Mischungen von Alkohol, mit welchen ich meine Versuche angestellt habe.

Ueber die Oxydation organischer Verbindungen; von *Justus Liebig.*

In den Versuchen der Herren Schlieper und Guckelberger über die Oxydation des Leims, Kässtoffs, Albumins und Fibrins, wurde als eins der merkwürdigsten und constantesten Producte eine ätherartige Flüssigkeit, das Valeronitril erhalten, welches die Elemente des baldriansauren Ammoniaks enthält, von dem sich die Elemente des Wassers (und darin aller Sauerstoff der Säure) getrennt haben.

Durch einen Oxydationsproceß entstanden, gehört die Bildung dieses *sauerstofffreien* und stickstoffhaltigen Körpers gewiß zu den unerwartetsten Thatsachen, und es erschien deshalb nicht uninteressant, die Entstehung desselben einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Die genannten Thiersubstanzen werden bekanntlich durch die Einwirkung von kaustischen Alkalien, sowie von Säuren in höheren Temperaturen vollständig zerlegt. Aus der Untersuchung von Fr. Bopp (diese Ann. Bd. LXIX S. 16) ergibt sich, daß man in beiden Zersetzungsprocessen aus Fibrin, Albumin und Kässtoff zwei stickstoffhaltige Verbindungen erhält, das Tyrosin und das Leucin; aus Leim entsteht durch die Einwirkung der Säuren und Alkalien Leucin und Glycocoll. Leucin und Tyrosin entstehen ebenfalls in dem Fäulnißproceß des Albumins, Fibrins und Kässtoffs. Die Beständigkeit der Bildung dieser Körper in drei so verschiedenen Zersetzungsweisen giebt der Vermuthung Raum, daß Albumin, Fibrin und Kässtoff gepaarte Verbindungen sind, welche als Paarlinge unter andern Leucin und Tyrosin enthalten. In ähnlicher Weise scheint das

Glycocoll oder eine Verbindung, welche beim Hinzutreten von den Elementen des Wassers Glycocoll bildet, ein Paarling der Leims substanz zu seyn.

Die grössere Masse der andern Producte, welche durch Säuren und Alkalien, sowie durch Fäulniss aus den genannten Thierstoffen entstehen, sind stickstofffrei, es sind organische Säuren, Buttersäure, Valeriansäure, Metacetonsäure, Essigsäure. Buttersäure macht die Hauptmasse derselben aus. In den Versuchen von Bopp wurden, aus den der Fäulniss unterworfenen Thiersubstanzen, viele Pfunde reiner und wasserfreier Buttersäure dargestellt.

Aus allen der Oxydation unterworfenen Thiersubstanzen erhielt Herr Guckelberger, aber in ungleichen Verhältnissen, unter den stickstofffreien Producten, Buttersäure, Capronsäure, Valeriansäure, Metacetonsäure, Essigsäure, Ameisensäure, sodann mehrere Aldehyde, Aldehyd der Essigsäure, Buttersäure, Metacetonsäure und Bittermandelöl. Die stickstoffhaltigen bestanden aus Blausäure und Valeronitril. Der Rückstand der Destillation dieser Thierstoffe mit Schwefelsäure und Braunstein enthielt weder Leucin noch Tyrosin.

Als gepaarte Verbindungen gedacht, würden Albumin, Fibrin und Kässtoff aus einer Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen bestehen, welche beim Hinzutreten der Elemente des Wassers und von *Sauerstoff* in Ammoniak, Leucin, Tyrosin (beim Leim in Glycocoll), oder in Ammoniak, Valeronitril und Blausäure und in Aldehyde oder organische Säuren sich spalten würden.

Die erwähnten Producte entstehen in einer Mischung, welche Braunstein oder chromsaures Kali und *freie Schwefelsäure* enthält und es ist ganz wahrscheinlich, daß der Oxydation, eine Spaltung des Albumins, des Caseins, Fibrins und Leims durch die Wirkung der Säure in Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Glycocoll und auf der andern Seite in gewisse stickstofffreie Producte

vorangeht, ganz wie es geschehen würde, wenn der Braunstein nicht vorhanden wäre.

Nach beiden Voraussetzungen wären Valeronitril und Blausäure secundäre Zersetzungsproducte, entstanden durch die Einwirkung der Säuren, bei Gegenwart von Sauerstoff, auf eins oder das andere, der durch Alkali, Säuren und Fäulnifs entstehenden festen und nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Producte, des Leucins, Tyrosins oder Glycocolls.

Diese Ansicht hat sich, was das Valeronitril und vielleicht die Blausäure betrifft, vollkommen bestätigt.

Wenn man Leucin (Käsoxyd Gmelin's, Aposepedin Proust's) mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt, so erhält man als flüchtige Producte Valeronitril und Kohlensäure. Bei Anwendung concentrirterer Säure ist das Destillat sauer, von Valeriansäure, und in diesem Fall bleibt Ammoniak im Rückstand.

Beim Hinzutreten von Sauerstoff spaltet sich demnach das Leucin in Valeronitril, Kohlensäure und Wasser.

Nach den Versuchen von Fr. Bopp liefert Tyrosin bei Behandlung mit Oxydationsmitteln keine stickstoffhaltigen flüchtigen Producte.

Mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein zerfällt das Glycocol in Blausäure, Kohlensäure und Wasser. Die Blausäure stellt das Nitril der Ameisensäure dar, sie entsteht aus dem ameisen-sauren Ammoniak auf dieselbe Weise, wie das Benzonitril aus Benzoësäure.

Eine ganz andere Zersetzungsweise erfährt das Leucin durch Bleisuperoxyd, durch Hinzuführung von Sauerstoff, bei Abwesenheit einer Säure; man erhält in diesem Fall nur Spuren von Valeronitril. Das Hauptproduct ist das von Guckelberger entdeckte Butyraldehyd *); eine ätherartige, öartige, im Wasser

*) Die Analyse des hierbei erhaltenen Butiraldehyds ergab: 0,2282 Grm. Substanz 0,5635 Kohlensäure und 0,2345 Wasser. In 100 Theilen:

ziemlich lösliche Verbindung, welche ganz besonders durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet ist, mit Ammoniak eine schön krystallisirende, im Wasser wenig lösliche Verbindung zu bilden. Bei der ersten Einwirkung des Bleisuperoxyds geht Valeronitril über, dann eine Menge Butiraldehyd und zuletzt Ammoniak, welches letztere bewirkt, dafs in der Vorlage die Ammoniakverbindung sich bildet, in Folge welcher die übergegangenen ölartigen Flüssigkeiten krystallinisch erstarren. Ich habe früher gezeigt, dafs man aus Leucin (welches die Elemente enthält von Cyansäure, Amyläther und Wasser) durch Schmelzen mit Kalihydrat Valeriansäure, Wasserstoffgas und Ammoniak und bei stärkerer Einwirkung des Alkali's Buttersäure, Ammoniak und Wasserstoff erhalte.

Was die stickstofffreien Producte betrifft, welche die genannten Thiersubstanzen in Oxydationsprocessen liefern, so ist es wohl kaum anzunehmen, dafs ein jedes derselben aus einem besonderen Paarling entspringt, welcher einen Bestandtheil des Albumins, Fibrins oder Kässtoffs ausmacht. Man würde sonst ebensoviel Paarlinge annehmen müssen, als man verschiedenartige Producte erhält. Die eine Reihe dieser Producte gehört zu einer Klasse von Säuren, deren Beziehung und Zusammenhang zu einander unverkennbar ist. Die Valeriansäure, Capronsäure, Buttersäure, Metacetonsäure, Essigsäure, Ameisensäure sind Glieder der Reihe $(C_2 H_2)_n O_4$ und alle bis jetzt vorliegenden Beobachtungen lassen keinen Zweifel, dafs aus einer dieser Säuren, einer höheren Ordnung, oder von einem zusammengesetzteren Radikal durch einfache Hinzuführung von Sauerstoff, Säuren von einfacherem Radikal entstehen können. In seiner

	berechnet	gefunden
C,	66,7	67,3
H,	11,1	11,4
O,	22,2	„

wichtigen Untersuchung der Oxydationsproducte der Oelsäure (einer Säure, welche nicht in die Reihe $2(\text{CH})_n + \text{O}_4$ gehört) erhielt Redtenbacher acht Säuren, darunter eine neu entdeckte, welche Glieder dieser Reihe sind, nämlich Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprilsäure und Pelargonsäure und es ist von Dr. Schneider (diese Ann. Bd. LXX, S. 107) ein entscheidender Beweis geliefert worden, daß eine ganze Anzahl dieser Säuren durch einen Oxydationsproceß aus sauerstofffreien Substanzen, wie aus den bei der trocknen Destillation von Fetten gebildeten ölartigen Kohlenwasserstoffen erhalten werden kann. Aus dem gereinigten Destillationsproduct der Oelsäure, welches Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß von 6 : 5 enthielt, bekam Schneider durch Behandlung mit Salpetersäure, Oenanthylsäure, Capronsäure, Valeriansäure, Essigsäure, Metacetonsäure. Bei Anwendung von Chromsäure (einem Gemenge von doppeltchromsaurem Kali mit Schwefelsäure) erhielt er hingegen nur Essigsäure und Metacetonsäure. Die Säuren der Reihe aufwärts über der Metacetonsäure waren, wenn sie überhaupt entstanden, wie Valeriansäure etc., durch die Chromsäure in sauerstoffreichere übergeführt.

Man kann sich mehrere Vorstellungen über die Art und Weise machen, wie durch Aufnahme von Sauerstoff die Säuren von zusammengesetzterem Radikal übergeführt werden in einfachere Verbindungen. Die Buttersäure enthält auf dieselbe Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge nur halbsoviel Sauerstoff wie die Essigsäure, die Capronsäure halbsoviel wie die Metacetonsäure, die Buttersäure halbsoviel wie die Caprilsäure und es liegt sehr nahe zu glauben, daß durch einfache Hinzufügung von Sauerstoff, und zwar von ebensoviel als sie schon enthalten, die Caprilsäure in Buttersäure, die Capronsäure in Metacetonsäure und die Buttersäure in Essigsäure übergeführt werden können.

Dieser Ansicht, so einfach sie ist, fehlt es übrigens an

einer jeden thatsächlichen Begründung. Wenn wir die Beobachtungen zu Rathe ziehen, welche über den Oxydationsproceß in niederen Temperaturen, dieser, mehrentheils ohne Veränderung flüchtigen, fetten Säuren vorliegen, so muß eine andere Erklärung dieses Uebergangs der einen Säure in die andere, vorgezogen werden und ich glaube, daß das Gesetz dieser Umwandlung durch die Untersuchungen von Dr. Kolbe über die Electrolyse organischer Verbindungen (siehe diese Ann. Bd. 69, S. 161) hinreichend dargethan und begründet ist. Kolbe fand, daß, wenn zu den Elementen der Valeriansäure, wasserfrei gedacht, 1 Aeq. Sauerstoff tritt, sich davon 2 Aeq. Kohlensäure trennen und man einen Kohlenwasserstoff erhält, welchen Kolbe Valyl nennt :

Kolbe hat in seiner bewundernswürdigen Arbeit gezeigt, daß das Valyl durch Aufnahme von Sauerstoff in Buttersäure übergeht und es sehr wahrscheinlich gemacht, daß in dem nämlichen Oxydationsproceß Valyloxyd, vielleicht das Hydrat dieses Oxyds entsteht (Verbindungen, welche dem Aether und Alkohol der Buttersäure entsprechen), und es scheint hiernach der Uebergang des Valyls in Buttersäure durch mehrere Zwischenglieder, zu denen vielleicht noch der Aldehyd der Buttersäure, isomer mit buttersaurem Valyloxyd, gerechnet werden muß, vermittelt zu werden.

Als ein secundäres Zersetzungsproduct in diesem Oxydationsproceß erhielt Kolbe einen gasförmigen Kohlenwasserstoff, welcher eine dem ölbildenden Gas gleiche procentische Zusammensetzung, aber ein doppelt so hohes specifisches Gewicht hat, dessen Bildung aus dem Valyl durch Austreten von 1 Aeq.

Wasserstoff in der Form von Gas oder einer Oxydation dieses Wasserstoffs in Wasser erklärt werden muß.

Kolbe zeigte, daß in ganz ähnlicher Weise der Uebergang der Essigsäure in das letzte Glied der Reihe, in Ameisensäure, durch Elektrolyse bewirkt wird. Es tritt zu den Elementen der wasserfreien Essigsäure 1 Aeq. Sauerstoff und sie spaltet sich in Kohlensäure, Methylgas und Methyloxyd, von dem wir wissen, daß es durch weitere Sauerstoffaufnahme in Ameisensäure übergeht.

Durch das von Kolbe gewählte Verfahren, welches einen Oxydationsproceß darstellt, der im Innern einer Flüssigkeit *bei gewöhnlicher Temperatur* eingeleitet wird, sind wir zu allen Zwischengliedern gelangt, welche durch die Aufnahme des Sauerstoffs in eine organische Säure und deren Ueberführung in die letzten Endproducte, in Kohlensäure und Wasser, gebildet werden.

Der allgemeine Ausdruck von Kolbe's Untersuchungen ist der folgende: Wenn den Elementen einer sauerstoffhaltigen organischen Säure Sauerstoff zugeführt wird, so spaltet sie sich in Kohlensäure, welche den Sauerstoff der Säure, und in einen Kohlenwasserstoff, welcher den Wasserstoff derselben enthält.

In Folge der Oxydation des Kohlenwasserstoffs entsteht ein Oxyd desselben, oder das Hydrat dieses Oxyds, welches durch Vertretung von einem Theil seines Wasserstoffs in einen Aldehyd, bei mehr Sauerstoff in eine Säure übergeführt wird, die durch weitere Zufuhr von Sauerstoff eine neue Spaltung in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff von einfacherer Zusammensetzung erfährt.

Dieses Gesetz der Oxydation organischer Körper, dessen Wahrheit mir ganz unabhängig von den theoretischen Darstellungen zu seyn scheint, die man sich über die Constitution der organischen Atome, oder der organischen Säuren bilden kann, ist allein vermögend, die, mit allem was wir kennen, im Widerspruch stehende, Thatsache zu erklären, daß man in Oxydationsprocessen Producte erhält, welche weniger Sauerstoff (oft keinen

Sauerstoff) enthalten, als der Körper, welcher oxydirt worden; es erklärt den Ursprung der Kohlenwasserstoffe, der organischen Oxyde, der Aldehyde einer niederen Reihe, sowie die Bildung der Kohlensäure, welche in diesen Processen auftritt. In diesem Oxydationsproceß verhalten sich diese organischen Säuren analog der Hippursäure, dem Leucin und Glycocoll, deren Uebergang in Benzamid, in Valeronitril und in Blausäure nach einem ähnlichen Gesetz *) vor sich geht, ja es ist unverkennbar, daß es auch für die Spaltungen höherer organischer Atome, in niedere Verbindungen, Gültigkeit hat, ganz abgesehen von den Ursachen, welche die Spaltung bedingen. So zerfällt die Meconsäure in Kohlensäure und Comensäure, die Comensäure in Kohlensäure und Pyromeconsäure, die Essigsäure in Kohlensäure und Aceton. Der Unterschied zwischen dieser und der andern Spaltungsweise ist der, daß aller Sauerstoff, der zur Bildung der austretenden Kohlensäure dient, von der Substanz selbst genommen und nicht von außen zugeführt wird. Das Auftreten der Kohlensäure in der Gährung des Zuckers, — der Milchsäure, — der Aepfelsäure (bei ihrem Uebergang in Bernsteinsäure und Essigsäure), sowie das des Wasserstoffgases in den Gährungsprocessen beruht auf demselben Gesetz, das Wasser-

*) Zieht man von den Elementen des Leucins (nach der von Gerhardt, Laurent und Cahours berichtigten Formel) die des Valeronitrils ab:

welche beim Hinzutreten von 4 Aeq. Sauerstoff in Wasser und Kohlensäure verwandelt werden. Zieht man von den Elementen des Glycocolls 1 Aeq. Blausäure ab:

stoffgas rührt von der Substanz selbst oder vom Wasser her, welches eine Zersetzung erfährt, d. h. es wird frei, in Folge der Verwendung des damit verbundenen Sauerstoffs zur Bildung von Kohlensäure, ganz wie dies in der Elektrolyse geschieht. Ich halte die Entdeckung Kolbe's für eine um so wichtigere Erwerbung für die Wissenschaft, weil dieses Oxydationsgesetz offenbar das umgekehrte Gesetz der Bildung höherer organischer Säuren (sauerstoffärmerer) aus niederen (sauerstoffreicheren) ist. Die Entstehung des Waxes, des Cholesterins, der Oelsäure und Margarinsäure aus Amylon oder aus Zucker, oder aus Milchsäure, Buttersäure in dem Leibe der Thiere kann nicht anders als durch Austreten von Sauerstoff in der Form von Kohlensäure und von Wasserstoff in der Form von Wasser gedacht werden.

Aschenanalyse der Kohlknospen (Rosenkohl) und der Spargeln; von C. Schlienkamp.

Ueber die Art der Gewinnung der Asche, sowie über den Gang der Analyse, schicke ich nur folgende kurze Bemerkungen voraus, da dieselben sonst nicht von den gewöhnlichen abweichen. Um ein vollkommenes Verbrennen bei nicht zu hoher Temperatur zu erreichen, extrahirte ich die noch nicht vollständig verbrannte Kohle mit Wasser und verbrannte den zuvor getrockneten Rückstand in der Muffel vollständig. Nach der Extraction verbrennt der Rückstand leichter und man entzieht zugleich die vorhandene Asche der ferneren Wirkung der Hitze. Der wässerige Auszug und der Rückstand wurden gemischt und zusammen analysirt.