

An diesen ganzen unter der Erde verborgenen Stengelteilen waren zahlreiche Adventivwurzeln mit Bakterienknöllchen zu beobachten.

Trockensubstanzgehalt dieser Stengelteile . . . . . 9,2%

Trockensubstanzgehalt der über der Erde liegenden grünen Stengelteile . . . . . 22%

Also auch hier war der Typus der Etiolierungserscheinungen an den unter der Erde verborgenen Sprosssteilen deutlich zu beobachten.

Wüchse der *Phaseolus*-Keimling im Dunkeln wie im Lichte, ohne zu etiolieren, bildete er schon unter der Erde so kurze, feste, an Trockensubstanz reiche Internodien, so große und flach ausgebreitete Blätter, als später nachdem er schon ans Licht gekommen ist, so müsste er, bevor er eine Strecke von  $\frac{1}{2}$  Meter durchzumachen im stande wäre, durch Verhungern unumgänglich zu Grunde gehen. Wenn die *Phaseolus*-Keimlinge bei unserem Versuche eine so große dunkle Strecke zu durchwachsen vermochten, wenn sie endlich Licht erreicht haben und sich dann weiter entwickelten, so war das nur dadurch möglich, dass sie im Dunkeln zu etiolieren die Fähigkeit gehabt hatten.

## Chemische Bewegung.

Von Oscar Loew.

Da die Physiologie zum großen Teil auf chemischen Grundlagen ruht, und der Bewegungszustand im lebenden Protoplasma, den wir Lebensbewegung oder Lebenskraft nennen können, entschieden auf eine labile Beschaffenheit der das lebende Protoplasma zusammensetzenden Eiweißmoleküle zurückgeführt werden muss, so mag es gestattet sein, in dieser Zeitschrift einen wichtigen Punkt der theoretischen Chemie zu erörtern, um das Wesen der chemischen Bewegung auch Denen klar zu machen, welchen es bei der heutigen weitgetriebenen Spezialisierung der Wissenschaften unmöglich geworden ist, den modernsten Fortschritten der reinen Chemie zu folgen.

Bekanntlich besitzen bei gewöhnlicher Temperatur alle Atome eines Elementes oder einer chemischen Verbindung einen gewissen Bewegungszustand, Schwingungen, welche sich mit dem Aggregatzustand modifizieren. Wird nun durch Einfluss der chemischen Affinität dieser Bewegungszustand gesteigert, so hat man eine chemische Bewegung. Dieselbe kann mit einer gesteigerten Wärmebewegung in manchen Fällen identisch sein, ist es aber bei labilen organischen Körpern nicht; denn Wärmezufuhr steigert die Bewegungen sämtlicher Atome in einem Molekül, die chemische Bewegung aber betrifft hier lediglich die labil gelagerten Atome. Aus verschiedenen Umständen müssen wir schließen, dass letzterer Bewegungszustand die Wärmebewegung in den Schwingungswerten in der Regel weit übertrifft. Demnach gibt es innige Beziehungen zwischen Wärmebewegung und chemischer Bewegung.

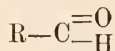
Wir wissen, dass Wärmezufuhr viele organische Körper zersetzt und zwar je nach der chemischen Festigkeit der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen. Es gibt aber auch Fälle, bei welchen die Wärmeschwingungen so modifiziert werden, dass sie bei ihrer Uebertragung auf leicht veränderliche Stoffe diese schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Zerfall bringen. Solche Prozesse können z. B. durch Vermittlung feinverteilter Metalle, besonders Platin, herbeigeführt werden und heißen katalytische. (Siehe Anhang I.)

Es gibt aber andererseits solche chemische Prozesse, welche durch chemische Schwingungen labiler organischer Verbindungen herbeigeführt werden; auch diese rechnet man zu den katalytischen. Der einwirkende Körper scheint lediglich durch seine Gegenwart zu wirken, in kleinster Menge kann er mittels seines eigentümlichen Bewegungszustandes eine außerordentlich große Menge eines andern Körpers verändern. Dies ist die einfachste Ansicht über die Wirkung der ungeformten Fermente oder Enzyme, wie sie Nägeli formuliert hat <sup>1)</sup>. Wärmeschwingungen verstärken die Schwingungen der labilen Atome in diesen Fermenten, wodurch dann auch die Leistung eine weit bedeutendere wird. Wird die Wärmezufuhr beträchtlich gesteigert, bis etwa 80°, so verlieren die Fermente plötzlich ihre Wirksamkeit, es ist Umlagerung eingetreten, die labile Stellung jener Atome ist in eine stabile übergegangen und weitere Wärmezufuhr kann jenen spezifischen energischen Bewegungszustand nicht mehr erzeugen. — Einige der Fermentwirkung ähnliche Fälle sind im Anhang II aufgeführt.

Von den echten katalytischen Wirkungen sind die scheinbaren zu unterscheiden, siehe Anhang III; und von den wahren Atomumlagerungen die scheinbaren, siehe Anhang IV und V.

Wodurch wird nun eine labile Atomstellung bedingt und warum entsteht hiedurch ein spezieller Bewegungszustand, welcher durch Wärmezufuhr bis zu einer gewissen Grenze ganz außerordentlich gesteigert wird?

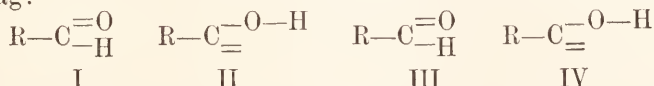
Eine labile Atomstellung ist dann vorhanden, wenn in einem Molekül ein Atom von den Affinitäten zweier anderer Atome zugleich beeinflusst wird und infolge dessen sich in lebhaften Oscillationen befindet. Dieses lässt sich am besten an einigen Beispielen erklären. Eine sehr labile Atomgruppierung ist die Aldehydgruppe, in welcher ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff an ein Atom Kohlenstoff gebunden sind, so dass also ein Aldehyd durch die allgemeine Formel



dargestellt wird, worin R irgend ein organisches Radikal bedeutet.

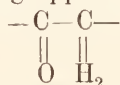
1) Der zutreffende Ausdruck: „Gruppen in Bewegung“ für die Wirksamkeit der Enzyme ist von manchen Physiologen schon seit längerer Zeit gebraucht worden, so von Maly, Handbuch der Physiologie, Bd. V.

In dieser Aldehydgruppe kommen nun zwei einander widerstrebende Affinitäten ins Spiel, nämlich die Affinität von Sauerstoff zu Wasserstoff und die von Kohlenstoff zu Wasserstoff, so dass das Wasserstoffatom in steten Oscillationen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff sich befindet, wie durch folgende Formeln veranschaulicht werden mag:

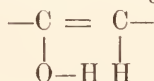


Die zwei freiwerdenden Valenzen des Kohlenstoffs dulden die die Stellung II und IV auf die Dauer nicht und regenerieren immer wieder die Stellung I und III. Kommt aber irgend ein reagierfähiger Körper mit der Aldehydgruppe in Kontakt, so bleibt die Stellung II und IV, so z. B. bei der Einwirkung von Blausäure oder Ammoniak, wobei jene zwei Kohlenstoffaffinitäten sich sättigen können, oder bei der Aufnahme von einem Atom Sauerstoff, wodurch eine Säure gebildet wird.

Eine andere labile Atomgruppierung ist:



Dieselbe lagert äußerst leicht in folgende um:



welch letztere wieder in erstere übergeht; hier schwingt das Wasserstoffatom von einem Kohlenstoffatom bis zum Sauerstoffatom am nächsten Kohlenstoffatom. —

Werden solche Schwingungen bedeutend gesteigert, so finden schließlich solche Veränderungen im Molekül statt, dass die labile Lage beseitigt ist; Aldehyde „kondensieren“ oder polymerisieren sich; Amidoketone werden zu Aldinen etc.

Ich habe schon früher versucht, diese labilen Zustände unter allgemeinerem Gesichtspunkt aufzufassen und habe folgende drei Sätze<sup>1)</sup> aufgestellt:

- I. „Elemente oder Gruppen von gleich polarem Charakter bedingen, wenn sie an ein und dasselbe Atom eines andern Elementes sich gebunden befinden, eine hohe Stabilität, geringe Beweglichkeit und Reagierfähigkeit der Gruppierung“.
- II. „Elemente oder Gruppen von ungleich polarem Charakter bringen, an ein und dasselbe Atom eines dritten Elementes gebunden, eine geringe Stabilität und große Beweglichkeit (rasche und weite Schwingungen der Gruppierung) mit sich“.

1) Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma von O. Loew und Th. Bokorny. München 1882. S. 21.

III. „Sind an zwei benachbarten Atomen ein und desselben Elementes ungleich polare Gruppen oder Elemente angebracht, so ist die Atombewegung größer, als wenn sich gleich polare Gruppen an denselben Stellen befinden und es findet noch eine Steigerung der innern Bewegung statt, wenn an einer längern Kette (Kohlenstoffkette) positive und negative Elemente oder Atomgruppen alternieren“.

Ich habe im Anhang unter VI. eine Anzahl Beispiele angeführt, welche sich durch diese Verhältnisse leicht erklären lassen, doch gibt es wieder viele sehr eigentümlich gelagerte Fälle, bei denen sicherlich noch andere Faktoren mitspielen. Die Erscheinungen der Beweglichkeit gewisser Atome resp. Atomgruppen sind oft sehr verwickelter Natur und es wird noch vielen Studiums und der Feststellung zahlreicher physikalischer Konstanten (Molekularvolum, Verbrennungswärme, Leitungsvermögen für Elektrizität etc.) bedürfen, bis die Molekularmechanik eine wünschenswerte Entwicklung erreicht hat. Labile Atomgruppierungen werden ein größeres Molekularvolum und besseres Leitungsvermögen bedingen. Wie das Atomvolum<sup>1)</sup> mit der labilen Beschaffenheit zusammenhängt, geht z. B. daraus hervor, dass der Sauerstoff in der Aldehyd- und Ketongruppe das Atomvolum 12,2, im Hydroxyl dagegen nur 7,8 in Anspruch nimmt. Das Atomvolum des Stickstoffs im Cyan ist 17, in der Nitrogruppe 8,6, in der Amidogruppe dagegen nur 2,3. Die labile Stellung der Wasserstoffatome bedingt auch eine leichte Oxydationsfähigkeit durch molekularen Sauerstoff; denn es ist leicht begreiflich, dass mit der Entfernung eines schwingenden Wasserstoffatoms vom Attraktionspunkt die Affinität zum Sauerstoff sich so steigern kann, dass es zur Spaltung des Sauerstoffmoleküls kommen kann. Solche labile Wasserstoffatome erinnern in ihrer Energie an naszierenden Wasserstoff und können oft energische Reduktionen ausführen (z. B. Silberabscheidung durch Aldehyde). Die Fähigkeit sich von selbst durch den Sauerstoff der Luft zu oxydieren besitzen relativ wenige Stoffe (Autoxydatoren), viele bedürfen aber nur einer geringen Anregung zu diesem Vorgang. Einige Fälle von Autoxydation sind im Anhang unter VII. angeführt.

Mit der Lehre von den labilen Körpern stimmt nun das chemische Verhalten des Eiweißstoffs der lebenden Zellen vorzüglich überein. Dieser Eiweißstoff kann verändernd auf andere Körper wirken, Oxydationen<sup>2)</sup> und Reduktionen herbeiführen, er oxydiert sich selbst durch

1) d. h. Atom + Schwingungssphäre.

2) Wenn manche Körper wie z. B. Cyanin vom Protoplasma der Pflanzenzellen nicht oxydiert werden können, so dürfen daraus keine unrichtigen Schlüsse gezogen werden, wie dies jüngst geschehen ist. Der Effekt eines gewissen Oxydationsmittels hängt wesentlich mit der Konstitution eines Körpers zusammen.

molekularen Sauerstoff bis zu einem gewissen Grade und verliert plötzlich alle diese Eigenschaften durch übermäßige Wärmezufuhr oder durch Berührung mit starken Säuren und viele andere Bedingungen. Die Zelle ist abgestorben, sie ist völlig inaktiv geworden. Der allernatürlichste Schluss ist der, dass jener Eiweißstoff ein äußerst labiler Körper ist, der leicht zur Umlagerung geneigt ist.

Schon in den fünfziger Jahren haben manche Physiologen (C. Ludwig, Lehmann) sich dahin ausgesprochen, dass die chemischen Prozesse in den Zellen am meisten Aehnlichkeit mit katalytischen Vorgängen haben, aber erst Pflüger hat es 1875 klar und deutlich gesagt, dass der Eiweißstoff der lebenden Zelle eine ganz andere Konstitution haben müsse, als jener der abgestorbenen, obwohl dieses schon aus jenem Vergleich mit katalytischen Wirkungen gefolgert werden musste. Wie langsam man auf diesem Gebiet fortschreitet, geht wohl klar daraus hervor, dass nur zwei Gelehrte — Detmer und Nencki — einige Jahre später sich der Lehre Pflüger's anschlossen. —

Wenn einmal die Lehre von den labilen Verbindungen auch in den nichtchemischen Kreisen mehr gewürdigt wird, dann wird man ohne Mühe für die Plasmabewegungen und viele andere Leistungen der Zellen und Organismen bessere Theorien aufstellen, als bis jetzt geschehen ist.

### Anhang.

#### I. Katalytische Wirkungen.

Platinschwarz bedingt Oxydation von Wasserstoff, Alkohol und vielen andern Körpern; es befördert die Zersetzung des Stickoxyds durch Wasser (Cooke), des Hydroxylamins durch Kalilauge, des Wasserstoffsperoxyds in Sauerstoff und Wasser, es wandelt Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff um (Mulder). Platinschwarz vereinigt  $\text{SO}_2$  mit trockenem Sauerstoff zu  $\text{SO}_3$ , es vereinigt bei  $110^\circ$  Wasserstoff mit Blausäure zu Methylamin (Debus). Feinverteiltes Kupfer beschleunigt die Zersetzung des Formaldehyds durch Aetzkali; feinverteiltes Iridium zerlegt Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlensäure (Deville und Debray).

Quecksilberjodid, Cadmiumchlorid und einige andere Metallsalze führen bei  $240^\circ$  den Aethylalkohol in Aether und Wasser über, ohne sich selbst zu verändern (Reynoso). Die Reduktion von Bromsäure durch Jodwasserstoff wird durch Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure beschleunigt (Ostwald).

#### II.

Methylisocyanat wird durch Berührung mit sehr wenig Triäthylphosphin augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung in ein polymeres Produkt umgewandelt (A. W. Hofmann). Aethylaldehyd in wässriger Lösung führt eingeleitetes Cyangas in Oxamid über,

ohne sich selbst dabei zu verändern (Liebig). Chlorwasserstoff und Blausäure (wasserfrei) verbinden sich erst unter Druck bei höherer Temperatur miteinander; bei Gegenwart von Aetherarten aber schon bei  $-15^{\circ}\text{C}$  (Claisen und Mathews). Geringe Mengen Cyankalium wandeln Benzil bei Gegenwart von Alkohol um in Benzaldehyd und Benzoessäureäthyläther (Jourdan). Wird Thioharnstoff mit einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit übergossen, so wird er sofort zu Rhodanammonium umgelagert (Claus).

### III. Scheinbar katalytische Vorgänge.

Diese sind solche, bei denen der einwirkende Körper vorübergehend eine Veränderung erfährt und chemisch direkt eingreift und schließlich unverändert wieder erscheint. Hierher gehört die Rolle des Kobaltoxyds bei der Sauerstoffentwicklung aus Chlorkalk, die Rolle des Aluminiumchlorids und Chlorzinks<sup>1)</sup> bei vielen organischen Synthesen, des Kupferchlorürs bei der Sandmeyer'schen Reaktion, die spaltende Wirkung der Schwefelsäure auf Stärkemehl, Rohrzucker, Glykoside.

Chlorzink oder Chloraluminium scheinen durch bloße Berührung den Chlorkohlensäureäther in Kohlensäure und Chloräthyl zu spalten. Trichloressigsäure zerfällt schon durch sehr kleine Mengen Dimethylanilin in Chloroform und Kohlensäure, ein auf intermediärer Betainbildung beruhender Vorgang (Silberstein).

Maleinsäure wird durch Schwefelsäure oder Salzsäure in Fumarsäure umgewandelt, Hydromellithsäure in die isomere Isohydromellithsäure (Baeyer). Sehr geringe Mengen Guanidincarbonat verwandeln das Phenylsenföl in Diphenylsulfoharnstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff um (E. Bamberger); hiebei tritt Phenylguanylesulfoharnstoff als intermediäres Produkt auf. —

### IV. Atomumlagerung im Molekül.

Cyansaures Ammoniak, in wässriger Lösung erwärmt, wird zu Harnstoff umgelagert; umgekehrt wird Thioharnstoff bei  $140^{\circ}$  zu Rhodanammonium (Wöhler, Claus). Wird Dihydroterephthalsäure mit Natronlange erwärmt, so bildet sich unter Wanderung von Wasserstoffatomen eine isomere, weit schwerer lösliche Säure (A. v. Baeyer).

Atomverschiebung findet statt bei der Bildung von Saccharinsäure aus Glykose und bei der Bildung eines Aldehyds aus dem Doppel-lacton der Metazuckersäure (Kiliani).

Das paraoxybenzoesaure Natrium wandelt sich bei  $300^{\circ}$  in das isomere salicylsaure Natrium um, während das salicylsaure Kalium bei  $210^{\circ}$  sich in das isomere paraoxybenzoesaure Kalium umlagert (Kupferberg).

1) Chlorzink befördert z. B. die Acetylierung von Zuckerarten und Chinasäure ungemein (Maquenne; W. Koenigs).

Ketoxime werden durch Berührung mit Salzsäure in Säureamide umgelagert und festes Benzaldoxim lagert sich schon beim Umkrystallisieren in sein flüssiges Isomeres um (Beckmann).

Interessante Atomwanderungen finden statt bei Umwandlung von Acetylpyrrol in Pyrrolmethylketon (Ciamician), bei der Bildung des Flavanilins, ferner bei der Bildung von Paranitrosoverbindungen aus Nitrosaminen durch alkoholische Salzsäure [nicht Schwefelsäure] (O. Fischer), bei der Bildung von Amarin aus Hydrobenzamid, bei der Bildung von Isatogensäureester aus Orthonitrophenylpropionsäureester (A. v. Baeyer), der Dibromorthoamidobenzoësäure aus Dibromorthonitrotoluol (Greiff) und des Pinakolins aus Pinakon.

Erwähnt mag noch werden die öfters beobachtete Umlagerung von Propyl in Isopropyl und umgekehrt (Widmann), ferner die Umwandlung von Sulfoeyanaten in Senföle (Hofmann) und die besonders in neuester Zeit öfters beobachteten Fälle von Tautomerie oder Desmotropie. Es gibt organische Verbindungen, welche je nach dem Modus der Behandlung bald wie ein Keton bald wie ein Phenol verhalten z. B. Phloroglucin (A. v. Baeyer), ferner solche, denen bald eine Lactam-, bald eine Lactimformel zugeschrieben werden muss z. B. das Carbostyryl (P. Friedländer). Manchmal sind solche Uebergänge von einer Form in eine andere durch Farbenänderungen charakterisiert.

Häufig sind auch solche Atomumlagerungen, die mit einer Verdoppelung oder Verdreifachung des Moleküls verknüpft sind. Das von Victor Meyer dargestellte Esoamidoacetophenon ist nur in saurer Lösung beständig; denn wird diese Base abgeschieden, so nimmt die anfangs farblose Substanz bald eine schöne Orangefarbe an, geht seiner basischen Eigenschaften völlig verlustig und ist unter Verdoppelung des Moleküls und Ringbildung zu einem ganz andern Körper geworden. — Cyansäure lagert sich unter explosionsartigem Aufkochen nur wenig über Null in das polymere Cyamelid um. Isoeyansäureäther lagern sich manchmal schon wenige Tage nach ihrer Bereitung in polymere Produkte um.

## V. Scheinbare Umlagerungen.

Diese Vorgänge sind solche, bei denen Anlagerung und Wiederabspaltung von andern Molekülen angenommen werden muss, wobei die Abspaltung etwas anders erfolgt als die Anlagerung. Meistens handelt es sich um Ein- und Austritt von Wassermolekülen, so z. B. bei der Umwandlung vom Phenylhydrazon der Malonsäure in die isomere Benzolazomalonsäure (Richard Meyer). Es sei hier noch die Umwandlung von Hydrazobenzol in Benzidin, des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol und des Methylanilins in Toluidin erwähnt.

## VI. Abhängigkeit der chemischen Bewegung von der ungleichartigen Natur und der Atomstellung der Komponenten einer Verbindung.

Durch eine auffallende Beständigkeit zeichnen sich die Paraffine und die Perhydrierungsprodukte aus der Benzolreihe aus; durch den Eintritt von Hydroxylen wird ihre Festigkeit gelockert. Die Aldehydgruppe ist weit labiler als die Carbinolgruppen. Der Eintritt der Amidogruppe lockert die Festigkeit der Säuren; z. B. spaltet die Amidomalonsäure bei weit niedriger Temperatur  $\text{CO}_2$  ab als die Malonsäure (A. v. Baeyer).  $\beta$ -Amidosäuren sind leichter zersetzlich als  $\alpha$ -Amidosäuren.  $\beta$ -Ketonsäuren sind weniger beständig als  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Ketonsäuren.

Die Nähe stark negativer Gruppen macht den an Kohlenstoff befindlichen Wasserstoff so beweglich, dass er durch Metalle austauschbar wird, so im Malonsäureester, Acetessigester, Desoxybenzoin.

In Säuren ist stets der Wasserstoff, der am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sitzt, am leichtesten durch Halogene austauschbar, und wenn an eine ungesättigte Säure Anlagerung von Halogenwasserstoff stattfindet, so tritt der Wasserstoff in die  $\alpha$ -, das Halogen in die  $\beta$ -Stellung.

Bei der Perkin'schen Reaktion treten stets nur die Wasserstoffatome in der  $\alpha$ -Stellung in Reaktion. Beim Acetophenon ist der Wasserstoff der Seitenkette so beweglich, dass es schon in der Kälte durch Chlor ersetzt wird, während sonst die Seitenkette nur in der Wärme chloriert wird (Gautier).

Tritt die Methylgruppe in die Methylengruppe des Desoxybenzoins ein, so wird die Substituierbarkeit der Wasserstoffatome in der Methylengruppe durch Metalle aufgehoben (Victor Meyer). Eine Carbonylgruppe erleichtert die Austauschbarkeit des Wasserstoffs einer benachbarten Methylengruppe mehr als die Carboxäthylgruppe (Claisen).

Ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom erhält „starksaure“ Eigenschaften, wenn außerdem am Stickstoffatom noch eine Cyangruppe sitzt (Eugen Bamberger). Die Chloratome im Innern längerer Ketten und ferner von mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen sind außerordentlich schwer als Chlorwasserstoff abspaltbar, wie hundertfältige Erfahrung zeigt (A. v. Baeyer).

Besondere Eigentümlichkeiten beobachtet man bei Körpern mit doppelt und dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen. Während das Methan von Silberoxyd noch nicht bei  $150^\circ$  angegriffen wird, geschieht dies beim Aethylen schon bei  $130^\circ$  und das Acetylenkupfer zerfällt sogar unter Explosion bei  $120^\circ$ . Monobromacetylen entzündet sich an der Luft von selbst; es polymerisiert sich schon durch Licht zu Tribrombenzol. Diacetyldicarbonsäure zersetzt sich leicht unter Explosion<sup>1)</sup>. Körper mit doppelt gebundenem Stickstoff (Diazkörper)

1) Man vergleiche hierüber die geistreichen Ausführungen Adolf von Baeyers in Band 18 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.



neigen ebenso leicht zu Explosionen wie solche mit dreifach gebundenem Kohlenstoff.

Sehr verwickelt und manchmal schwer erklärlich werden die Verhältnisse beim Pyridin- und Benzolkern. Einige Thatsachen und Gesetzmäßigkeiten seien hier angeführt:

Wenn in den Benzolkern negative Radikale (z. B. die Nitrogruppe) eintreten, so werden in der Seitenkette negative Radikale oder Atome nicht oder nur schwierig aufgenommen, jene negativen Gruppen üben sogar einen bedeutenden Schutz auf in der Orthostellung befindliche Alkyle gegen energische Oxydationsmittel aus<sup>1)</sup>.

Während Benzaldehyd sich allmählich an der Luft oxydiert, sind Nitro- und Oxybenzaldehyde weit beständiger, ja der Para-Nitrobenzaldehyd ist sogar gegen Oxydation mit Salpetersäure sehr beständig.

Negative Atome und Atomgruppen treten leichter in den Benzolkern ein, wenn schon negative vorhanden sind, während positive Atomgruppen dadurch so beweglich werden, dass sie leicht abspaltbar sind, so z. B. wird aus Dinitranilin schon durch Kochen mit Kalilauge die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten und durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

Der Chinonsauerstoff verliert seine Reagierfähigkeit mit Hydroxylamin, wenn an den benachbarten Kohlenstoffatomen Halogene statt des Wasserstoffs eingetreten sind (Kehrmann).

Das  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Naphthalins wird viel schwerer bei der Skraup'schen Synthese in Reaktion gezogen als das  $\alpha$ -Atom (Lellmann und Schmidt). — Die  $\alpha$ -Stellung ist bei Pyridinbasen weit labiler als  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung. Negative Gruppen im Benzolkern des Chinolins setzen (besonders in Ortho-Stellung) die Labilität dieser  $\alpha$ -Stellung weit herab.

Aus dem Dibromthiophen ist das Brom sehr schwer abzuspalten, aus der Dibromthiophensulfosäure aber sehr leicht (Victor Meyer). Die Anwesenheit der Sulfogruppe erschwert die Chlorierung im Radikal ungemein z. B. bei Aethylsulfosäure; forciert man aber durch Zusatz von Jod den Prozess, so wird die Sulfogruppe abgespalten (Spring und Winsinger).

Wärme kann den Charakter der Labilität verändern; so reagiert der Acetessigester öfter anders beim Erwärmen als bei gewöhnlicher Temperatur (Friedländer, Göhring, Knorr).

## VII. Autoxydatoren.

Mit der steigenden Bewegung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in einem Komplex ist in der Regel die Fähigkeit verknüpft, durch

1) Wie sehr aber die Oxydation durch sonstige Verhältnisse beeinflusst wird, geht daraus hervor, dass gegen alkalische Oxydationsmittel der Schutz nicht existiert, sondern nur gegen saure.

den molekularen Sauerstoff oxydiert zu werden<sup>1)</sup>. Aldehyde werden an der Luft zu Säuren, Indigweiß zu Indigblau, Oxindol zu Isatin, Anthrahydrochinon zu Anthrachinon, Dialursäure zu Alloxantin, Hydrazobenzol zu Azobenzol. Pyrogallol wird bei Gegenwart von Alkalien lebhaft durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, während das isomere Phloroglucin dabei weit beständiger ist. Ein elementarer Autoxydator ist der Phosphor; wie sehr aber dessen Oxydation (Leuchten) durch äußerliche Umstände beeinflusst wird, geht daraus hervor, dass das Leuchten weder im komprimierten noch im völlig trocknen (Baker) Sauerstoff stattfindet; schon Spuren Terpentindunst heben das Leuchten auf (Vogel). — Das Leuchten zeigt sich indess auch bei langsamer Oxydation mancher organischer Stoffe z. B. beim Lophin in alkoholischer Kalilösung (Radziszewski).

Ich habe aus den nahen Beziehungen zwischen Asparagin und Eiweiß, die sich aus pflanzenphysiologischen Thatsachen folgern lassen, geschlossen, dass das aktive Eiweiß durch Kondensation des Aldehyds der Asparaginsäure unter Eintritt von Wasserstoff und Schwefel entstehe und dass die hohe Labilität desselben auf der großen Nähe von Aldehyd- und Amidogruppen im Molekül beruhe<sup>1)</sup>. Als ich diese Ansicht im Jahre 1881 zum erstenmal äußerte, waren noch keine Amidoaldehyde bekannt, bald darauf indess stellte Paul Friedländer den Orthoamidobenzaldehyd dar. Dieser zeigt die Eigentümlichkeit bei Berührung mit verdünnter Salzsäure sich sofort umzulagern, wobei die gelbe Farbe in rot umschlägt, während er mit konzentrierter Salzsäure sich unverändert verbindet. Der Körper ist äußerst reaktionsfähig und veränderlich, ebenso der bald nachher von Gabriel dargestellte Paraamidobenzaldehyd.

Amidoaldehyde aus der Methanreihe sind bis heute nicht bekannt, sie werden offenbar weit labiler sein als die zu den Benzolderivaten gehörigen, werden aber sicher noch dargestellt werden. —

Für die Richtigkeit meiner oben erwähnten Schlüsse sprechen nicht nur die von Th. Bokorny und mir an Pflanzenzellen gemachten Beobachtungen, sondern auch gar manche Thatsachen aus der Toxikologie, die gar nicht anders erklärt werden können. Eine ausführlichere Mitteilung hierüber haben Bokorny und ich im Biolog. Centralblatt Bd. VIII gegeben, worauf hiemit verwiesen sei.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

1) Man möchte versucht sein, dem Wasserstoff einen doppelten Charakter von Labilität zuzuschreiben, das einmal wenn er leicht durch Metalle ersetzbar wird, das anderemal wenn er leicht oxydierbar wird. Beide Fälle treffen nicht immer zusammen.

1) Ueber die Details dieser Hypothese siehe: Kraftquelle im lebenden Protoplasma, Theil I.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Biologisches Zentralblatt](#)

Jahr/Year: 1889-1890

Band/Volume: [9](#)

Autor(en)/Author(s): Loew Oscar

Artikel/Article: [Chemische Bewegung. 489-498](#)