

auf diese umfangreiche Arbeit einzugehen. Ich gestatte mir aber, derselben ein Beispiel, welches die Sachlage gut illustriert, zu entnehmen.

Etiolierte Blätter von *Vicia Faba* wurden nach einander mit einem Luftstrom, bis keine Kohlensäure sich mehr ausschied, und dann mit Hydroperoxyd behandelt, und die entstandene Kohlensäure in beiden Fällen getrennt bestimmt. Erhalten (auf 100 g Blätter): im Luftstrom 800 mg, mit Hydroperoxyd 1694 mg Kohlensäure.

Die Thatsache, dass durch die Einwirkung von Hydroperoxyd eine so grosse Kohlensäuremenge entstanden war, ist ein klarer Beweis dafür, dass auch hier eine spezifische Peroxydase thätig war, welche Reservestoffe unter Mitwirkung einer Oxygenase und, nach Verbrauch derselben, des zugesetzten Hydroperoxyds oxydirte. Dass es sich thatsächlich hier um eine enzymatische Oxydation von Reservestoffen handelt, geht weiter daraus hervor, dass auf Zuckerlösung cultivirte, etiolirte Blätter von *Vicia Faba* unter gleichen Bedingungen folgende Kohlensäuremengen ergaben: im Luftstrom 2743 mg, mit Hydroperoxyd 4932 mg Kohlensäure (auf 100 g Blätter). Je grösser die Menge der in den Blättern aufgespeicherten Reservematerialien war, desto mehr Kohlensäure wurde beim Behandeln der Objecte mit Luft und mit Hydroperoxyd ausgeschieden.

Ueberblickt man also sämtliche, auf das Gebiet der biochemischen Oxydationsvorgänge bezüglichen Thatsachen, so gelangt man zum Schluss, dass dieselben im Sinne der Athmungstheorie, welche, einerseits auf der modernen Lehre von der langsamen Oxydation, andererseits auf der modernen Lehre von den Enzymwirkungen beruht, sich am besten und einfachsten erklären lassen.

Genf, Privatlaboratorium.

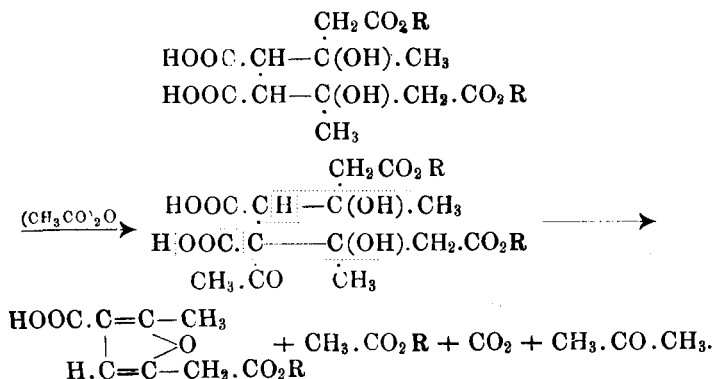
332. G. Schroeter: Zur Frage nach der Bildung der Methronsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

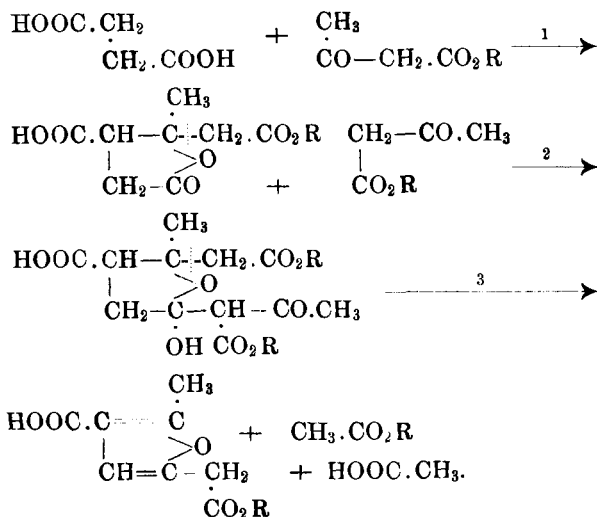
(Eingegangen am 30. Mai 1906.)

In dem letzten Heft dieser Berichte (S. 1859) macht Hypolyt Trepbilleff in einer Mittheilung »Zur Frage nach der Structur der Methronsäure« die Annahme, dass bei der Bildung der Methronsäure 2 Mol. Acetessigester auf 1 Mol. Bernsteinsäure einwirken. Ich möchte hierzu bemerken, dass ich diese Ansicht bereits in der 9. und 10. Auflage des von R. Anschütz und mir herausgegebenen »Lehrbuchs der

organischen Chemie (II. Bd., 9. Aufl. [1901], S. 553; 10. Aufl. [1905], S. 608) zum Ausdruck gebracht habe. Trepheileff macht jedoch — allerdings nur mit allem Vorbehalt — die weitere Annahme, dass Essigsäureanhydrid vorübergehend unter Bildung einer β -Ketonsäure in das Molekül einträte, entsprechend dem Schema:



Demgegenüber habe ich l. c. folgende Auffassung der Methronsäurebildung angenommen, die ich hier etwas ausführlicher zum Ausdruck bringe als im Lehrbuch:



Die *erste Phase* entspricht der Paraconsäurebildung aus bernsteinsäurem Natrium und Aldehyden; in *zweiter Phase* condensirt sich das Carbonyl der Lactongruppe aldolartig mit der CH_2 -Gruppe eines zweiten Mol. Acetessigester; die *dritte Phase* stellt eine Ester- bzw.

Säure-Spaltung der beiden Mol. Acetessigester dar — wahrscheinlich bewirkt durch überschüssiges Natriumsuccinat —, nebenbei stellen sich unter Wasserabspaltung die Doppelbindungen des Furan-kerns ein.

Meine Auffassung scheint mir plausibler als die Trepheleff's, 1. weil sie die Spaltung der beiden Acetessigesterreste: auf der einen Seite unter Zurücklassung der CH_3 -Gruppe, auf der anderen Seite unter Zurücklassung der CH_2COOR -Gruppe erklärt, während nach Trepheleff sich die beiden Acetessigester-moleküle symmetrisch mit dem Natriumsuccinat condensiren, und folgerichtig hernach auch gleichmässig spalten müssten unter beiderseitiger Zurücklassung von Methylgruppen; 2. weil sie das Hereinziehen des Essigsäureanhydrids erübrigt, durch welche der Reactionsmechanismus in unnöthiger und unwahrscheinlicher Weise complicirt wird; das von Trepheleff beobachtete Auftreten von Kohlensäure und Aceton als Nebenproducte wird durch partielle Ketonspaltung von Acetessigester genügend erklärt.

Experimentell würde meine Auffassung bewiesen sein, wenn es

$$\text{HOOC.CH-CH.CH}_3$$
 gelänge, Methylparaconsäure, $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3\text{-CO} \end{array} \begin{array}{c} > \text{O} \\ / \end{array}$, mit Acetessigester

zu condensiren und das Product zu Methronsäure abzubauen.

Die von Trepheleff in seiner zweiten Mittheilung (S. 1863) gemachte Angabe über die Bildung von Succinylobernsteinsäureester bei der Einwirkung von Natriumacetessigester auf γ -Bromacetessigester kann ich bestätigen nach Versuchen, die Hr. stud. chem. Henseler vor Jahresfrist auf meine Veranlassung im hiesigen Institut anstellte.

333. August Klages:

Alkaloidsalze der inactiven *sec.*-Butylbenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 6. Juni 1906.)

Der einfachste Vertreter von asymmetrischen Benzolkohlenwasserstoffen ist das *sec.*-Butylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, das sich durch Reduction des Aethovinylnbenzols¹⁾ leicht in reinem Zustande gewinnen lässt. Nach den Versuchen von Klages und Sautter²⁾ neigen active Benzolkohlenwasserstoffe so wenig zur Racemisirung, dass sie unverändert aus ihren Sulfosäuren regenerirt werden können. Es wurde daher versucht, die Spaltung der racemischen *sec.*-Butylbenzol-

¹⁾ A. Klages, diese Berichte 35, 3509 [1902].

²⁾ Diese Berichte 37, 649 [1904].