

20. Adolf Baeyer: Ueber die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährung.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die Abspaltung von Wasser spielt bei den Umsetzungen derjenigen Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, eine ebenso wichtige Rolle, wie die Oxydation und die Reduction. Trotzdem hat man diesen Gegenstand bisher nicht in der nöthigen Allgemeinheit behandelt, und ich will daher versuchen, ein Bild von den wichtigsten Reactionen zu geben, welche auf Wasseraustritt beruhen, zumal da sich einige neue Bemerkungen an das Alte anknüpfen lassen.

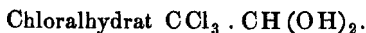
Zuvörderst lassen sich alle sauerstoffhaltigen Verbindungen von Hydroxylsubstitutionsprodukten ableiten. Sieht man nämlich von den Superoxyden und Chinonen ab, so kann der Sauerstoff in C, H, O Verbindungen nur in drei Formen vorkommen, als C-OH, als C-O-C und als C=O. Die Verbindung C-O-C entspricht den Aethern und Anhydriden und lässt sich in der Regel auch experimentell durch Wasseraufnahme in 2(C-OH) verwandeln. Die Gruppe C=O kommt in den Aldehyden, Acetonen und Säuren vor

und lässt sich in der Regel nicht in die Gruppe C(OH)₂ überführen, weil diese Gruppe in den meisten Fällen von selbst in C=O übergeht. Bei der Glyoxylsäure, der Mesoxalsäure und dem Chloralhydrat kennt man beide Formen und kann sie leicht in einander überführen; bei den gewöhnlichen Aldehyden, Acetonen und Säuren sind dagegen nur die Aether bekannt, z. B. der dreibasische Ameisensäureäther.

Welche Umstände die Beständigkeit der Gruppe C(OH)₂ bedingen, ist noch nicht festzustellen, indessen scheint die Gegenwart negativer Elemente, wie O und Cl, dafür günstig zu sein. So ist z. B. der Aether der Mesoxalsäure nach Deichsel's in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung

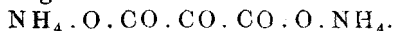


zusammengesetzt und kann nicht ohne weitere Zersetzung entwässert werden. Ebenso verbindet sich das Chloral leicht mit Wasser, während der Aldehyd dies nicht thut:



Dem Chloralhydrat entspricht die Schwefelverbindung, welche man durch Einwirkung von H₂S auf Aldehyd bekommt CH₃ · CH(SH)₂ und die bei Berührung mit Salzsäure in Sulfaldehyd CH₃ · CHS übergeht. Ammoniak hebt dagegen die Beständigkeit der Gruppe C(OH)₂ auf, glyoxalsaures und mesoxalsaures Ammoniak und das Ureid der

Mesoxalsäure, das Alloxan, enthalten nur CO. Mesoxalsaures Ammoniak im Vacuum getrocknet:



Ich habe diese Bemerkung, welche für die systematische Behandlung der O-Verbindungen von grosser Bedeutung ist, seit vielen Jahren in meinen Vorlesungen mit Erfolg angewendet und auch in mehreren Publikationen angedeutet. Auch Debus und in letzter Zeit andre Chemiker haben sich ihrer bedient.

Das Problem der Wasserentziehung enthält zwei Aufgaben, nämlich die Bestimmung des Ortes, an dem sich die Elemente des austretenden Wassers befinden und zweitens, die Ermittlung von dem Schicksal der Affinitäten, welche durch die Abspaltung frei werden. Wenn man die eine einschränkende Bedingung annimmt, dass ein O-Atom das H-Atom, mit welchem es schon verbunden ist, bei der Wasserbildung nicht verlässt, dann sind für die Hydroxylsubstitutionsprodukte nur zwei Möglichkeiten für die Wasserbildung vorhanden: ein OH verbindet sich mit einem H, das an einem O sitzt oder mit einem H, das an einem C sitzt.

Nach dem Wasseraustritt bleiben zwei Affinitäten ungesättigt. Wenn sich diese beiden unter einander sättigen, ein Vorgang, der in den meisten Fällen stattfindet und den wir als den normalen betrachten wollen, so bleibt in dem ersten Falle von den zwei OH ein O zurück, welches entweder die Brücke zwischen zwei C-Atomen bildet oder ganz mit einem C verbunden ist. Diese Reaction nennt man Anhydridbildung und ihr Erfolg ist entweder die Gruppe C---O---C oder C=:O. In dem zweiten Falle werden durch die Vereinigung von OH mit einem H, das an einem C sitzt, zwei C-Affinitäten frei, wodurch die betreffenden C-Atome mit einander einwerthig verbunden werden, wenn sie noch nicht verbunden waren, und zweiwertig, wenn sie schon mit einer Affinität an einander hingen. Dies wollen wir Condensation nennen.

Die normale Condensation ist übrigens keine nothwendige Folge des Wasseraustritts in der Form OH und H an C, die C-Affinitäten können auch ungesättigt bleiben oder sich in anderer Reihenfolge mit einander verbinden als dem Austritte von OH und H entspricht. Die der letzteren Regel entsprechenden Reactionen scheinen selten zu sein und es ist bis jetzt, wie ich glaube, keine derartige mit Bestimmtheit festgestellt. Dasselbe gilt von dem Wasseraustritt in der Form OH mit H an C. Endlich kann sich auch, wie im dritten Abschnitt gezeigt werden wird, zu den freien Affinitäten wieder Wasser oder eine davon abgeleitete Gruppe hinzu addiren.

Die Anhydridbildungen und Condensationen kann man nun nach der Stellung der wasserbildenden Elemente in innere und äussere einteilen: in solche, wo der Vorgang im Innern eines Molecüles, und

in solche, bei denen er zwischen zwei verschiedenen Moleculen von statten geht. Die inneren zerfallen in drei Gruppen, jenachdem der Vorgang an demselben Kohlenstoffatom, an zwei benachbarten oder an entfernten C-Atomen stattfindet.

I. Anhydridbildung.

a) Einfache:

1) Innere Anhydridbildung an demselben C-Atom. Bildung der Aldehyde, Acetone und Säuren aus den normalen Hydraten, z. B. $\text{CH}(\text{OH})_3 = \text{CHO} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ Ameisensäure;

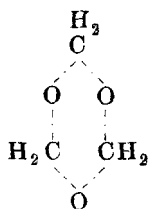
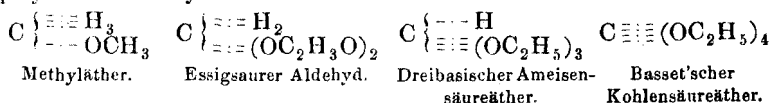
2) benachbart: Aethylenoxyd aus Glycol:
 $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O} \end{array} \text{CH}_2$; Epichlorhydrin.

3) nicht benachbart: Anhydride zweibasischer Säuren, Cumarin $\text{C}_8\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \text{CO} \\ \text{O} \text{-----} \end{array} >$;

4) äussere Anhydridbildung: Aetherarten, Anhydride der Säuren u. s. w.

b) Mehrfache:

Derselbe Vorgang kann an einem C-Atom 1 bis 4mal vor sich gehen, z. B. der Basset'sche Kohlensäureäther, der dreibasische Ameisensäureäther, der essigsaurer Aldehyd. Hierhin gehören wohl auch die polymeren Aldehyde:



Dioxymethylen.

Bemerkenswerth ist, dass die Formel des Dioxymethylens, welches nach Hofmann's Untersuchungen der verdreifachte Aldehyd der Ameisensäure ist, aus sechs Stücken besteht.

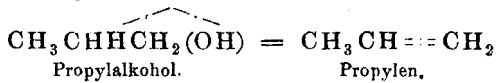
II. Condensation.

a) Einfache:

1) Innere an demselben C-Atom: Die dieser Reaction entsprechende Wasserabspaltung findet bei der Bildung des Kohlenoxyds aus Ameisensäure statt. Es tritt aber be-

kannlich keine Condensation ein, sondern die C-Affinitäten bleiben ungesättigt. Ob diese Reaction bei einer andern Verbindung stattfindet, ist noch nicht nachgewiesen, sie gehört übrigens eigentlich nicht in dies Capitel, weil auf den Wasseraustritt keine Bindung der frei werdenden Affinitäten erfolgt, wenn man nicht, was eigentlich consequent ist, annimmt, dass ungesättigte Affinitäten eines und desselben Atomes sich unter einander sättigen können;

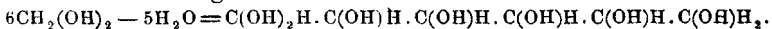
- 2) innere Condensation an benachbarten C-Atomen: Ein solcher Fall tritt bei der Bildung des Aethylens und seiner Homologen aus den entsprechenden Alkoholen ein:



Der Erfolg ist der, dass die vorher einfach gebundenen C-Atome nachher doppelt gebunden sind;

- 3) zwischen nicht benachbarten C-Atomen unbekannt.
4) äussere Condensation: Diese Reaction, welche darin besteht, dass ein OH des einen Molecüls mit einem H eines andern Wasser bildet und beide sich dann mit den freien Affinitäten verbinden, findet bei der Bildung der Sulfosäuren statt. Wirkt z. B. Schwefelsäure auf Benzol,

so bildet das OH der SO_4H_2 mit dem H des C_6H_6 Wasser: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_2(\text{OH})_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$. Bei bloß kohlenstoffhaltigen Verbindungen scheint diese Reaction selten zu sein, wenn man, wie in dieser Abhandlung geschieht, die Vorgänge betrachtet, die ohne Einwirkung anderer Agentien bloß durch Wasserentziehung zu Stande kommen. Ein Vorgang von grosser Wichtigkeit gehört aber jedenfalls hierhin, nämlich die Bildung von Methylenitan aus dem Aldehyd der Ameisensäure. Nach Butlerow entsteht ein zuckerartiger Körper, wenn man die wässrige Lösung des Formaldehyds mit Alkalien versetzt. Der Formaldehyd hat nach Hofmann's Untersuchungen in Gasform die Zusammensetzung COH_2 , aber nichts hindert, ihn in wässriger Lösung als $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ anzusehen. Wenn man nun annimmt, dass je ein OH eines Molecüls mit je einem H eines andern Wasser bildet, und dass die dadurch frei gewordenen C-Affinitäten sich mit einander verbinden, so bekommt man bei 6 Molecülen folgende Gleichung:

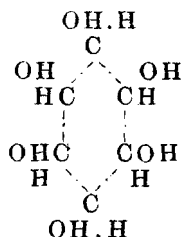


Nimmt man dann noch ein Wasser fort, indem man aus der Gruppe $\text{C}(\text{OH})_2$ am linken Ende eins austreten lässt

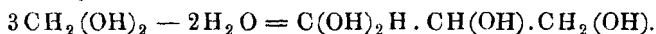
oder durch Condensation der beiden Endglieder einen Ring bildet, so bekommt man entweder:



oder

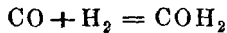


Carius' Phenose. Geschieht die Condensation nur unter 3 Molecülen, so bildet sich der Propylphycit, der Aldehyd der Glycerinsäure



Die Zusammensetzung des Traubenzuckers muss nach allen vorliegenden Erfahrungen entweder mit einer der beiden vorigen Formeln übereinstimmen oder wenigstens ihnen sehr nahe verwandt sein, und daher liegt die Vermuthung nahe, dass die Bildung des Zuckers im Pflanzkörper mit der besprochenen Reaction im Zusammenhange steht. Die gewöhnliche Annahme über die Bildung des Zuckers und der verwandten Körper in der Pflanze ist die, dass die Kohlensäure in den grünen Theilen unter Einwirkung des Lichtes reducirt und durch eine allmähliche Sythese in Zucker übergeführt wird. Die Zwischenglieder hat man in den organischen Säuren gesucht, der Ameisen-Oxal-Wein-Säure u. s. w., die man allerdings als Reductionsprodukte der Kohlensäure auffassen kann. Nach dieser Ansicht müsste also in den Momenten, wo die Pflanze am stärksten reducirt, d. h. bei der Einwirkung der Sonnenstrahlen auf grüne Blatttheile eine starke Anhäufung von Säuren stattfinden, die dann allmählig erst dem Zucker Platz machen könnten. Meines Wissens ist dies nicht beobachtet worden, und wenn man bedenkt, dass in der Pflanze unter allen Umständen Zucker und die Anhydride desselben entstehen, dass das Vorkommen der Säuren aber je nach den Arten der Pflanzen, ihren besonderen Theilen und nach ihrem Alter ein verschiedenes ist, so gewinnt die schon öfters ausgesprochene Ansicht an Wahrscheinlichkeit, dass der Zucker sich direct aus der Kohlensäure bildet. Die Entdeckung von Butlerow giebt hierzu den

Schlüssel, und es ist eigentlich zu verwundern, dass sie bisher von den Pflanzenphysiologen noch so wenig ausgebeutet ist. Man hat vielfach auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche zwischen dem Blutfarbstoff und dem Chlorophyll der Pflanzen existirt. Danach muss es auch als wahrscheinlich erscheinen, dass das Chlorophyll ebenso wie das Hämoglobin CO bindet. Wenn nun Sonnenlicht Chlorophyll trifft, welches mit CO₂ umgeben ist, so scheint die Kohlensäure dieselbe Dissociation wie in hoher Temperatur zu erleiden, es entweicht Sauerstoff und das Kohlenoxyd bleibt mit dem Chlorophyll verbunden. Die einfachste Reduction des Kohlenoxyds ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, es braucht nur Wasserstoff aufzunehmen:



und dieser Aldehyd kann sich unter dem Einfluss des Zelleninhalts ebenso wie durch Alkalien in Zucker verwandeln. In der That, man hätte Mühe, nach der andern Ansicht durch allmäligen Aufbau so einfach zu dem Ziele zu gelangen! Das Glycerin könnte ferner durch Condensation von drei Molekülen und Reduction des gebildeten Glycerinaldehyds entstehen.

Die Bildung des Zuckers auf einem andern, umständlicheren Wege bleibt übrigens hierdurch nicht ausgeschlossen, und es könnte sehr wohl sein, dass auch die Pflanzensäuren unter Umständen in diese Substanz übergeführt werden, die in tausend wechselnden Formen den Körper der Pflanze aufbauen hilft.

In welcher Weise der Zelleninhalt condensirend auf den Aldehyd der Ameisensäure einwirkt, lässt sich vor der Hand gewiss nicht verfolgen, indessen kann man doch annehmen, dass der gebildete Zucker zunächst mit ihm verbunden bleibt und später erst je nach den Umständen als Cellulose, Stärke, Zucker oder Glukosid abgespalten wird. Dafür spricht wenigstens die Entwicklungsgeschichte der Schleimpilze, bei denen in einem gewissen Stadium aus der Zelleninhalt ähnlichen Masse plötzlich eine grosse Menge von Cellulose abgespalten wird. In dieser Beziehung würde es sehr interessant sein, die Schleimpilze in verschiedenen Perioden ihres Lebens chemisch zu untersuchen und zu sehen, ob sie entweder freien Zucker oder freie Anhydride enthalten, oder ob man aus der Masse durch chemische Agentien in derselben Weise Zucker oder Cellulose abspalten kann, wie dies auf dem natürlichen Wege ihres Entwicklungsprocesses geschieht.

b) Mehrfache:

5) Zweiwertthige äussere Condensation.

Bei dem Wasseraustritt nach der vorigen Regel werden Kohlenstoffatome, die vorher nicht verbunden waren, mit einer Affinität an einander gekettet. Nach der zweiten Regel werden dagegen schon einmal gebundene C Atome mit 2 Valenzen gebunden. Wenn man diese beiden Reactionen zu gleicher Zeit vor sich gehen lässt, so erhält man die Condensation, welche Aldehyd und Acetone zeigen und welche darin besteht, dass der Sauerstoff der Gruppe CO mit 2H der Gruppe Methyl Wasser bildet und beide Kohlenstoffe sich mit 2 Affinitäten mit einander verbinden. Dieser Vorgang kann auch so aufgefasst werden, dass der Sauerstoff des Carbonyls sich ohne Zwischenreaction direct mit dem Wasserstoff vereinigt, man kann ihn daher mit dem Namen Carbonyl-Methyl-Condensation bezeichnen, während der einfachen Condensation der Name Hydroxyl-Wasserstoff-Condensation beigelegt werden kann.

Die hierhin gehörigen Condensationen der Aldehyde und der Acetone, die Bildung der Zimmtsäure, des Mesityloxyds und des Phorons habe ich schon ausführlich besprochen. *) Seitdem sind zwei neue Fälle hinzugekommen, die von Perkin **) beobachtete Bildung des Cumarins aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid und die Auffindung des Crotonaldehydes von Kekulé. ***) Diese Entdeckungen haben meine a. a. O. mitgetheilten Ansichten vollkommen betätigt, und ich bemerke hierbei, dass die Ansichten über die Condensation und die Formeln des Mesityloxyds und des Phorons, welche Kekulé mitgetheilt hat, vollständig mit den meinigen zusammenfallen.

Die dieser Regel entsprechenden Condensationen spielen gewiss ebenso wie die einwerthigen eine bedeutende Rolle im Pflanzenreiche, da sie so leicht schon in der Kälte von den verschiedensten Agentien eingeleitet werden. Es war auch dieser Gedanke, der mich zu dem Studium derselben veranlasst hat und der bei jedem Schritte in der Arbeit durch die verschiedensten Pflanzengerüche, nach Pfeffermünz, Camphor, Orange und Terpentinsel immer neue Nahrung fand. Leider war ich nicht so glücklich, einen Körper aufzufinden, der wirklich im Pflanzenreiche vorkommt, und ich würde mir noch jetzt Vorwürfe machen,

*) Ann. d. Ch. u. Ph. 140,306 und Suppl. 5,79.

**) Ann. d. Ch. u. Ph. 147,299.

***) Diese Berichte II., S. 365.

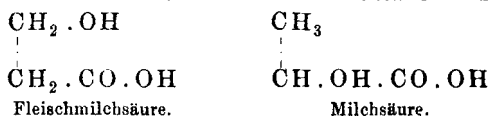
diese interessante Untersuchung, theils durch vergebliche Versuche entmuthigt, theils durch andere Arbeiten gedrängt, liegen gelassen zu haben, wenn ich nicht die freudige Gewissheit hätte, dass sie in den Händen meines berühmten Freundes die von mir unerreichte Vollendung gewinnen wird.

- 6) Zweiwerthige innere Condensation an nicht benachbarten C: Mesitylen aus Phoron.
- 7) Dieselbe an benachbarten C: Hierhin würde die Bildung von Acetylen aus Glycol und Aldehyd gehören, wenn sie beobachtet werden sollte.

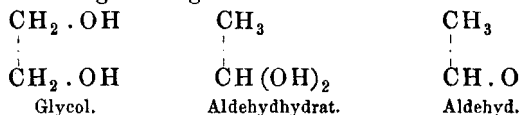
Ich halte es für überflüssig, alle andern möglichen Fälle und die Modificationen derselben zu besprechen, da sie sich alle in ähnlicher Weise wie die abgehandelten auf die beiden Grundformen Anhydridbildung und Condensation zurückführen lassen. Nur eine Gruppe von Erscheinungen soll noch hervorgehoben werden, bei der eine durch Wasseraustritt bedingte Wanderung der Sauerstoffatome stattfindet, und die ich, weil die Gährung wahrscheinlich dazu gehört, unter dem Namen Gährungserscheinungen zusammenfassen will.

III. Gährungserscheinungen.

Erhitzt man nach Strecker Fleischmilchsäure auf 130°, so geht sie in das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure über. Da man durch Dosis' Arbeiten weiss, dass die Fleischmilchsäure bei der Oxydation in Malonsäure übergeht, so findet also beim Erhitzen derselben ein Wandern des Sauerstoffs von einem C zum andern statt:



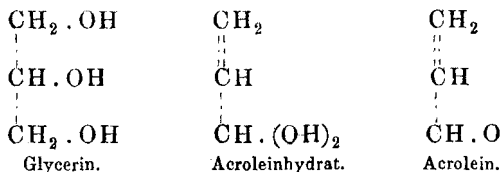
Erhitzt man nach Wurtz Glycol mit Chlorzink, so erhält man nicht, wie man erwarten sollte, Aethylenoxyd, sondern Aldehyd und die Condensationsproducte desselben, was Bauer durch eine vergleichende Untersuchung bestätigt hat.



Ebenso hat Carius gefunden, dass man Aldehyd bekommt, wenn man Aethylenbromid mit Wasser erhitzt. Man braucht hier nicht eine Umlagerung des Broms anzunehmen, sondern kann sich vorstellen, dass erst Glycol entsteht und dies nach der Wurtz'schen Reaction in Aldehyd übergeht.

Glycerin, mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, giebt Acrolein. Auf der einen Seite tritt einwerthige Condensation durch Wasseraus-

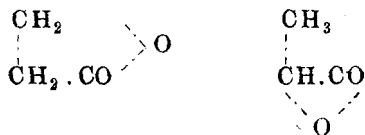
tritt ein, auf der andern dieselbe Wanderung wie beim Glycol:



Alle diese Reactionen haben das gemeinsam, dass sie bei höherer Temperatur und in Gegenwart wasserentziehender Mittel stattfinden. Bei allen ist das Resultat das nämliche, wenn man die Hydratformel vergleicht: Die OH-Gruppen verlassen ihren Platz und gehen an ein anderes C-Atom, an dem sich schon ein OH oder ein Carboxyl befindet. Man wird gewiss nicht fehl gehen, wenn man unter diesen Umständen annimmt, dass der Grund der Wanderung des Sauerstoffs in dem Wasseraustritt liegt, und es bleibt nur übrig zu untersuchen, weshalb dieser so eigenthümliche Folgen nach sich zieht.

Betrachtet man den Uebergang des Glycols in Aldehyd, so lassen sich folgende Möglichkeiten denken:

- 1) Es tauschen zwei Molecüle gegenseitig OH und H aus. Diese Reaction ist ohne Analogie.
- 2) Das O des einen Hydroxyls verlässt seinen Wasserstoff und verbindet sich mit einem H des andern Hydroxyls und einem H, das an C sitzt. Auch dieses ist höchst unwahrscheinlich.
- 3) Es findet Anhydridbildung zwischen beiden OH Gruppen statt, und das gebildete Aethylenoxyd lagert sich um. Das Verhalten der Fleischmilchsäure scheint für diese Ansicht zu sprechen, da man es nämlich so erklären kann, dass das Carboxyl mit dem OH ein inneres Anhydrid bildet, und dann den Sauerstoff gewissermassen zu dem eigenen C hinüberzieht:



Anhydrid der Fleischmilchsäure.

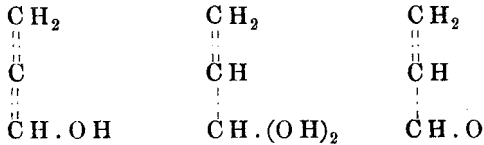
Lactid.

Dann müsste aber Lactid entstehen, und Strecker hat nur die Bildung von Milchsäureanhydrid beobachtet.

- 4) Ein Hydroxyl giebt mit einem H des andern C Wasser ab, wie bei der Bildung des Aethylens und es entsteht Vinylalkohol, der durch Umlagerung in Aldehyd übergeht. Diese Ansicht ist bei den Aldehyden anwendbar, aber nicht bei der Milchsäure, da bei dieser Acrylsäure entstehen würde, die sich nicht in Milchsäure umlagern kann.

- 5) Derselbe Vorgang wie bei 4), aber es lagert sich nach dem Wasseraustritt wieder ein Wasser in anderer Weise an.

Von allen aufgezählten Fällen ist der fünfte der wahrscheinlichste, weil dieselbe Reaction bei den Alkoholen mit einem OH beobachtet wird. Entzieht man nämlich dem Propylalkohol Wasser, so bildet sich Propylen, und dies nimmt unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure wieder Wasser auf und giebt Isopropylalkohol. Man hat also hier eine ähnliche Wanderung des Sauerstoffs und braucht bloß die Annahme zu machen, daß in dem Vinylalkohol die Wasseraddition von selbst geschieht, weil in dem Aethylen schon ein Hydroxyl sitzt. Hiernach würde sich die Bildung von Acrolein folgendermassen erklären:



Zuerst treten zwei Wasser aus und es bildet sich ein Alkohol, der durch Wasseraufnahme in Acroleinhydrat und dann durch Wasserabgabe in Acrolein übergeht.

Bei der Fleischmilchsäure würde Acrylsäure entstehen, die Wasser aufnimmt, um in Milchsäure überzugehen. Oder, was noch wahrscheinlicher ist, es verbindet sich das Carboxyl eines andern Molecils Milchsäure mit der Acrylsäure, gerade wie sich die Schwefelsäure mit Aethylen verbindet, und giebt das Anhydrid.

Man braucht bei diesen Reactionen nicht daran Anstoss zu nehmen, daß Wasser zu gleicher Zeit abgespalten, aufgenommen und wieder abgespalten wird. Man kennt ja bei der Aetherbildung ein ganz ähnliches Verhalten der Schwefelsäure, die sich unter denselben Bedingungen mit dem Alkohol verbindet, abspaltet und sich wieder von Neuem verbindet. Dasselbe wechselvolle Spiel treibt hier das Wasser.

Die Wanderung des Sauerstoffs lässt sich also auf den Uebergang des Propylalkohols zum Isopropylalkohol zurückführen.

Ein zweisäuriger und ein dreisäuriger Alkohol zeigen dieselbe Erscheinung, ein Wasser spaltet sich ab und eines tritt wieder hinzu, aber in anderer Vertheilung, so daß das OH an denselben Kohlenstoff geht, an dem sich schon ein anderes befindet. So ist das Resultat die Bildung der Aldehydgruppe, ein Theil des Alkohols wird reducirt und der andere oxydirt.

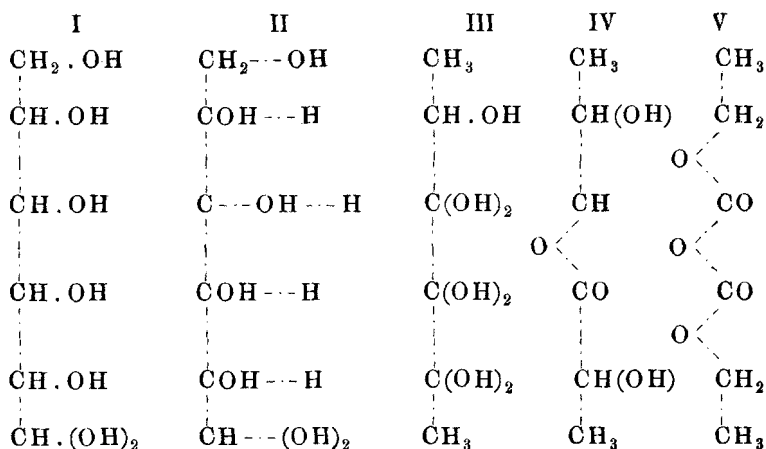
Man pflegt alles, was von Alkohol, Glycol und Glycerin gesagt wird, selbstverständlich auch auf den Zucker auszudehnen. Folgen wir dieser Gewohnheit, so treffen wir bei dem Zucker eine Reihe merkwürdiger, noch nicht aufgeklärter Reactionen, die ganz in dieses Gebiet gehören, die Gährungserscheinungen. Das Resultat der Alkohol-

und Milchsäuregährung ist genau wie bei der Bildung des Acroleins und des Aldehyds die Reduction des einen und die Oxydation des anderen Theils. In der That lässt sich auch dieser Vorgang in derselben Weise durch wechselnden Ein- und Austritt von Wasser deuten.

Man kann die **Producte**, welche durch den Austritt von Wasser aus den Zuckerarten entstehen, in zwei Klassen theilen, in die Anhydride, welche in den Pflanzen vorkommen, und in die künstlich erzeugten. Die ersteren sind wegen ihrer leichten Spaltbarkeit stets als Aetherarten betrachtet worden, von der Natur der letzteren z. B. des Caramels, der Glycinsäure weiss man nur, dass sie sich nicht wieder in Zucker verwandeln lassen und daher wohl eine tiefere Zersetzung erlitten haben. Der Bildung des Caramels geht die des Glykosans oder Lävulosans voran, welche durch Wasseraufnahme in Zucker überführbar, aber nicht gährungsfähig sind. Man könnte dies als Einwand gegen die Ansicht benutzen, dass die Gährung durch Wasseraustritt veranlasst wird. Erwägt man indessen, auf wie verschiedene Weise Zucker Wasser abgeben kann, so wird man darauf kein zu grosses Gewicht legen dürfen.

Die Darstellung des Gährungsprocesses durch eine chemische Formel wird dadurch erschwert, dass die Constitution der Zuckerarten noch nicht ganz bekannt ist. Man weiss zwar durch die Ueberführung des Mannits in Hexylen, sowie durch die Ueberführung des Milchwuckers in Adipinsäure, dass der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff ein normaler ist, es ist aber noch unbekannt, wodurch die gährungsfähigen Zuckerarten, welche 2 H weniger als Mannit enthalten, sich von diesem unterscheiden. Die Bildung des Zuckers aus Formaldehyd und die Formeln der Schleim- und Zuckersäure machen es wahrscheinlich, dass der Zucker eine Art Propylphycit, d. h. ein Aldehyd ist, es würde dann die Isodiglycoläthylensäure von Hlasiwetz ein doppelter Aldehyd sein. Ausserdem könnte man auch doppelte Bindung zweier C Atome oder einen ringförmigen Schluss der Kette annehmen. Wir wollen bei der ersten Ansicht stehen bleiben, jedoch der Uebersichtlichkeit halber dem Zucker ein Wasser hinzuaddiren.

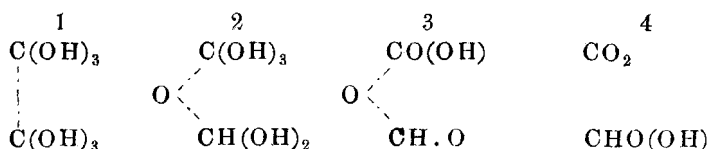
Die folgenden Formeln stellen die Vorgänge dar, welche bei der Milchsäure- und Alkoholgährung stattfinden.



Die erste Formel ist die des unveränderten Zuckers, in der zweiten sind die austretenden Wasserelemente durch vorgesezte horizontale Striche angedeutet, in der dritten ist ebenso viel Wasser hinzuaddirt als ausgetreten ist, aber die OH und H sind in anderer Vertheilung hinzugefügt. Es ist hierbei nicht nöthig anzunehmen, daß die Verbindung, welche durch den Austritt des Wassers in II entsteht, in irgend einem Augenblicke der Reaction doppelt gebundenen Kohlenstoff enthält, man kann sich sehr wohl denken, dass das entstehende Gerippe sich sofort *in statu nascendi* mit Wasser verbindet und die durch III ausgedrückte Gruppe bildet. Dasselbe Resultat würde man nach der dritten oben auseinandergesetzten Ansicht erhalten, wenn man annähme, dass der Wasseraustritt zwischen OH Gruppen desselben Molecüls stattfindet, und dass dann die mit benachbarten C Atomen verbundenen O Atome von einem C zum andern hinübergleiten. Diese Ansicht muss aber nach dem Stande unserer Kenntnisse für unwahrscheinlicher gehalten werden.

In der dritten Formel befindet sich nun aller Sauerstoff an einem Punkte des Molecüls angehäuft, eine Erscheinung, die man Accumulation nennen kann. Die Folge der Accumulation des Sauerstoffs ist die Sprengung der Kohlenstoffkette, die bei der Milchsäuregährung einmal, bei der Alkoholgährung dreimal stattfindet. Diese Sprengung beobachtet man überall, wo eine ähnliche Accumulation des Sauerstoffs vorkommt.

Betrachtet man z. B. die Spaltung der Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure beim Erhitzen mit Glycerin, wie sie in den folgenden Formeln dargestellt wird, so sieht man, dass bei der Sprengung die Atome der einen OH Gruppe sich so vertheilen, dass der Sauerstoff die Brücke zwischen zwei C bildet, während der Wasserstoff an das andere C tritt.



1) Hypothetisches Hydrat der Oxalsäure; 2) isomeres gesprengtes Molecül; 3) Anhydrid der Ameisensäure und der Kohlensäure; 4) Kohlensäure und Ameisensäure.

Dies Verhalten der Oxalsäure erklärt auch die theilweise Reduction, welche das durch Formel III dargestellte Zuckermolecül bei der Sprengung erleidet.

Die Formeln IV und V, welche der dritten Oxalsäureformel entsprechen, stellen das Product der Gährung als Anhydrid der Milchsäure und als Anhydrid der Aethylkohlensäure dar. Es ist zwar nicht nöthig die Anhydride als Zwischenproducte anzunehmen, aber es wird dadurch der Zusammenhang zwischen der Accumulation und der Sprengung deutlicher. Auch spricht das Verhalten unter Druck gegohrener Flüssigkeiten dafür, dass diese Anhydride das eigentliche Product der Gährung sind, da nach Stahlschmidt der Champagner Aethylkohlensäure enthält. Die Entstehung der Bernsteinsäure und anderer Nebenproducte lässt sich wie der Hauptvorgang so erklären, dass bei einigen Molecülen die Accumulation und somit auch die Sprengung an einer andern Stelle der Kohlenstoffkette stattfindet.

Die Gährungserscheinungen der Zuckerarten zerfallen also in zwei Phasen, in die Accumulation des Sauerstoffs und in die Sprengung der Kohlenstoffkette. Die Accumulation geschieht nach demselben Schema wie die Ueberführung des Propyl- in den Isopropylalkohol, durch Aus- und Eintritt von Wasser. Die Sprengung ist der Spaltung von Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure vergleichbar.

Bei den obigen Betrachtungen ist vorausgesetzt, dass diejenigen Molecüle des Zuckers, welche die Gährung erleiden, nicht zur Nahrung der Hefe dienen, sondern von derselben nur einen Anstoss erhalten, der der Wirkung der Wärme und wasserentziehender Mittel vergleichbar ist. Liebig's neueste Untersuchungen über die Gährung bestätigen diese Voraussetzung und geben damit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der dargelegten Ansichten über den chemischen Vorgang bei der Gährung.

21. G. Krämer & A. Pinner: Ueber die Destillationsproducte des Rohspiritus.

(Zweite Mittheilung. Vorgetragen von Hrn. A. Pinner.)

(XLI. Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

In diesen Berichten (1869, S. 401) haben wir den Anfang einer Untersuchung über zwei bei der Spiritusdestillation gewonnene Flüssig-