verhältnissmässig hoch siedende Substanzen mit Wasserdämpfen übergehen können.

Ausser den fetten und aromatischen Aldehyden haben wir schon von Anfang an noch verschiedene andere Körper ins Auge gefasst, die bei der von uns ausgebildeten Lebensreaktion etwa zu einer Täuschung hätten führen können, so namentlich Zucker und Gerbstoff, die ja sehr häufig in Pflanzenzellen vorkommen und ebenfalls durch nicht unbedeutendes Silberreduktionsvermögen ausgezeichnet sind. Der Einwurf, dass Zucker jene Reaktion hervorgerufen habe, ist schon dadurch hinfällig, dass auch Zellen reduciren, welche keine Spur Zucker enthalten. Dasselbe gilt von Gerbstoff, der sich übrigens bei den Algen viel häufiger nachweisen lässt als Zucker. Wir haben in unserer kürzlich erschienenen Schrift²⁾ alle diese Einwürfe gründlicher Betrachtung unterzogen und möchten hier nur die eine Bemerkung anfügen, dass aus so ausserordentlich verdünnter alkalischer Silberlösung (die von uns gewöhnlich angewandte hatte $\frac{1}{157000}$ Ag-Gehalt), welche von lebenden Zellen noch leicht reducirt wird, Zucker und Gerbstoff längst kein metallisches Silber mehr abzuscheiden vermögen.

¹⁾ Die Beobachtung von Tollens (diese Berichte XIV, 1960), dass bei Gegenwart von fixem Alkali die ammoniakalische Silberlösung viel empfindlicher gegen Aldehyde wird, ist übrigens eine sehr alte und hat sie schon Liebig in seinen Vorlesungen erwähnt. Wir haben auch bei unseren ersten Versuchen über lebendes Protoplasma, längst vor der Tollens'schen Mittheilung, von jener Thatsache Gebrauch gemacht (siehe Pflüger's Archiv XXIV).

²⁾ Die chemische Ursache des Lebens, theoretisch und experimentell nachgewiesen von O. Loew und Th. Bokorny. Mit einer colorirten Tafel.

Lebende Zellen reduciren die alkalische Silberlösung selbst noch bei dem Zwanzigfachen der oben angegebenen Verdünnung (noch bei $\frac{1}{200000}$ Ag-Gehalt).

Dass es sich überhaupt hier nicht um einen in Wasser löslichen Stoff, weder um Formaldehyd, noch um irgend einen anderen löslichen Körper handelt, geht schon daraus hervor, dass die Zellen auch durch Tödtungsarten, bei welchen keine merkbare Menge eines löslichen Stoffes austritt, ihr Silberreduktionsvermögen verlieren; ferner daraus, dass eine verdünnte alkalische Silberlösung ($\frac{1}{157000}$ Ag-Gehalt) von den lebenden Zellen stärker reducirt wird, als eine concentrirte $\frac{1}{1570}$ Ag enthaltend), was offenbar daher rührt, dass in der concentrirteren Lösung die Zellen rascher absterben. Ferner spricht gegen jene Möglichkeit schon die mikroskopische Betrachtung der Reaktion: Der Zellsaft, der bei der häufig während der Reaktion stattfindenden Contraction des Plasmaschlauches durch diesen hindurch filtrirt und in den Räumen zwischen Zellhaut und Plasmaschlauch gut zu sehen ist, enthält niemals metallisches Silber.

Der innige Zusammenhang zwischen Silberreduktionsvermögen und Leben der Zellen erhellt entschieden daraus, dass nach den mannigfaltigsten Tödtungsarten immer die Reaktion ausblieb. Wir haben, wie Jeder, der sich für die Sache interessirt, aus unserer oben citirten Schrift entnehmen kann, die mannigfaltigsten Tödtungsarten an den Algenzellen vorgenommen und stets mit dem Absterben ein Ausbleiben der Silberreduktion beobachtet, mochte nun der Tod durch Austrocknen, mechanischen Stoss, elektrische Schläge, Aushungern (Lichtentziehung), Erstickung in Kohlensäure, durch Aetherdunst, Petroleum, Schwefelwasserstoff, Säuren, Alkalien, Kochsalzlösung, ferner durch Einwirkung von Kupfervitriol, Gerbsäure oder Phenol erfolgt sein. Wie wäre es ferner erklärlich, dass das Silberreduktionsvermögen genau mit dem Temperaturgrade aufhört, bei dem auch das Leben erlischt? Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass es das lebende Protoplasma oder allgemeiner das aktive Eigenschaften an sich tragende Eiweiss der Zelle ist, welches Aldehydgruppen enthält, die sich beim Absterben verschieben; aus lebendem Protoplasma wird todes, aktives Eiweiss zu passivem. Der Raum gestattet uns nicht, hier näher auf unsere Vorstellungen einzugehen; wir müssen in dieser Beziehung auf unsere Schrift verweisen.

Nach Reinke's Ansicht (Studien über Protoplasma, von J. Reinke und H. Rodewald) ist das Protoplasma „ein materielles System von spezifischer Configuration und spezifischer Bewegung, in dem durch das Gefüge seiner Teile die eigenartigen Bewegungen automatisch zum Ausdruck gebracht werden“. Das Leben ist nach ihm „nicht das Ergebniss von Wirkungen einer besonderen Kraft, sondern ein besonderer Zustand“ (S. 81). Nach unserer Meinung

aber wird die Atombewegung im lebenden Protoplasma nicht bedingt durch jene spezifische Configuration, sondern nur in bestimmter Weise durch diese modificirt und kann in Folge des spezifischen Protoplasmaabbaues zu den mannigfaltigsten Arbeiten verwendet werden, wie etwa die Dampfkraft durch verschiedene Maschinen. Jene von der Struktur an und für sich unabhängige Kraft ist, wie wir bewiesen haben, die Energie der Aldehydgruppe. Ist unsere Ansicht richtig, so müssen auch dreierlei Absterbemodi bei der Zelle möglich sein: 1) Absterben durch gleichzeitige Vernichtung von Configuration und Kraft; 2) Absterben durch Zerstörung der Configuration allein; 3) Absterben durch Wegnahme der Kraft allein. Gewöhnlich geht die Zerstörung der Configuration mit der Vernichtung der Kraft Hand in Hand, während 2) und 3) als Ausnahmefälle zu bezeichnen sind. Solche Fälle haben wir in unserer Schrift (S. 19) erwähnt und wollen hier nur kurz die Tödtung durch Alkaloide besprechen, weil Reinke diese als Gegenbeweis gegen uns benutzen will. In diesem Falle bleibt nämlich ausnahmsweise, trotz gestörter Struktur des Protoplasmas, das Silberreduktionsvermögen erhalten. Doch ist hier die sichtbare Veränderung des Protoplasmas eine ganz andere als bei anderen Tödtungsarten, wie z. B. beim Liegen in Gerbsäure oder bei Tödtung durch Erstickung. Das Plasma wird z. B. bei Einwirkung einer einprocentigen Lösung von essigsaurem Strychnin durch starke Granulation undurchsichtig, contrahirt sich nicht so stark wie sonst und dieser Zustand wird selbst durch achttägiges Verweilen in jener Lösung nicht im mindesten verändert. Das Strychnin, dessen Gegenwart in den Zellen leicht nachweisbar ist, verbindet sich hier offenbar mit den Molekülen des aktiven Albumins so, dass die Verschiebung der Aldehydgruppen mit den benachbarten Amidgruppen nicht stattfinden kann (Näheres hierüber in unserer Schrift S. 17, 20 und 58); und zwar ist das Hinderniss so gross, das selbst durch absoluten Alkohol das Silberreduktionsvermögen, welches dieser bei gesunden Zellen in der Regel schon in 20 Sekunden vernichtet, nicht mehr aufgehoben werden kann. Auch durch Austrocknen und Kochen wird es jetzt nicht mehr vernichtet, wohl aber durch verdünnte Säuren und Alkalien, sowie durch zwölfstündiges Liegen in einprocentiger Gerbstofflösung, offenbar deshalb, weil durch letztere Mittel die Verbindung zwischen Strychnin und aktivem Albumin aufgehoben und so die Verschiebung der Aldehydgruppen ermöglicht wird. Weit entfernt also, dass die Erscheinungen bei Vergiftung mit Alkaloiden ein Beweis gegen unsere Ansicht sind, bilden sie gerade eine kräftige Stütze derselben.

Die Ansicht Reinke's, dass kein chemischer Unterschied zwischen lebendem und totem Protoplasma bestünde, ist freilich die jetzt noch allgemein verbreitete; hat ja erst 1875 Pflüger als der erste

den Gedanken geäußert, dass hier ein chemischer Unterschied herrschen müsse. Wenn wir nun diesen Unterschied in dem Vorhandensein resp. Fehlen der Aldehydgruppen suchen, so glauben wir hiefür positive, zwingende Beweise beigebracht zu haben, welche sich wohl mit der Zeit Anerkennung verschaffen dürften. Da diese Frage unzweifelhaft von grosser Bedeutung ist, so kann es nur wünschenswerth sein, dass recht viele Forscher eine möglichst gründliche Kritik hierüber üben. Nur einen, vielleicht nicht unberechtigten Wunsch möchten wir noch ausdrücken, dass Jeder, der die besprochene Reaktion anders zu deuten versucht, sich auch die geringe Mühe mache, die Reaktion selbst nach unseren Vorschriften anzustellen.

München, 1. November 1881.

465. Eug. Lellmann: Eine neue Bildungsweise von Methenyldiphenylamidin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Göttingen.]

(Eingegangen am 8. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht Phenylurethane herzustellen, in welchen der Wasserstoff der Amidgruppe durch einen Säurerest vertreten ist, untersuchte ich die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf verschiedene Anilide. Ersterer wirkt auf Acetanilid und Benzanilid auch bei höherer Temperatur und unter Druck nicht ein, leicht geht jedoch eine Umsetzung mit Formanilid vor sich. Bringt man letzteres mit der äquivalenten Menge Chlorameisensäureäther in Berührung, so löst sich das Anilid bald auf; nach einiger Zeit beginnt dann eine Gasentwicklung und Ausscheidung von einem Krystallmagma. Diesen Process kann man durch die Wärme eines Wasserbades zu einem sehr stürmischen machen. Nach beendigter Reaktion wurde der ausgeschiedene farblose Körper in Alkohol aufgenommen, und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt; da sie jedoch keine Krystalle abschied, brachte ich sie zur Trockne und untersuchte den blätterig krystallinischen Rückstand, derselbe bestand aus salzsaurem Anilin.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das Produkt der Einwirkung von Formanilid und Chlorameisensäureäther in verdünntem Alkohol gelöst, und die Lösung sofort mit Natronlauge versetzt. Hierbei schied sich ein flockiger Niederschlag ab, welcher abfiltrirt und gewaschen wurde. Aus Petroleumäther krystallisirte der Körper in langen, verfilzten Nadeln, welche den Schmelzpunkt 137° zeigten.

Durch die Analyse und den Schmelzpunkt wurde die erhaltene Verbindung als Methenyldiphenylamidin charakterisirt.