

SAMMLUNG

# Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von **F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. E. Baur-Braunschweig, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. E. Commanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Dr. K. Drucker-Leipzig, Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. J. Fages y Virgili-Madrid, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. F. W. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Prof. Dr. S. M. Jørgensen-Kopenhagen, Prof. Freih. H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. W. Mecklenburg-Clausthal, Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. W. Roth-Cöthen, Dr. G. Rudolf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. A. Skrabal-Wien, Dr. M. Speter-Berlin, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. P. Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Prof. Dr. H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. W. HERZ**, Breslau.

*XVII. Band. \* 9. Heft.*

---

## Ueber die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt.

Von Prof. Dr. **Felix Ehrlich** in Breslau.

## Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe.

Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. **A. Angeli-Florenz**.

Deutsch von Dr. **W. Roth-Cöthen**.



STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1911.

X/5

## Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

### Band I—III je 12 Hefte à M. 1.—

**Erster Band. 1896.** 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

**Zweiter Band. 1897.** 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

**Dritter Band. 1898.** 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Dr. Fr. Goose. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

### Von Band IV an je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

**Vierter Band. 1899.** 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dennstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Prof. Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

**Fünfter Band. 1900.** 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Verwendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

**Sechster Band. 1901.** 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. — 7/8: Das Chromylechlorid und die Etardsche Reaktion. Von Prof. Dr. Georg Rohde. — 9/11: Die Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Koppel. — 12: Ueber feste Lösungen. Von Dr. Giuseppe Bruni. Mit 4 Abbildungen.

**Siebenter Band. 1902.** 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. J. Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. ...

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300648

...etzung auf Seite 3 des Umschlags.)

III 14592



III - 307153

# Ueber die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt<sup>1)</sup>.

Von

Prof. Dr. Felix Ehrlich in Breslau.

Euer Spektabilität! Hochansehnliche Versammlung!

Die heutige Feier gilt der Erinnerung an den Todestag Erich Ladenburgs. Ein begeisterter Jünger seiner Wissenschaft, ein begabter Forscher, der zu den besten Hoffnungen berechtigte, ist er in der Blüte seiner Jahre mitten aus einem arbeits- und genußfreudigen Leben heraus einem tragischen Unglück zum Opfer gefallen. Erich Ladenburg hat in den letzten Jahren seines Lebens an der Berliner Universität als Privatdozent der Physik gewirkt, er hat nur kurze Zeit in Breslau selbst seinen Studien obgelegen, aber vielfache Beziehungen haben ihn mit unserer Universität verknüpft. Bei einer Reihe von Arbeiten, deren Ergebnisse heute zu den Schätzen unserer Wissenschaft gehören, ist er seinem Vater hier im chemischen Universitätsinstitut ein treuer und verständnisvoller Helfer und Mitarbeiter gewesen. Um dem Schmerz über den Verlust seines vielgeliebten Sohnes sichtbaren Ausdruck zu verleihen und sein Andenken dauernd zu ehren, begründete der von Trauer tiefgebeugte Vater Geheimrat Ladenburg im Jahre 1908 an der hiesigen Universität die Ladenburg-Stiftung. Unzweifelhaft wird diese Stiftung dereinst künftigen Geschlechtern der Chemiker und Physiker in noch höherem Maße die Erinnerung an das erfolgreiche Wirken des Vaters Erich Ladenburgs, an Albert Ladenburg, wachrufen und sie anspornen, ihm nachzueifern, der so hervorragende Verdienste um die chemische Wissenschaft besitzt. Die Statuten der Ladenburg-Stiftung bestimmen, daß alle 3 Jahre abwechselnd an einen deutschen Chemiker und Physiker, die Doktoren,

<sup>1)</sup> Rede, gehalten bei der Feier der Ueberreichung der Ladenburg-Medaille am 14. Juni 1911 in der Aula der Universität Breslau.  
 Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XVII. 21

Akc. Nr.

~~2982~~ 151

BPK - B - 166/208

X/5

Privatdozenten oder Extraordinarien sein müssen und das 40. Lebensjahr nicht überschritten haben, für besondere wissenschaftliche Leistungen innerhalb der letzten 6 Jahre von der philosophischen Fakultät der Universität Breslau ein Preis verliehen wird. Durch den Beschluß der hohen Fakultät bin ich in diesem Jahre der glückliche Preisträger geworden. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle für die mir erwiesene außerordentliche Ehrung der hohen philosophischen Fakultät und an ihrer Spitze Sr. Spektabilität dem Herrn Dekan meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Nach den Statuten der Stiftung liegt es mir ob, bei dieser von der Fakultät veranstalteten Feier eine Rede über meine Arbeiten und wissenschaftlichen Ziele zu halten. Indem ich mich im folgenden dieser Aufgabe entledge, heiße ich die hier Erschienenen, die der Einladung gefolgt sind, willkommen und möchte noch meiner großen Freude und meinem Danke dafür Ausdruck geben, daß auch der hochverehrte Spender der Stiftung, Herr Geheimrat Ladenburg, in unserer Mitte weilt, und daß er ungeachtet seines Leidens die Beschwerden des Weges nicht gescheut hat, um dieser Feier durch seine persönliche Anwesenheit eine besondere Weihe zu geben.

Die Arbeiten, die das wohlwollende Urteil einer hohen Fakultät erfahren haben, und von denen ich hier sprechen will, liegen auf dem Gebiete der organischen Chemie, insbesondere der Biochemie. Sie gingen aus von rein technischen Untersuchungen und haben dann dank einiger mehr zufälliger Beobachtungen und dank einiger kleiner Kunstgriffe in einfacher logischer Konsequenz zu einer Reihe von Schlußfolgerungen geführt, die Aufklärung über einzelne strittige Fragen der Chemie des Eiweißes, der Gärung und der Pflanzenphysiologie brachten. Das einzige Bemerkenswerte an ihnen dürfte die erneute Bestätigung der längst bekannten Tatsache sein, daß die folgerichtige Anwendung der chemischen Grundgesetze auch die heterogensten Gebiete der Lehre von den chemischen Lebensvorgängen und der chemischen Technik miteinander verknüpfen und sie gegenseitig befruchten kann.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeiten bildete die Untersuchung der unscheinbaren Abfälle der Rübenzuckerindustrie, die man mit dem Namen Melasseschlempe bezeichnet. Diese Melasseschlempe erhält man bei der Entzuckerung der sog. Melasse, der letzten Sirupe aus den Zuckerfabriken, mittels Strontian. Sie stellt ebenfalls einen dunkelbraunen, aber zuckerfreien Sirup dar, der alle Substanzen aus dem ursprünglichen Rübensaft enthält, soweit sie nicht im Verlaufe des

Fabrikbetriebes zur Ausscheidung gekommen sind. Man verwendet diese Melasseschlempe technisch heute in großem Maßstabe, um daraus Pottasche, Ammonsulfat und Cyankalium herzustellen, während man von den vielen organischen Substanzen, die sie enthält, noch wenig Gebrauch macht.

Es wurde nun zunächst die Beobachtung gemacht, daß man diese Melasseschlempe durch geeignete Behandlung zur Kristallisation bringen kann, was bis dahin übersehen worden war. Die ausgeschiedenen Niederschläge bestanden zum großen Teil aus organischen Substanzen und unter diesen erregten einige stickstoffhaltige Verbindungen besonderes Interesse. Eingehende, sehr mühselige Untersuchungen zeigten nämlich, daß sich darunter ein bekanntes Eiweißspaltungsprodukt, das Leucin, befand, daß neben diesem Leucin jedoch eine chemische Verbindung vorhanden war von vollkommen gleicher Bruttozusammensetzung, aber verschiedenem inneren Bau des Moleküls, die sich dem Leucin in jeder Beziehung chemisch so ähnlich erwies, daß eine Trennung dieser beiden Aminosäuren zunächst vollkommen unmöglich erschien. Erst die Beobachtung, daß die neue Substanz ein Kupfersalz liefert, das sich in Methylalkohol löst im Gegensatz zu dem bisher bekannten Leucin, gab ein Mittel an die Hand, die beiden Verbindungen voneinander zu trennen und die neuentdeckte Aminosäure rein darzustellen. Sie erwies sich als ein Strukturisomeres des Leucins, Isoleucin genannt, auf das man schon seit langer Zeit gefahndet hatte, dessen Isolierung aber bis dahin den Physiologen trotz vieler Versuche nicht gelungen war. Der glückliche Fund dieses Körpers in der Melasseschlempe, in die er offenbar aus dem Rübeneiweiß gelangt war, mußte naturgemäß anregen, weiter zu forschen, ob nicht das Isoleucin auch in anderen Eiweißarten vorhanden ist. Umfassende Untersuchungen, die sich auf eine große Zahl von Eiweißstoffen aus der Tier- und Pflanzenwelt erstreckten, bewiesen, daß das Isoleucin in allen Eiweißarten vorkommt, daß man es daraus sowohl durch Hydrolyse mit Säuren und Alkalien wie auch durch enzymatische Einwirkung erhalten kann, daß also das Isoleucin ein in der Natur überall weit verbreitetes und in ziemlich beträchtlichen Mengen auftretendes Eiweißspaltungsprodukt, ja geradezu einen integrierenden Bestandteil des Eiweißes bildet. Es schien daher eine besonders lohnende Aufgabe, die chemische Konstitution dieser neuen Verbindung aufzuklären; von einer solchen Aufklärung waren wichtige Folgerungen für die natürlichen Beziehungen des Isoleucins zu anderen Substanzen zu erwarten. Durch Erhitzen wurde das Isoleucin unter Kohlensäureabspaltung in

ein optisch aktives Amylamin verwandelt und mit Hilfe dieser einfachen Reaktion war bereits bewiesen, daß die neue Aminosäure zwei asymmetrische C-Atome enthalten mußte im Gegensatz zu allen anderen bis dahin untersuchten Eiweißabbauprodukten. Der vollständige Beweis der Konstitution des Isoleucins gelang dann durch die Synthese, die künstliche Bereitung aus Substanzen von bekanntem chemischen Bau. Ausgangsmaterial bildete hierbei der optisch aktive Amylalkohol, dessen Kenntnis wir besonders Pasteur verdanken. Durch Oxydation wurde daraus optisch aktiver Valeraldehyd und aus diesem durch Anlagerung von Blausäure, Ammoniak und Verseifung eine Amino-methyl-äthylpropionsäure erhalten, deren eines Stereoisomere sich als identisch mit dem natürlichen Isoleucin erwies. Später sind dann noch andere Synthesen des Körpers ausgeführt worden und von seinen theoretisch möglichen vier Stereoisomeren sind bereits drei der chemischen Synthese zugänglich. Wie es nun in der organischen Chemie und besonders in der Biochemie sich so häufig ereignet, so auch in diesem Falle. Ist erst einmal ein wichtiger Bestandteil des Pflanzen- und Tierkörpers aufgefunden und seine Konstitution sicher erkannt, so ergeben sich sozusagen von selbst neue Richtlinien, neue Wegweiser, die zur Aufklärung mancher Probleme der Chemie der Lebensvorgänge führen. Der chemische Bau des neuentdeckten Isoleucins war besonders dazu angetan, Spekulationen in dieser Richtung anzuregen. Lag doch hier eigentlich zum ersten Male eine Grundsubstanz des Organismus vor, die zwei asymmetrische C-Atome besaß, von denen das eine durch eine Verzweigung der Kohlenstoffkette gebildet war, so daß die optische Aktivität dieser Gruppe auch stärkeren chemischen Angriffen gegenüber bewahrt bleiben mußte. In der Tat ließ sich nun aus dieser eigenartigen Struktur des Isoleucinmoleküls eine ganze Kette von Schlüssen ziehen, die überraschende Befunde auf verschiedenen Gebieten der Biochemie veranlaßten.

Zunächst — und das war die wichtigste Folgerung — ergab eine einfache Gegenüberstellung der chemischen Formeln der beiden schon bekannten Amylalkohole, aus denen die Leucine zu gewinnen sind, und des Leucins und Isoleucins selbst eine so auffallende Ähnlichkeit der Struktur dieser beiden Verbindungspaare, daß man sich unwillkürlich die Frage vorlegen mußte, ob zwischen diesen Substanzen außer den synthetischen nicht auch natürliche Beziehungen bestehen. Diese Frage hatte sowohl theoretisches wie auch technisches Interesse. Die beiden Amylalkohole sind in der organischen Chemie seit langer Zeit zur Synthese vieler wichtiger Verbindungen benutzt worden. Vor

allem bemerkenswert ist aber ihre technische Bedeutung. Sie bilden nämlich den Hauptbestandteil des sog. Fuselöls, das bei jeder Hefegärung entsteht und ein Nebenerzeugnis bei der Rektifikation des Rohspiritus aus Kartoffel-, Getreide- und Melassebrennereien bildet. Es stellt eine hochsiedende, eigentümlich riechende Flüssigkeit dar, die zu durchschnittlich 0,4% im Rohspiritus enthalten ist und die je nach der Herkunft des Rohmaterials, das für die Brennerei verwandt ist, eine etwas andere Zusammensetzung besitzt. Diese Fuselöle bestehen nun vorwiegend stets aus einem wechselnden Gemisch der beiden Amylalkohole neben geringen Mengen homologer Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyden etc. Da sie an sich ziemlich giftig sind, müssen sie aus dem Spiritus, der zu Trinkzwecken dienen soll, entfernt werden, eine Aufgabe, die den sog. Spritfabriken zufällt. Es gibt nun aber eine ganze Anzahl anderer Fuselöle, die Alkohole zumeist in Form angenehm riechender und schmeckender Fettsäureester enthalten, und diese Fuselöle sind es, die in sehr großer Verdünnung den angenehmen Geschmack und das Aroma der bekannten gegorenen Getränke, des Kognaks, Arraks, Rums und in besonderem Maße in unzähligen Variationen die Blume, das Bukett des Weines bedingen. Das gewöhnliche Kartoffel-, Getreide- und Melassefuselöl ist außerdem heute technisch von großem Werte geworden. Man verwendet seine Ester zur Herstellung von Fruchtäthern für die Bonbons- und Limonadenfabrikation; besonders in Form des Amylazetats wird es in der chemischen Technik als Lösungsmittel für Lacke und die verschiedensten Präparate benutzt, und neuerdings ist es bei der Fabrikation des rauchlosen Schießpulvers so gut wie unentbehrlich.

Das Fuselöl wurde bereits 1785 von dem schwedischen Chemiker Scheele entdeckt und seitdem haben sich Chemiker und Gärungs-bakteriologen vergeblich bemüht, seine Entstehung aufzuklären. Man hatte namentlich in den letzten Jahren ein großes Interesse an dieser Aufklärung, da man einerseits die Ausbeute an diesem wertvollen Handelsprodukt zu steigern beabsichtigte, andererseits auch wieder in manchen Brennereien sein Auftreten bei der Gärung möglichst ganz unterdrücken wollte, um die kostspielige Reinigung des Rohspiritus zu sparen. Aber vielfache Versuche nach beiden Richtungen blieben erfolglos, da man von ganz falschen Theorien der Entstehung des Fuselöls ausging. Seit Pasteur betrachtete man das Fuselöl als ein Spaltprodukt des Zuckers, das Bakterien neben der eigentlichen Hefegärung produzieren, konnte aber keinen strikten Beweis für diese Annahme erbringen.

Die Aufklärung der Konstitution des neuentdeckten Isoleucins hat dann endlich den Schlüssel für die Herkunft und die Entstehungsweise des Fuselöls geliefert. Eine Gegenüberstellung der Formeln der beiden Leucine und Amylalkohole zeigte unwiderleglich, daß es nur der Anlagerung eines Moleküls Wasser und der Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak bedurfte, um aus Leucin Isoamylalkohol, aus Isoleucin optisch aktiven Amylalkohol entstehen zu lassen. Es war dann sehr überraschend, wie vollständig diese zunächst auf dem Papier abgeleitete Hypothese durch eine Reihe von Gärungsversuchen Bestätigung erfuhr. Versetzt man gärende Zuckerlösungen mit Leucinen, so tritt proportional dem Zusatz dieser Aminosäuren eine Steigerung des Fuselölgehaltes im Rohspiritus ein, die bis auf 7 % zu treiben ist; und zwar erhält man auf Zusatz von Leucin inaktiven Amylalkohol, auf Zusatz von Isoleucin optisch aktiven Amylalkohol. Es läßt sich jedesmal nachweisen, daß eine entsprechende Menge Leucin aus der Lösung verschwindet, und wenn man racemische Aminosäuren anwendet, so wird die natürlich vorkommende Komponente von der Hefe vorzugsweise angegriffen, während der optische Antipode zurückbleibt. Man hat also in diesem Gärungsverfahren ein Mittel, um inaktive racemische Aminosäuren zu spalten, und tatsächlich wird diese Methode heute in physiologischen Laboratorien viel angewandt zur Darstellung optisch aktiver Aminosäuren. In ähnlicher Weise ließen sich nun auch andere Aminosäuren durch Vergärung mit Zucker und Hefe in flüchtige Alkohole überführen, die Bestandteile des Fuselöls bilden. Damit war also nicht nur eine Erklärung der Entstehung des Fuselöls gegeben, sondern es war auch für die Technik der Spiritusindustrie der Weg angezeigt, wie sich im Betriebe eine Steigerung der Fuselölausbeute erreichen ließ. Was den Mechanismus der Fuselölbildung bei der Gärung anbetraf, so mußte man annehmen, daß die Hefe die Fähigkeit besitzt, die Leucine und ähnliche Aminosäuren in Alkohole, Kohlensäure und Ammoniak zu spalten. Auffallend war nun, daß dieses von der Theorie geforderte Ammoniak sich in den vergorenen Lösungen nie nachweisen ließ. Vielmehr zeigten genaue Stickstoffbilanzen, daß das abgespaltene Ammoniak in statu nascendi von der gärenden Hefe aufgenommen wird, für die ja die Aminosäuren die besten Stickstoffnährmittel bilden. Daraus ergab sich nun unzweifelhaft, daß ein sehr naher Zusammenhang zwischen der Fuselölbildung und dem Eiweißaufbau der Hefe bestehen mußte. Die Hefe spaltet bei der Gärung die Leucine, verwandelt das abgespaltene Ammoniak in unlösliches Körpereweiß und läßt das Fuselöl als unverwertbares Stoffwechsel-



produkt in den vergorenen Lösungen zurück. Gibt man nun gleichzeitig mit den Leucinen einfache, von der Hefe leicht assimilierbare Stickstoffverbindungen zu der gärenden Flüssigkeit, so greift die Hefe, da sie leichter verarbeitbare Stickstoffnahrung vorfindet, die Leucine um so weniger an und dementsprechend entsteht auch desto weniger Fuselöl. Es ist klar, daß man durch Zusatz einfacher Stickstoffverbindungen, die eine Spaltarbeit der Hefe ganz unnötig machen, die Entstehung des Fuselöls so gut wie vollständig unterdrücken kann, und so ist auch hier jetzt der Technik ein Weg gewiesen, der es ermöglicht, durch Zugabe von Ammonsalzen zu den gärenden Maischen die Fuselölbildung im Brennereibetriebe je nach Belieben wesentlich einzuschränken oder auch ganz zu verhindern.

Mit diesen Gärversuchen war nun ganz allgemein bewiesen, woher bei allen natürlichen und technischen Gärprozessen die Fuselöle stammen und wie sie entstehen. Denn jedes Rohmaterial für die Gärung enthält ja Eiweiß und seine letzten Spaltprodukte, die Aminosäuren. Diese Aminosäuren bilden sich aber auch bei der Mälzung und aus dem Eiweiß der gärenden Hefe selbst in den verschiedensten Mengenverhältnissen, und so war gleicherzeit die wechselnde Zusammensetzung der Fuselöle je nach der Herkunft des Rohmaterials, je nach der Heferasse, je nach der Gärführung vollkommen erklärt. Wir wissen nun aus den Arbeiten Ernst Schulzes und besonders Emil Fischers, daß aus Eiweiß neben den Leucinen noch eine ganze Reihe von anders konstituierten Aminosäuren bei der Spaltung mit Säuren oder durch bestimmte Fermente hervorgehen, daß es diese Aminosäuren sind, die in bestimmter Bindung das eigentliche Eiweiß bilden, und daß die Eigenart jedes Eiweißkörpers durch das Mischungsverhältnis der in ihm enthaltenen Aminosäuren bedingt ist. Es war daher die Frage naheliegend, ob ähnlich wie die Leucine auch andere Eiweißspaltungsprodukte von der Hefe abgebaut werden und welche Abbaukörper dabei entstehen. Eingehende Untersuchungen, die sich noch in vollem Gange befinden, haben das merkwürdige Resultat ergeben, daß alle Aminosäuren des Eiweißes bei der Hefegärung einem Abbau zu stickstoff- resp. amidfreien Substanzen unterliegen. Es läßt sich direkt eine neue Gärungsgleichung aufstellen, die besagt, daß ähnlich wie Zucker auch alle Aminosäuren einer alkoholischen Gärung mittels Hefe fähig sind, die parallel der Zuckergärung verläuft und zu einer Reihe von Alkoholen neben geringen Mengen Säuren führt, so daß man ebensogut wie von einer Zuckergärung jetzt auch von einer alkoholischen Aminosäuren- oder Eiweißgärung sprechen kann. Die weiteren Versuche lehrten, daß tatsächlich

durch Vergärung mit Hefe und Zucker aus verschiedenen Aminosäuren ganz neue, sehr merkwürdige Substanzen, sowohl flüchtige wie auch nicht flüchtige zu gewinnen waren, die offenbar von großer Bedeutung für das Leben der Hefe, für die technische Gärung und für viele pflanzenphysiologische Vorgänge sein mußten. So wurde aus Phenylalanin der Phenyläthylalkohol erhalten, der einen Hauptbestandteil der Riechstoffe der Rose bildet. Bei der Vergärung der Tyrosine resultierte der p-Oxyphenyläthylalkohol, das Tyrosol, eine bisher unbekannte, schön kristallisierte Substanz von merkwürdig bitterem Geschmack. Ein stechend schmeckender Bitterstoff ergab sich neuerdings auch aus dem Tryptophan, der Indoläthylalkohol. Die Vergärung der Glutaminsäure schließlich lieferte Bernsteinsäure, die seit Pasteur immer irrtümlich als Spaltprodukt des Zuckers bei der Gärung angesehen wurde. Da bisher bei der Eiweißspaltung 18 verschiedene Aminosäuren beobachtet und manche andere uns jedenfalls noch unbekannt sind, so dürften also bei der Fortsetzung dieser Arbeiten noch eine sehr große Anzahl neuer Stoffwechsellaupt- und -nebenprodukte zu erwarten sein, die sich bei Vergärung der Aminosäuren durch Hefe ergeben müssen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese zum Teil sehr eigentümlich riechenden und schmeckenden Stoffwechselprodukte und ihre Verbindungen besonders in Form der Ester bei allen Hefegärungen entstehen. So ist es bereits gelungen, aus Bier und Wein einzelne derselben zu isolieren. Die Fähigkeit der Hefe, derartige Stoffe aus ihrem eigenen Eiweiß und aus dem des Gärmaterials zu produzieren, macht jetzt jedenfalls ohne weiteres erklärlich, woher das ungemein mannigfaltige und wechselnde Aroma der gegorenen Getränke stammt, wodurch der Geschmack der Biere beeinflusst wird, wie die duftige Blume, das herrliche Bukett der Weine zustande kommt.

Hiermit ist aber die theoretische und praktische Bedeutung des neu aufgefundenen Naturvorganges, der alkoholischen Eiweißgärung, noch nicht erschöpft. Auch die längst bekannte alkoholische Zuckergärung wird biologisch dadurch in ein neues Licht gerückt. Es zeigt sich nämlich, daß Hefe allein nicht imstande ist, Aminosäuren zu vergären, sie bedarf dazu der Vermittlung des Zuckers, und zwar ist zur Umsetzung einer bestimmten Menge Aminosäure stets die Vergärung einer ganz bestimmten Menge Zucker erforderlich. Der Zucker liefert der Hefe offenbar bei seinem Zerfall die nötige Energiemenge zum Angriff der Aminosäure und zugleich das Kohlenstoff- und Wasserstoffmaterial, das sie zusammen mit dem aus den Aminosäuren ab-

gespaltenen Ammoniak zu ihrem Körpereiweiß verarbeitet. Daraus ergibt sich notwendig eine neue Theorie der biologischen Bedeutung der alkoholischen Gärung überhaupt, die nicht den Zucker, sondern das Eiweiß in den Mittelpunkt der Betrachtungen stellt. Um Eiweiß, den Hauptbestandteil ihres Protoplasmas, den Erzeuger der für das Leben so wichtigen Enzyme, aufzubauen und zu regenerieren, produziert die Hefe die Zymase. Diese vergärt den Zucker zu Alkohol und Kohlensäure, die nach außen durch die Zelle diffundieren. Die bei der Zuckergärung freiwerdende Energie dient anderen, bisher nicht näher bekannten Enzymen dazu, das Plasmaeiweiß der Hefe aufzubauen, einmal aus den bei der alkoholischen Gärung übrigbleibenden Zuckerresten und andererseits aus dem Ammoniak, das wieder andere Enzyme mittels eines der Zuckergärung ähnlichen Vorganges aus Aminosäuren abgespalten haben. Als unverwertbare Stoffwechselprodukte treten dabei die verschiedenartigsten Alkohole, Aldehyde, Säuren und ihre Ester von zum Teil starker physiologischer Wirkung auf, die in die umgebende Nährlösung wandern und hier nun als Schutzmittel und Waffen gegen die Angriffe anderer der Hefe schädlicher Organismen eine Rolle spielen können.

Die weiteren Untersuchungen haben neuerdings gezeigt, daß, was hier für den Eiweißstoffwechselprozeß der Hefe entwickelt ist, *mutatis mutandis* sich auch auf die Lebensvorgänge aller anderen Mikroorganismen, Schimmelpilze, Bakterien übertragen läßt. Alle Pilze verwerten von den ihnen zur Nahrung dienenden Aminosäuren in Gegenwart von Zucker nur das Ammoniak zum Eiweißaufbau und hinterlassen stets den stickstofffreien Rest des Moleküls mehr oder minder weitgehend gespalten als unverwertbares Stoffwechselprodukt. Je nach Art und Rasse des betreffenden Mikroorganismus treten dabei ganz spezifische Eiweißabbauprodukte der verschiedensten chemischen Zusammensetzung auf. So bildet z. B. *Oidium lactis*, ein weitverbreiteter Schimmelpilz, vorwiegend nur Oxysäuren, andere Schimmelpilze Oxy-säuren und Alkohole, wieder andere Mikroorganismen oxydieren die zuerst entstandenen stickstofffreien Substanzen weiter zu einfacheren Säuren wie Fumarsäure, Oxalsäure etc. Da man bisher auf diese Eiweißstoffwechselprodukte so gut wie gar nicht geachtet hat, so steht zu erwarten, daß die Durchforschung dieses Gebietes fruchtbringend namentlich für die Betriebe sein wird, die von den Lebensprozessen der Mikroorganismen technisch Gebrauch machen, besonders für die Brennerei, Brauerei und noch manche andere landwirtschaftlich-technische Gewerbe. Auch die noch recht unklaren Vorgänge bei der

Käsureifung werden durch Arbeiten über den Abbau des Eiweißes durch spezifische Pilze und Bakterien in ein neues Licht gerückt. Ferner erscheint es nicht unmöglich, daß durch derartige Forschungen bisher nicht beachtete Lebensprozesse mancher Mikroorganismen bekannt werden, die zu einer technischen Verwertung führen können. Schließlich sei hervorgehoben, daß mit diesen Untersuchungen über die charakteristischen Eiweißstoffwechselprodukte der einzelnen Mikroorganismen den Botanikern und den Biologen allgemein ein geeignetes Material geboten ist zu einer rationellen Klassifizierung der verschiedenen Hefen, Schimmelpilze und Bakterien je nach ihren chemischen Fähigkeiten und Leistungen.

Da alle die hier besprochenen Erfolge im Grunde genommen der Aufklärung der Entstehung des Fuselöls und diese wieder der Entdeckung des Isoleucins zu danken waren, so sei noch einer wissenschaftlichen Folgerung Erwähnung getan, die sich an diese Entdeckung knüpfte. Unterwirft man Isoleucin der Fäulnis, so entsteht daraus unter anderem optisch aktive Capronsäure. Destilliert man das Ca-Salz dieser Säure zusammen mit anderen Fettsäuren unter Druck, so erhält man, wie C. Neuberger gezeigt hat, petroleumähnliche Destillate, unter denen sich Fraktionen befinden, die optisch aktiv sind. Fast ganz gleich zusammengesetzte Fraktionen hat man nun auch aus natürlichem Erdöl, das stets optisch aktiv ist, isolieren können, so daß anzunehmen ist, daß sich auch seine optische Aktivität auf ursprünglich vorhandenes Isoleucin zurückführen läßt. Dadurch erhält aber die Theorie eine wesentliche Stütze, wonach das Erdöl organischen Ursprungs und hervorgegangen ist aus erst gefaulten und dann überhitzten tierischen und pflanzlichen Ueberresten, deren Fett sowohl wie Eiweiß die Grundsubstanz des Petroleums gebildet haben.

Auch in der übrigen organischen Welt ist das Isoleucin offenbar Muttersubstanz vieler optisch aktiver Verbindungen. Ester des Amylalkohols und der Valeriansäure, die sicher aus den Leucinen des Eiweißes stammen, bilden das Aroma vieler Früchte und sind in den Blüten und Wurzeln vieler höherstehenden Pflanzen weit verbreitet. Aber nicht allein die Leucine, auch alle anderen Aminosäuren spielen vermutlich bei der Riechstoffbildung in den chlorophyllführenden Pflanzen eine hervorragende Rolle. Durchforschen wir die Zusammensetzung der Riechstoffe verschiedener Pflanzen, so erkennen wir eine ganz merkwürdige chemische Aehnlichkeit mit vielen Eiweißspaltungsprodukten, die ohne weiteres darauf schließen läßt, daß das Eiweiß die Grundsubstanz der Riechstoffe auch in den höheren Pflanzen bildet.

Da, wie die neueren Eiweißuntersuchungen zeigen, das Pflanzeneiweiß in den verschiedenen Arten und Gattungen immer etwas anders konstituiert ist, so ist leicht erklärlich, daß verschiedene Pflanzen auch verschiedene Riechstoffe produzieren müssen, besonders wenn man konform damit annimmt, daß die zuerst entstandenen Eiweißstoffwechselprodukte durch spezifische Enzyme eine Oxydation oder auch Reduktion in verschiedener Richtung je nach dem Pflanzentypus erfahren. Erinnern wir uns daran, daß Hefe mit größter Leichtigkeit aus der weit verbreiteten Aminosäure, dem Phenylalamin, den in größter Menge in den Riechstoffen der Rose vorkommenden Phenyläthylalkohol produziert, so erscheint es chemisch durchaus einleuchtend, daß auch in der Rose selbst diese und andere Duftstoffe in ähnlicher Weise aus dem Pflanzeneiweiß und seinen vielen Bestandteilen hervorgehen. Selbst die Bildung komplizierter ätherischer Oele und Riechstoffe wie der Kampfer und Terpene aus Eiweiß wird chemisch verständlich, wenn wir uns vorstellen, daß die zuerst aus den Aminosäuren abgespaltenen stickstofffreien Verbindungen untereinander und mit anderen Pflanzenstoffen Kondensationen eingehen, und daß die so entstandenen Substanzen durch bestimmte Enzyme noch weitere Umwandlungen erleiden. Es kann also kaum mehr einem Zweifel unterliegen, daß die Riechstoffe in den höheren Pflanzen ebenfalls von dem Organismus unverwertbare Eiweißstoffwechselprodukte darstellen, die ihre Existenz ganz analogen Lebensvorgängen verdanken, wie das Fuselöl bei der Hefegärung und wie die verschiedenen Abbausubstanzen aus Eiweiß bei der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen, die im Laufe dieser Arbeiten beobachtet sind. Aehnlich wie die Bildung der Riechstoffe hängt auch die Entstehung der wichtigen Alkaloide in den Pflanzen mit dem Eiweißab- und -aufbau zusammen, wie neuere Forschungen zum Teil im Anschluß an die hier erwähnten Arbeiten wahrscheinlich gemacht haben.

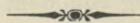
Aber die Biochemie hat schon längst gelehrt, daß prinzipiell zwischen vielen chemischen Vorgängen im Pflanzen- und Tierkörper keine großen Unterschiede bestehen, daß vielmehr in einer großen Anzahl von Fällen sehr eigentümliche Analogien zwischen beiden obwalten. So haben denn neuere wichtige Untersuchungen von Neubauer, die durch die hier vorgetragenen Forschungsergebnisse angeregt waren, gezeigt, daß so verschieden auch äußerlich der Abbau der Aminosäuren durch Hefegärung von dem Abbau des Eiweißes im Darm der Menschen und Tiere verläuft, bei beiden Lebensprozessen doch dieselben Substanzen als Zwischenprodukte auftreten, nämlich die Keto-

säuren, die immer zuerst aus den Aminosäuren entstehen. Diese intermediär gebildeten Ketosäuren vermag die Hefe nur zu Alkoholen zu vergären, die dann aus dem Stoffwechselprozeß ausscheiden; der menschliche und tierische Organismus aber ist im Gegensatz dazu imstande, diese Zwischenprodukte von neuem für den Aufbau des Körpereiwisses zu verwerten. Wir erkennen hier also bei dem Einblick in das chemische Getriebe der höheren und niederen Organismen den Verlauf sehr eigentümlich abgestufter Reaktionen, die auf eine Reihe biologischer Probleme ein ganz neues Licht werfen.

Ueberschauen wir das ganze weitläufige Gebäude von Theorien und Hypothesen, das sich auf Grund einiger chemischer Beobachtungen hier aufgetan hat, so sehen wir auf allen Seiten neue Ausblicke, neue Perspektiven sich eröffnen, neue Arbeitsgebiete, die das alles vereinigende Band der chemischen Wissenschaft umschließt. Die weitere Verfolgung und Durcharbeitung der errungenen Forschungsergebnisse in allen ihren Konsequenzen ist unzweifelhaft das klar vorgezeichnete wissenschaftliche Ziel, das die nächsten Arbeiten haben müssen, und es steht zu erwarten, daß es dabei nicht an Erfolgen fehlen wird. Genauere Ziele ins Auge zu fassen und vorherzusagen, ist in keiner Wissenschaft schwieriger wie in der Biochemie. Denn die Ziele, die wir uns hier mit scheinbarer Sicherheit als gegeben abstecken, sind meist diejenigen, die wir nicht erreichen. Von dem geraden Wege zu dem leuchtenden Ziele locken uns zu leicht blühende Seitentäler mit schönen Aussichtspunkten ab, von denen wir ein neues, noch prächtigeres Forschungsparadies zu sehen vermeinen. Aber nur wem das Glück besonders günstig lächelt, der gelangt in das ersehnte Land verheißungsvoller Theorien, weit öfters enden wir auf solchen Seitenwegen leider in trügerischen Sackgassen haltloser Hypothesen.

Wenn man mich daher nach meinen weiteren wissenschaftlichen Zielen fragt, so möchte ich mich lieber mit den Worten Wagners in der Homunkulusszene des „Faust“, II. Teil, bescheiden, Worte, die sich jeder Biochemiker als Motto setzen könnte:

„Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,  
Das wagen wir verständig zu probieren,  
Und was sie sonst organisieren ließ,  
Das lassen wir kristallisieren!“



## Verzeichnis der einschlägigen Arbeiten des Verfassers.

---

- F. Ehrlich, Ueber neue stickstoffhaltige Bestandteile der Zuckerabläufe. Berichte des V. internationalen Kongresses f. angew. Chemie. Berlin 1903. Sektion V, Bd. III, 37.
- — Ueber das natürliche Isomere des Leucins. Erste Mitteilung. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **37**, 1809 (1904).
- — Ueber den neuen optisch-aktiven Nichtzucker, das Isoleucin. Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie **54**, 775 (1904).
- — Ueber die Entstehung des Fuselöls. Zeitschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie **55**, 539 (1905) und Verhandl. d. Naturforscherversammlung in Meran 1905, II, 107.
- — Verfahren zur Gewinnung von Fuselöl und dessen Bestandteilen. D.R.P. Nr. 177 174.
- — Ueber eine Methode zur Spaltung racemischer Aminosäuren mittels Hefe. Biochem. Zeitschr. **1**, 8 (1906).
- — Die chemischen Vorgänge bei der Hefegärung. Biochem. Zeitschr. **2**, 52 (1906).
- — Zur Frage der Fuselölbildung der Hefe. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **39**, 4072 (1906).
- — Ueber die Bedingungen der Fuselölbildung und über ihren Zusammenhang mit dem Eiweißaufbau der Hefe. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 1027 (1907).
- — Ueber das natürliche Isomere des Leucins. Zweite Mitteilung. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 2538 (1907).
- — Die Rolle des Eiweißes und der Eiweißabbauprodukte bei der Gärung. Jahrbuch d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin X, 515 (1907).
- F. Ehrlich und A. Wendel, Zur Kenntnis der Leucinfraction des Eiweißes. Biochem. Zeitschr. **8**, 399 (1908).
- F. Ehrlich, Ueber die Spaltung racemischer Aminosäuren mittels Hefe. Zweite Mitteilung. Biochem. Zeitschr. **8**, 438 (1908).
- — Ueber eine Synthese des Isoleucins. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 1453 (1908).
- — Ueber die Entstehung der Bernsteinsäure bei der alkoholischen Gärung. Biochem. Zeitschr. **18**, 391 (1909).
- — Ueber die chemischen Vorgänge des pflanzlichen Eiweißstoffwechsels. Landwirtschaftliche Jahrbücher 1909, Ergänzungsband V, 289.
- — Methoden zur biologischen Spaltung racemischer Aminosäuren durch lebende Organismen. Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden von Abderhalden Bd. II, 559 (1910).

- F. Ehrlich, Ueber die Vergärung des Tyrosins zu p-Oxyphenyläthylalkohol (Tyrosol). Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **44**, 139 (1911).
- L. Zamkow, Ueber die asymmetrische und symmetrische Einwirkung der Hefe auf racemische Aminosäuren. Inaugural-Dissertation, Breslau 1911.
- — Die alkoholische Gärung des Eiweißes bzw. der Aminosäuren. (Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten von F. Ehrlich.) Wochenschr. f. Brauerei 1911, Nr. 17.
- F. Ehrlich und K. A. Jacobsen, Ueber die Umwandlung von Aminosäuren in Oxyssäuren durch Schimmelpilze. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **44**, 888 (1911).
-



# Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe.

## Experimentelle Untersuchungen

von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz.

Deutsch von Dr. W. Roth-Cöthen.

---

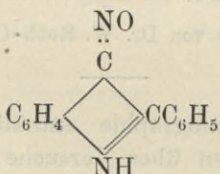
Die vorliegende Monographie enthält eine Zusammenstellung mehrerer Veröffentlichungen über Versuche, die ich im Jahre 1899 im Laboratorium in Palermo begonnen und dann in Florenz fortgeführt habe. Die Arbeit stellt gewissermaßen eine Fortsetzung von Studien dar, die ich bereits vor einer Reihe von Jahren über die Einwirkung von salpetriger und von Salpetersäure auf gewisse organische Verbindungen durchgeführt hatte, und die ihren Ausgangspunkt von der Entdeckung des sogenannten Nitrosophenylindols genommen haben. Gerade das auffallende Verhalten dieser Verbindung hatte meine Aufmerksamkeit erregt und mich zu einem eingehenderen Studium veranlaßt. Ich begann meine Versuche zuerst bei den Indolen, weil diese sehr leicht zugängliche Verbindungen sind und gut charakterisierbare Körper liefern. Ich dehnte die Versuche dann auf das Pyrrol und seine Homologen aus, wobei ich Mononitroderivate und Diazokörper auffand. Schließlich studierte ich noch Kondensationsreaktionen der Indole mit den Aethern einiger Carboxylsäuren.

Alle diese Reaktionen, bei denen die ursprüngliche Zahl der Kohlenstoffatome unverändert erhalten bleibt, vollziehen sich bei niederer Temperatur; sie verlaufen äußerst glatt, oftmals quantitativ, und haben weit klarer, als bisher irgendeine andere Reaktion, in überraschender Weise die Beziehungen erkennen lassen, welche hinsichtlich des chemischen Verhaltens zwischen Pyrrolen und Indolen einerseits sowie den Phenolen andererseits bestehen.

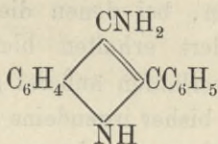
### I. Nitrosoindole und Nitrosopyrrole.

A. Nitrosoindole. In der Literatur finden sich über das Verhalten der Pyrrole und der Indole gegen salpetrige Säure nur ver-

einzelnt höchst dürftige Angaben; so heißt es z. B. im Beilstein<sup>1)</sup>: „Pyrrol liefert kein Nitrosoderivat“. Beim Kapitel Indol ist nur das Nitrosoindolnitrat von Nencki<sup>2)</sup>,  $C_{16}H_{13}(NO)N_2HNO_3$ , und das Dinitrosoindol von Zatti und Ferratini,  $C_{16}H_{12}O_2N_4$ <sup>3)</sup>, erwähnt. Ferner werden noch Dinitrosoderivate von A. Bischler<sup>4)</sup> genannt, die ohne Zweifel Analoge des Nitrosophenylindols sind, das zum ersten Male von Möhlau<sup>5)</sup> dargestellt und später von E. Fischer<sup>6)</sup> bei seinen klassischen Untersuchungen über die Indole studiert worden ist. Aber auch die aufgestellte Formel



erscheint wenig wahrscheinlich. Nach den Untersuchungen von Viktor Meyer, Piloty und vor allem von A. v. Baeyer sind die meisten wahren Nitrosoderivate in festem Zustande oder auch geschmolzen sowie auch in Lösung grün bzw. blau gefärbt. Das Nitrosophenylindol dagegen ist gelb und liefert auch gelbgefärbte Lösungen; in Alkalien löst es sich mit intensiver roter Farbe und reagiert ferner nicht mit Hydroxylamin. Gerade dieses Reagens ist aber sehr charakteristisch für wahre Nitrosoderivate und verwandelt, wie Bamberger festgestellt hat, aromatische Nitroverbindungen in Diazoderivate. Es war daher sehr wenig wahrscheinlich, daß das Nitrosophenylindol, schon weil es von Hydroxylamin gar nicht verändert wird, die Nitrosylgruppe an einem Kohlenstoffatom gebunden enthält. Zudem liefert das Nitrosophenylindol einen Aethyläther, der zum Aminophenylindol der folgenden Formel



reduziert wird. Daraus folgt, daß die Aethylgruppe an den Sauerstoff

<sup>1)</sup> Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., 4, 64.

<sup>2)</sup> Ber. d. chem. Ges. 8, 722.

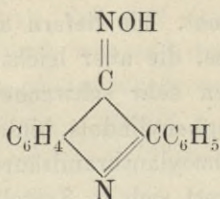
<sup>3)</sup> Gazzetta chim. ital. 21 (II), 23.

<sup>4)</sup> Ber. d. chem. Ges. 25, 2871.

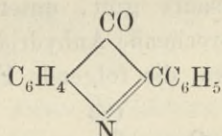
<sup>5)</sup> Ber. d. chem. Ges. 15, 2487; 18, 166.

<sup>6)</sup> Ber. d. chem. Ges. 21, 1073; Liebigs Ann. 236, 134.

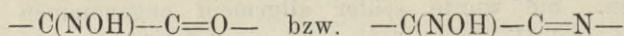
und nicht an den Stickstoff gebunden sein muß; daher dürfte das Nitrosophenylindol höchst wahrscheinlich ein Oxim der Formel



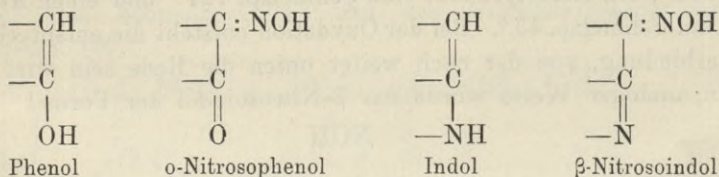
sein, das dem Keton



entspricht. Diese Formel steht vollständig im Einklang mit dem Verhalten der Verbindung und erklärt auch ihre Beziehungen zu den Chinonoximen, die ihrerseits früher einmal auch für Nitrosophenole gehalten worden waren. Beide Arten von Verbindungen, die Nitrosophenole wie die  $\beta$ -Nitrosoindole, enthalten die Gruppen



und man kann annehmen, daß sich beide Verbindungen in analoger Weise bilden:



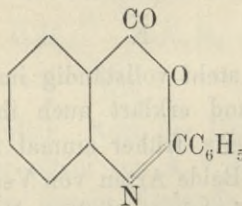
Der einzige Unterschied besteht darin, daß beim Indol das Stickstoffatom sich an der Bildung eines geschlossenen Ringes beteiligt.

Zu bemerken ist noch, daß von den Indolen und Pyrrolen nur diejenigen, welche ein Wasserstoffatom in  $\beta$ -Stellung unbesetzt enthalten, derartige Verbindungen liefern;  $\alpha$ ,  $\beta$ -disubstituierte Indole geben dagegen Nitrosamine.

Was nun die Darstellung der hier besprochenen Verbindungen betrifft, so eignet sich für das Phenylindol die Anwendung von Natriumnitrit in Gegenwart von Essigsäure. In allen anderen Fällen und besonders bei den Indolen mit aliphatischen Gruppen, wie auch bei Indol selbst und bei den Pyrrolen empfiehlt sich die Benutzung eines Alkylnitrits mit Natriumalkoholat. Man gelangt stets glatt zu den betreffenden Natriumsalzen der Nitrosoderivate, die meist beständiger

sind als die freien Verbindungen. Die Nitrosoindole reagieren, außer mit den Alkyljodiden, auch leicht mit Benzoylchlorid, mit Azetanhydrid und Phenylisocyanat. Sie liefern mit Metallen und auch mit starken Mineralsäuren Salze, die aber leicht hydrolysiert werden, wie man es ja bei allen Salzen sehr schwacher Basen beobachtet. Das Benzoylderivat des Nitrosophenylindols bildet bei der Oxydation mit Permanganat deutlich Benzoylanthranilsäure, und dies beweist des weiteren, daß der Nitrosoest sich in  $\beta$ -Stellung befindet.

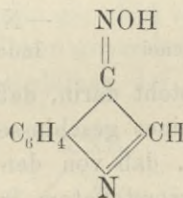
Die Benzoylanthranilsäure gibt, unter Abspaltung von einem Molekül Wasser, das entsprechende Anhydrid, für das wir, im Widerspruch mit anderen Autoren, die folgende Formel



vorschlugen. Sie wurde später allgemein angenommen und von O. Mumm und H. Hesse<sup>1)</sup> experimentell bestätigt.

Das Nitrosophenylindol liefert ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$ , ein Azetylprodukt vom Schmelzpt.  $121^{\circ}$  und einen Aethyläther vom Schmelzpt.  $45^{\circ}$ . Bei der Oxydation entsteht die entsprechende Nitroverbindung, von der noch weiter unten die Rede sein wird.

In analoger Weise wurde das  $\beta$ -Nitrosoindol der Formel

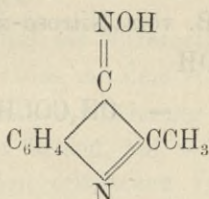


gewonnen, das ohne Zweifel mit dem sog. Dinitrosoindol,  $C_{16}H_{12}O_2N_4$ , von Zatti und Ferratini<sup>2)</sup> identisch ist. Warum diese Chemiker bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung in Azeton so hohe Werte fanden, ist uns unerfindlich. Wir erhielten in geringen Konzentrationen Zahlen, die nur wenig höher waren, als das einfache Molekulargewicht; bei höheren Konzentrationen fielen die Werte etwas höher aus als das doppelte Molekulargewicht.

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. **43**, 2505.

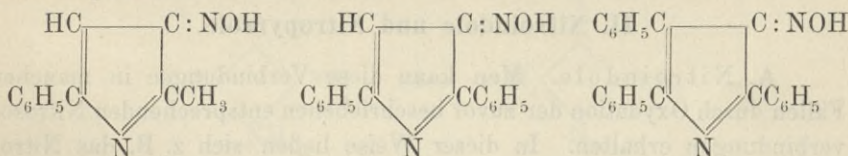
<sup>2)</sup> Gazzetta chim. ital. **21** (II), 19.

Wahrscheinlich hängt dies mit der leichten Veränderlichkeit und der geringen Löslichkeit der Verbindung zusammen. Zatti und Ferratini machen auch die Bemerkung, daß sich eine geringe Zersetzung nicht vermeiden läßt, und daß sich während des Erhitzens die Flüssigkeit rot färbt. In der gleichen Weise wurde auch das Nitrosomethylindol



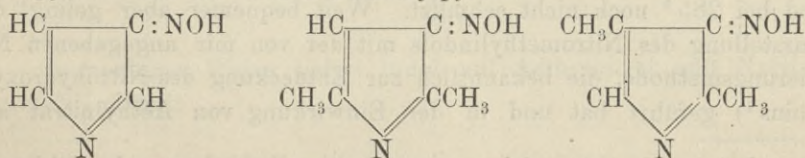
gewonnen, das bei 198° unter Zersetzung schmilzt. Es löst sich in Essigsäure unter Bildung einer rotbraunen Flüssigkeit; hierauf beruht wohl auch die in der Literatur erwähnte Färbung, die man beobachtet, wenn man zur essigsäuren Lösung des Methylindols Natriumnitrit fügt. Bei der Oxydation liefert das Nitrosomethylindol ebenfalls die entsprechende Nitroverbindung.

B. Nitrosopyrrole. Auch diese Verbindungen entstehen sehr leicht mittels Amylnitrits in Gegenwart von Natriumäthylat. Einige dieser Verbindungen wurden im freien Zustande erhalten, wie das Nitrosomethylphenylpyrrol vom Schmelzpt. 160°, das Nitrosodiphenylpyrrol vom Schmelzpt. 204° und das Nitrosotriphenylpyrrol vom Schmelzpt. 199°.



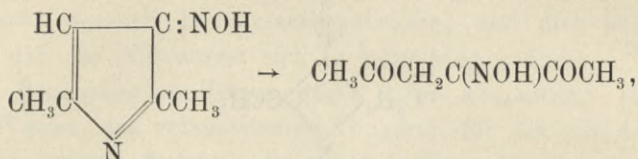
Auch diese Verbindungen bilden Aethyl- und Benzoylderivate und reagieren ebenfalls mit Phenylisocyanat.

Dagegen sind in freiem Zustande die Nitrosoderivate des Pyrrols selbst und seiner Homologen mit aliphatischen Gruppen weniger beständig; daher ließen sich auch bisher nur die Natriumsalze des Nitrosopyrrols und der beiden Dimethylpyrrole:

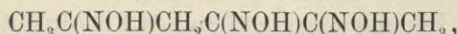


analysieren.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrosopyrrole. Wie ich schon am Anfang der Arbeit hervorgehoben habe, ist Hydroxylamin ohne Einwirkung auf Nitrosoindole. Nitrosopyrrole dagegen reagieren mit dieser Verbindung leicht unter Bildung von Körpern, die wahrscheinlich einer zunächst eintretenden Hydrolyse ihre Entstehung verdanken. Geht man z. B. vom Nitroso- $\alpha,\alpha$ -dimethylpyrrol aus:



so gelangt man zum Trioxim eines Triketons (Schmelzp. 159°):



das auch noch durch ein Tribenzoylderivat vom Schmelzp. 180° charakterisiert wurde. Mit verdünnten Säuren spaltet die Verbindung Hydroxylamin ab und liefert ein Produkt, das identisch ist mit der aus dem entsprechenden Oxynitrosopyrrol erhaltenen Verbindung, die weiter unten beschrieben werden soll.

Diese Oxime können auch unter Abspaltung von einem Molekül Wasser Furazane liefern.

Alle diese Reaktionen, die den meisten Nitrosopyrrolen gemeinsam sind, vollziehen sich sehr rasch auch bei gewöhnlicher Temperatur.

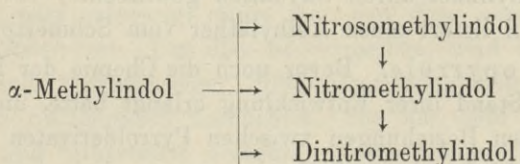
## II. Nitroindole und Nitropyrrole.

A. Nitroindole. Man kann diese Verbindungen in manchen Fällen durch Oxydation der zuvor beschriebenen entsprechenden Nitrosoverbindungen erhalten. In dieser Weise ließen sich z. B. das Nitromethylindol vom Schmelzp. 248° und das Nitrophenylindol vom Schmelzp. 238° gewinnen, die ihrerseits auch wieder Aethylester geben und mit Salpetersäure Dinitroderivate bilden. Das Dinitrophenylindol kristallisiert in gelben Schuppen vom Schmelzp. über 280° und gibt einen Aethyläther vom Schmelzp. 221°; mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine Azoxyverbindung, die unlöslich in allen Solventien ist und bei 285° noch nicht schmilzt. Weit bequemer aber gelingt die Darstellung des Nitromethylindols mit der von mir angegebenen Nitrirungsmethode, die bekanntlich zur Entdeckung des Nitrohydroxylamins<sup>1)</sup> geführt hat und in der Einwirkung von Aethylnitrat auf

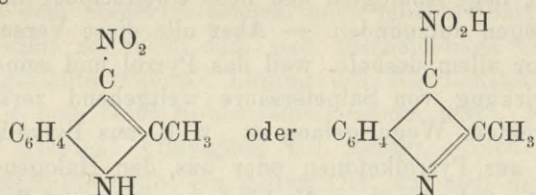
<sup>1)</sup> Angeli, Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Diese Sammlung 1908.

Methylindol bei Gegenwart von metallischem Natrium besteht. Man gelangt so zum Natriumsalz des Nitromethylindols, das man leicht in Freiheit setzen kann und in gelben Blättchen mit violetter Metallreflex erhält. Der entsprechende Aethyläther schmilzt bei 125°, das Bromderivat bei 290°; dieses letztere bildet auch seinerseits einen Aether vom Schmelzp. 203°.

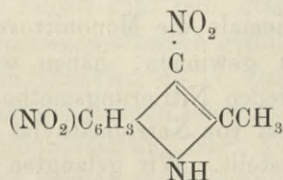
Mit Salpetersäure liefert das Nitromethylindol eine Dinitroverbindung, die sich identisch erwies mit dem vor vielen Jahren von Zatti<sup>1)</sup> aus Methylindol durch direkte Nitrierung erhaltenen Dinitromethylindol. Die Identität dieser beiden, auf so verschiedenen Wegen nach so verschiedenen Reaktionen erhaltenen Verbindungen spricht dafür, daß auch die mit Aethylnitrat und Natrium gewonnenen Körper als wahre Nitroverbindungen anzusehen sind. Das folgende Schema veranschaulicht sehr gut die Reaktionen, welche wir im Falle des Methylindols haben durchführen können:



Man wird daher dem Nitromethylindol die folgende Formel oder die ihr tautomere

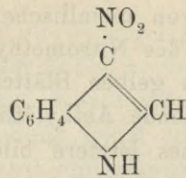


zuschreiben müssen. Dem Dinitromethylindol von Zatti kommt die folgende Formel zu:

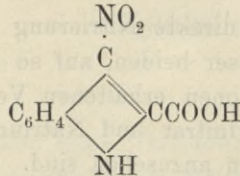


In analoger Weise liefert Indol mit Aethylnitrat und Natrium das  $\beta$ -Nitroindol:

<sup>1)</sup> Gazzetta chim. ital. 19, 260.



in gelblichen Nadelchen vom Schmelzp. 210°. Es ist identisch mit der Verbindung, welche aus der Säure (Schmelzp. 230°)



durch Kohlensäureabspaltung entsteht; die Säure selbst kann man aus dem Nitromethylindol durch Oxydation gewinnen.

Nitroindol liefert einen Aethyläther vom Schmelzp. 102°.

B. Nitropyrrole. Bevor noch die Chemie der Pyrrolderivate den heutigen Stand ihrer Entwicklung erlangt hatte, und bevor noch die interessanten Beziehungen zwischen Pyrrolderivaten und anderen zyklischen Verbindungen aufgefunden waren, hat man schon öfters den Versuch gemacht, Nitropyrrol darzustellen, hauptsächlich gerade in der Absicht, neue Analogien und neue Unterschiede in dieser Reihe von Verbindungen aufzufinden. — Aber alle diese Versuche verliefen ergebnislos, vor allem deshalb, weil das Pyrrol und seine Homologen bei der Einwirkung von Salpetersäure weitgehend zersetzt werden. Nur auf indirektem Wege gelang es, z. B. aus Pyrrolkarbonsäuren, aus Pyrokoll, aus Pyrrolketonen oder aus den Halogenderivaten des Pyrrols mittels Salpetersäure Verbindungen darzustellen, in denen manchmal das vorhandene negative Radikal durch die  $\text{NO}_2$ -Gruppe ersetzt war<sup>1)</sup>. Aber in all diesen Fällen entstanden nur Polynitroderivate des Pyrrols, niemals die Mononitroverbindung. Um diesen interessanten Körper zu gewinnen, haben wir bereits vor einigen Jahren<sup>2)</sup> mit unserer neuen Nitrierungsmethode — Anwendung von Aethylnitrat in Gegenwart von Natriumäthylat oder metallischem Natrium — Versuche angestellt. Wir gelangten auch auf diesem Wege zu einer Verbindung, die ohne Zweifel das Natriumsalz der Pyrrolnitronsäure darstellt, die sich aber an der Luft sofort entzündete und

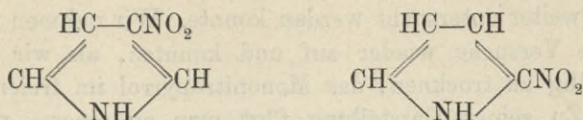
<sup>1)</sup> Ciamician, Ber. d. chem. Ges. **37**, 4221.

<sup>2)</sup> Rendiconti R. Accad. dei Lincei Roma **11** (II), 16.



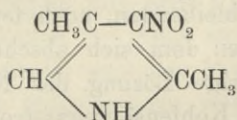
daher nicht weiter untersucht werden konnte. Wir nahmen nun neuerdings unsere Versuche wieder auf und konnten, als wir vermieden, das Salz völlig zu trocknen, das Mononitropyrrol im freien Zustande gewinnen. Zu seiner Darstellung fügt man zu einem, mit Aether verdünnten Molekül Pyrrol ein Atom Natrium in Drahtform und ein Molekül Aethylnitrat. Im Winter geht diese Reaktion etwas sehr langsam vor sich. Wir stellten daher das mit einem Kalirohr verschlossene Gefäß auf den Ofen des Arbeitszimmers, wodurch die Reaktion beschleunigt wurde.

Das Natrium löst sich unter Wasserstoffentwicklung und nach einigen Tagen scheidet sich ein braungefärbtes Salz ab. Wenn alles Natrium verschwunden ist, gibt man Eisstückchen hinzu, extrahiert mehrmals mit Aether und behandelt die braun gefärbte wäßrige Flüssigkeit mit Tierkohle. Außer dem Natriumsalz des Nitropyrrols entsteht gleichzeitig immer auch Natriumnitrit. Wenn man nun die Flüssigkeit ansäuert, wird salpetrige Säure frei, und diese zersetzt dann das entstandene Nitropyrrol. Um dies zu vermeiden, wird die Flüssigkeit zweckmäßig mit überschüssiger Silbernitratlösung behandelt, wobei sich dann ein Salzgemisch abscheidet, das aus dem Silbersalz des Nitropyrrols und Silbernitrit besteht. Dieses letztere Salz wird bei fortgesetztem längeren Waschen mit Wasser vollständig entfernt, während das Silbersalz des Nitropyrrols in Wasser unlöslich ist. Man fügt dann zu dem zurückbleibenden, noch feuchten Salz Chlornatrium hinzu und erhält so neben dem sich abscheidenden Chlorsilber eine stark gelb gefärbte wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Nitropyrrols, in die man einen Kohlensäuregasstrom leitet. Man extrahiert dann die so erhaltene Flüssigkeit mit Aether. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Oel, das sich in eine Kristallmasse verwandelt. Man läßt diese im Vakuum trocknen und kristallisiert sie wiederholt unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Ligroin um. Die so erhaltene Masse bildet, ganz rein, glänzende Blättchen oder bei langsamem Kristallisierenlassen schwach gelbliche, stark lichtbrechende Prismen,  $C_4H_4O_2N_2$ , vom Schmelzp.  $63,5^\circ$ . Das Nitropyrrol ist löslich in Wasser. Aus seiner wäßrigen Lösung scheiden sich langsam große hellgelb gefärbte opake Rhomboeder ab. Nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak gibt die wäßrige Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, ähnlich Bleichromat, von der Zusammensetzung  $C_4H_3O_2N_2Ag$ . Beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigt sich das Nitropyrrol, wobei die Dämpfe einen an Nitrobenzol erinnernden Geruch entwickeln. Von den zwei möglichen Formeln



verdient, wenn man berücksichtigt, daß im Nitrosopyrrol die NO-Gruppe in  $\beta$ -Stellung steht, die erste den Vorzug.

Nitro- $\alpha\beta$ -dimethylpyrrol. Diese Verbindung kann man ganz analog wie das Nitropyrrol erhalten. Die Darstellung ist sogar weit einfacher, weil das Natriumsalz dieser Verbindung in Wasser weniger löslich ist als das entsprechende Salz des Nitropyrrols. Man wäscht das Salzgemisch, welches bei Einwirkung von Natrium und Aethylnitrat auf  $\alpha\beta$ -Dimethylpyrrol entsteht, mit viel Aether, läßt es im Vakuum trocknen und wäscht es dann mit wenig warmem Wasser. Natriumnitrit verbleibt dann in der Mutterlauge, und beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz des Nitrodimethylpyrrols ab, das in Wasser gelöst, mit Kohlensäure behandelt und nachher wiederholt mit Aether extrahiert wird. Man reinigt den Aetherrückstand, wie beim Nitropyrrol beschrieben, mit Ligroin und Tierkohle und erhält so glänzende Prismen der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  vom Schmelzpt.  $111^\circ$ . Auch diese Verbindung entwickelt beim Erhitzen auf dem Platinblech Dämpfe mit nitrobenzolähnlichem Geruch. Ihre Konstitution ist höchst wahrscheinlich die folgende:

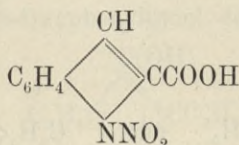


Die beiden beschriebenen Nitroderivate sind in alkoholischer Lösung gegen Kaliumpermanganat sehr beständig. Wir möchten in dieser Hinsicht auf die große Verschiedenheit im Verhalten der Pyrrolverbindungen und der entsprechenden Thiophen- und Benzolderivate hinweisen. Denn während Benzol, Nitrobenzol und Azetophenon, ferner Thiophen, Nitrothiophen und Azetothienon gegen Kaliumpermanganat beständig sind, ist einerseits Pyrrol gegen dieses Reaktiv empfindlich, Nitropyrrol und Pyrrolmethylketon dagegen wieder sehr beständig. Bei den Verbindungen mit offener Kette bleibt die Oxydierbarkeit der Doppelbindungen auch in ihren Derivaten erhalten. So sind in der Tat das Styrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}_2$ , wie auch das Nitrostyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHNO}_2$ , und das Benzalacetone,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$ , unbeständig gegen Kaliumpermanganat. Aus welchem Grunde nun der Ersatz eines Wasserstoffatoms im Pyrrol durch die Nitrogruppe oder den Essigest die

Doppelbindungen beständig gegen Kaliumpermanganat zu machen vermag, läßt sich an Hand der bisherigen Formeln nicht erklären.

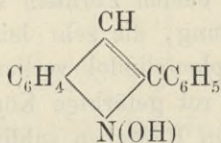
### III. Nitrosoderivate der Oxindole und Oxypyrrole.

Um die Versuche über das Verhalten der Pyrrol- und Indol-derivate gegen salpetrige Säure zu vervollständigen, haben wir unsere Untersuchungen auch auf die N-Oxindole und die N-Oxypyrrole ausgedehnt, d. h. also auf Verbindungen, in denen der Imidwasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist. Auf den ersten Blick könnte eine derartige Untersuchung etwas überflüssig erscheinen, weil bereits A. Reissert<sup>1)</sup> interessante Untersuchungen über Verbindungen veröffentlicht hat, die aus der N-Oxindolkarbonsäure bei Einwirkung von salpetriger Säure erhalten wurden. Meines Erachtens aber sind die Ergebnisse dieser schönen Untersuchungen von Reissert in theoretischer Hinsicht nicht genügend geklärt. Höchst wahrscheinlich wird man die von ihm aufgestellte Strukturformel



abändern müssen.

Bei unseren Untersuchungen gingen wir von einer, von E. Fischer<sup>2)</sup> dargestellten Verbindung aus, die wahrscheinlich ein N-Oxphenylindol der folgenden Formel

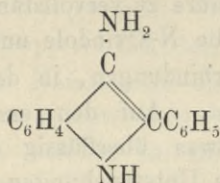


ist; denn sie wird mit Leichtigkeit zum Phenylindol reduziert und liefert bei der Oxydation o-Nitrosobenzoesäure. Wir wandten auch bei diesen Untersuchungen, anstatt freier salpetriger Säure, die nur unreine Produkte liefert, die von uns auch sonst mit so großem Erfolge benutzte Methode an, d. h. wir ließen auf die alkoholische Lösung der Verbindung Amylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat einwirken. Man gelangt so zum Natriumsalz der Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , die in ihrem Verhalten durchaus den Natriumsalzen anderer Nitroso-

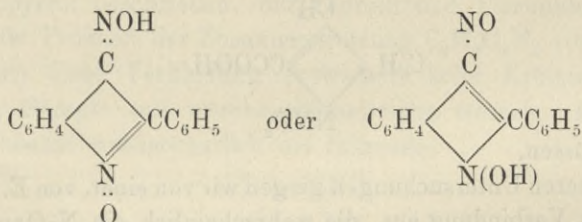
<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. **29**, 639.

<sup>2)</sup> Ber. d. chem. Ges. **28**, 586.

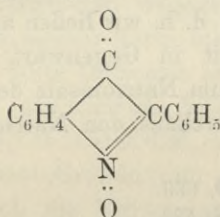
indole entspricht. Sie ist isomer mit dem vorher beschriebenen Nitrophenylindol und besitzt auch denselben Schmelzp. (240°). Sie liefert ein Azetylderivat vom Schmelzp. 140°, ein Benzoylprodukt vom Schmelzp. 163° und einen Aethyläther vom Schmelzp. 96°. Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure liefert die Verbindung sogleich das von E. Fischer beschriebene Aminophenylindol der Formel



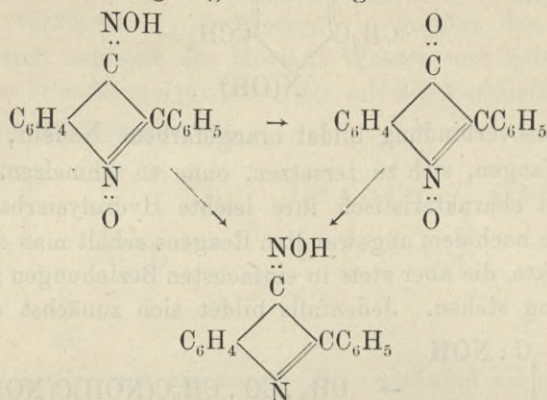
Dies beweist, daß der Rest der salpetrigen Säure nicht, wie Reissert annimmt, an den Stickstoff, sondern in  $\beta$ -Stellung an den Kohlenstoff gebunden ist, genau so, wie es nach den früheren Untersuchungen bei den anderen Indolen und Pyrrolen der Fall ist. Man wird daher der neuen Verbindung eine der beiden, einander tautomeren Formeln



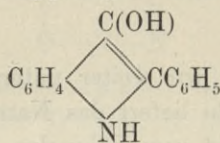
zuschreiben müssen. Diese beiden Formeln stehen im Einklang mit dem Verhalten der Verbindung, die sehr leicht ein Atom Sauerstoff unter Bildung von Nitrosophenylindol verlieren kann. Bei gelinder Oxydation liefert sie einen rot gefärbten Körper,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , der bei 186° schmilzt, in glänzenden Blättchen sublimiert, von Alkohol- und Benzoldämpfen mitgerissen wird und die Schleimhäute stark angreift. Der Körper wird leicht reduziert und reagiert mit Hydroxylamin. Er besitzt also, wie man sieht, die Eigenschaften der Chinone. Eine Formel, die dem Rechnung trägt, wäre die folgende:



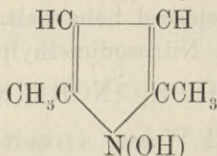
Sie stellt ein Chinon dar, in dem eine der =CO-Gruppen durch den Rest  $\equiv\text{NO}$  ersetzt ist. Mit Hydroxylamin liefert auch die neue Verbindung leicht Nitrosophenylindol. Einen Ueberblick über die beschriebenen Umwandlungen gibt das folgende Schema:



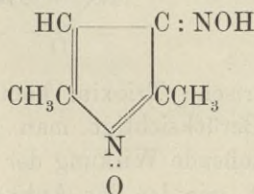
Mit Zink und Essigsäure entsteht ein Körper vom Schmelzpt. 225°, der wahrscheinlich das  $\beta$ -Oxyphenylindol der Formel



ist. Außer dem Oxyphenylindol untersuchten wir auch das Verhalten des von Knorr<sup>1)</sup> entdeckten Oxydimethylpyrrols

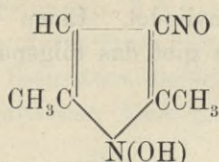


gegen salpetrige Säure, um zu sehen, ob die von uns aufgefundene Reaktion allgemeinere Gültigkeit hat. Der Versuch ergab, daß auch die Knorr'sche Verbindung sehr leicht ein Nitrosoderivat liefert, dem ohne Zweifel die folgende Formel

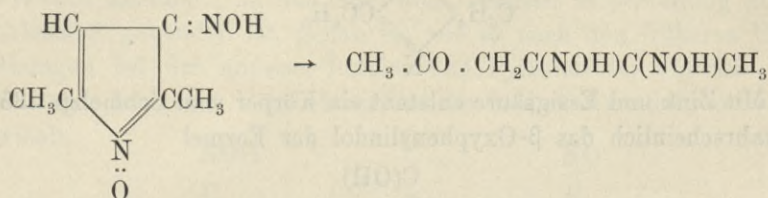


<sup>1)</sup> Liebigs Ann. **236**, 302.

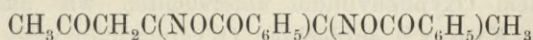
zukommt, weil diese das Verhalten der Verbindung besser veranschaulicht, als etwa die tautomere Formel



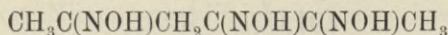
Die Nitroverbindung bildet orangefarbene Nadeln, die bereits gegen 80° anfangen, sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Für diese Verbindung ist charakteristisch ihre leichte Hydrolysierbarkeit unter Ringöffnung; je nach dem angewandten Reagens erhält man die mannigfachsten Produkte, die aber stets in einfachsten Beziehungen zu der Ausgangsverbindung stehen. Jedenfalls bildet sich zunächst das Dioxim



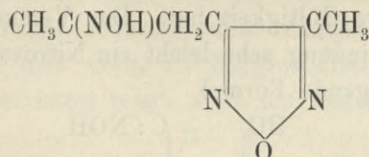
das wir übrigens, worüber wir weiter unten noch berichten werden, nicht isolieren konnten. So liefert das Natriumsalz sogleich das entsprechende Dibenzoylderivat vom Schmelzp. 169°



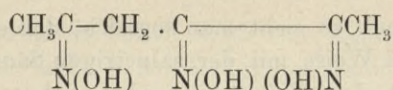
wenn man es mit Benzoylchlorid behandelt. Mit Hydroxylamin entsteht das bereits aus dem Nitrosodimethylpyrrol gewonnene Trioxim



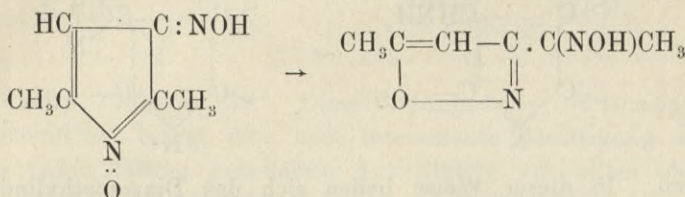
das sehr leicht ein Molekül Wasser verliert unter Bildung eines Anhydrids (Schmelzp. 83°) der folgenden Formel



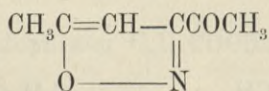
Für das unsymmetrische Trioxim kommen acht stereoisomere Formeln in Betracht. Berücksichtigt man jedoch die Studien von Hantzsch über die abstoßende Wirkung der Methylgruppe auf Hydroxyl und die Leichtigkeit, mit der das Anhydrid entsteht, so ist für das Trioxim nur die folgende Formel anzunehmen:



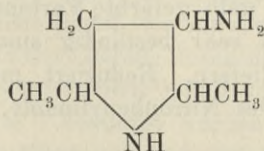
Behandelt man die wäßrige Lösung des stark gelb gefärbten Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, so verliert das zunächst sich bildende Keton sogleich ein Molekül Wasser und liefert einen farblosen Körper vom Schmelzp. 117°, der mit der Verbindung isomer ist, von der man ausgegangen ist



Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren verliert diese Verbindung Hydroxylamin unter Bildung eines Ketons (Schmelzp. 22°) der folgenden Formel:



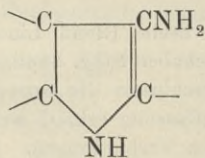
dessen Geruch an Azetophenon erinnert. Bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium liefert das Trioxim ein Dimethylaminopyrrolidin der folgenden Formel:



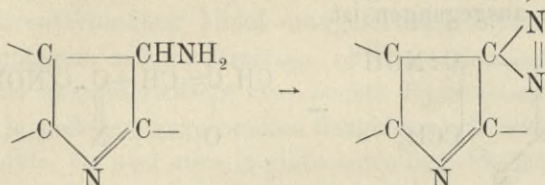
#### IV. Diazoindole und Diazopyrrole.

Im Anschluß an die bereits beschriebenen Versuche haben wir auch das Verhalten der Aminoderivate des Indols gegen salpetrige Säure studiert.

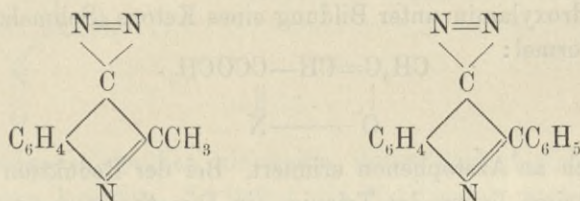
Von derartigen Verbindungen kannte man bisher nur die beiden von Emil Fischer dargestellten Körper, das Aminophenylindol und das Aminomethylindol. Betrachtet man die bisher dem Pyrrolring eines β-Aminoindols



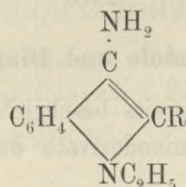
zugeschriebene Formel, so sieht man sogleich, daß eine derartige Verbindung in zweierlei Weise mit der salpetrigen Säure reagieren kann, nämlich einmal mit der Amingruppe oder auch mit der Imidgruppe des Pyrrolrings. Nach unseren Versuchen tritt der erste Fall ein. Es bilden sich Diazoverbindungen, analog denen, die aus Aminoäthern oder Aminophenolen erhalten werden. Man muß daher annehmen, daß die Aminoindole auch nach der tautomeren Form<sup>1)</sup>



reagieren. In dieser Weise ließen sich das Diazomethylindol vom Schmelzpt.  $94^{\circ}$  und das Diazophenylindol vom Schmelzpt.  $115^{\circ}$



gewinnen. Beides sind gelb gefärbte Verbindungen, die gegen Halogene und Mineralsäuren sehr beständig sind, so daß sie auch gut charakterisierte Salze liefern. Reduziert man die Aethyläther des Nitromethylindols und des Nitrophenylindols, so erhält man Amino-derivate der Formel



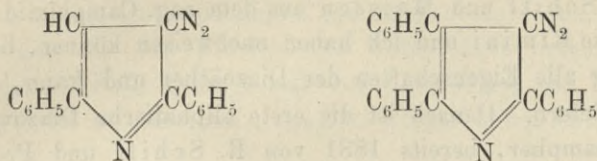
Diese Verbindungen aber liefern mit salpetriger Säure keine Diazokörper, eben weil ihnen der Imidwasserstoff fehlt, der an den Kohlenstoff wandern kann. Das längere Zeit mit verdünnter Schwefel-

<sup>1)</sup> Wie ich an anderer Stelle (Rend. Lincei Roma 1907, II, S. 791 und 1911, I, S. 625) bereits hervorgehoben habe, kann man in den aliphatischen Diazoverbindungen statt eines Ringschlusses die Gruppierung  $>C:N:N$  annehmen. Eine derartige Konstitutionsauffassung erklärt weit besser die interessanten Additionsreaktionen der genannten Verbindungen.



säure gekochte Diazophenylindol bildet eine Azoverbindung, die sich gegen 280° zersetzt und bei der Reduktion Aminophenylindol ergibt.

Ganz analog liefern die durch Reduktion der entsprechenden Nitrosoderivate gewonnenen Aminodiphenylpyrrole und Aminotriphenylpyrrole intensiv gefärbte Diazokörper

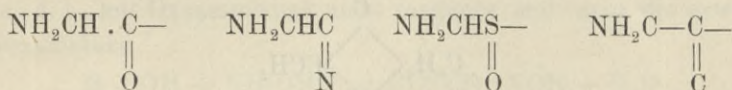


vom Schmelzp. 123 bzw. 159°. Diese Bildungsweise von Diazopyrrolen und Diazoindolen bringt eine neue interessante Bestätigung der von mir vor vielen Jahren geäußerten Ansichten<sup>1)</sup>, vor allem über den Einfluß, welchen negative Gruppen auf die Beständigkeit von Diazokörpern ausüben, die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Amine entstehen. Auf Grund dieser Ueberlegungen habe ich

ja gerade das Diazoacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{array}$  und den Diazo-

campher aufgefunden. Es ist mir daher etwas unverständlich, wie dieselben Regeln 11 Jahre später von Th. Curtius und R. Müller<sup>2)</sup> als neu aufgestellt werden konnten. Ich muß sogar noch hinzufügen, daß die von mir angegebene Regel, die eine weit allgemeinere Fassung als die von Curtius aufweist, gerade durch die Untersuchungen dieses Forschers über das Aminoazetonitril<sup>3)</sup> und von Pechmann über die Aminomethandisulfonsäure<sup>4)</sup> bestätigt worden ist.

Betrachtet man die Formeln der Aminoderivate, welche mit salpetriger Säure Diazokörper liefern können, so fällt einem sogleich auf, daß sie alle die Gruppen  $-\text{CHNH}_2$  oder  $-\text{CNH}_2$  gebunden an Atome, die untereinander durch eine mehrfache Bindung verknüpft sind, enthalten:



Ich möchte hierbei noch darauf hinweisen, daß ich bei diesen Untersuchungen auch die Beobachtung gemacht habe, daß die in der

<sup>1)</sup> Gazzetta chim. ital. **23** (II), 345.

<sup>2)</sup> Ber. d. chem. Ges. **37**, 1261.

<sup>3)</sup> Ber. d. chem. Ges. **31**, 2489.

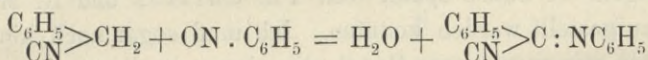
<sup>4)</sup> Ber. d. chem. Ges. **28**, 2374.

Natur vorkommenden Aminosäuren die Amingruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Karboxyl enthalten <sup>1)</sup>).

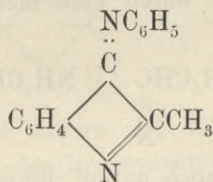
Erwähnen möchte ich noch, daß der aus dem Aminocampher von Claisen und Manasse mittels salpetriger Säure von mir dargestellte Diazocampher ohne Zweifel identisch ist mit der Verbindung, welche R. Schiff und Meissen aus dem sog. Camphimid gewonnen haben. Wie Rimini und ich haben nachweisen können, besitzt diese Verbindung alle Eigenschaften der Diazoäther und kann, wie diese, Hydrazin liefern. Danach ist die erste aliphatische Diazoverbindung, der Diazocampher, bereits 1881 von R. Schiff und P. Meissen erhalten worden <sup>2)</sup>).

Einwirkung der Nitrosoderivate auf die Indole. Ganz analog, wie mit salpetriger Säure, reagieren die Indole auch sehr leicht mit wahren Nitrosoderivaten. Diese Reaktionen entsprechen den von F. Sachs beschriebenen, die zwischen Nitrosoderivaten und solchen Verbindungen eintreten, welche in ihrem Molekül eine Methylengruppe zwischen zwei negativen Radikalen  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$  eingeschlossen enthalten <sup>3)</sup>).

Zu dieser Art von Verbindungen gehört auch das Benzylcyanür  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ . Daher war aus Analogiegründen nach dem Schema



zu erwarten, daß diejenigen Indole, welche in  $\beta$ -Stellung ein freies Wasserstoffatom enthalten, in analoger Weise reagieren würden. Diese Voraussetzung hat sich beim Versuch erfüllt. Man erhält rasch und leicht Kondensationsprodukte, welche im Aussehen und in ihren Eigenschaften voll und ganz den von Sachs beschriebenen Verbindungen entsprechen. So wurde aus dem  $\alpha$ -Methylindol und Nitrosobenzol die folgende Verbindung



vom Schmelzpt.  $183^\circ$  erhalten. Genau wie Nitrosobenzol reagiert Nitrosodimethylanilin.

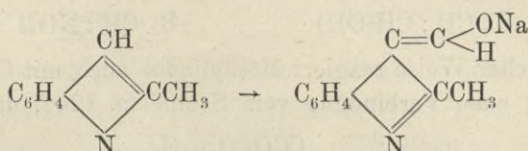
<sup>1)</sup> Angeli, Rendiconti Reale Accad. dei Lincei Roma 1893, 5. Reihe, 2 (II), S. 24.

<sup>2)</sup> Gazzetta chim. ital. 11, 171.

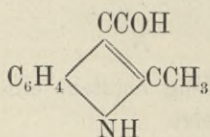
<sup>3)</sup> Ber. d. chem. Ges. 37, 2341.

### V. Indole und Karboxyläther.

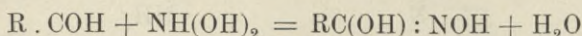
Nachdem wir im vorhergehenden das Verhalten der Indole und Pyrrole gegen Salpetersäure und gegen salpetrige Säure, die man ja als den Aldehyd der Salpetersäure betrachten kann, studiert hatten, führten wir einige Untersuchungen mit Ameisensäure aus, die man ja gewissermaßen als den Aldehyd der Kohlensäure bezeichnen kann. Auch in diesem Falle gelangt man bei Anwendung von Amylformiat und Methylindol zu einem Salz, das dem Körper entspricht, den Amylnitrit liefert:



Durch Wasser wird die Verbindung zu einem Körper hydrolysiert, der dem sog. Methylindolaldehyd entspricht, den Plancher und Ponti<sup>1)</sup> aus Methylindol durch Chloroform und Kali (Reaktion von Reimer und Tiemann) gewannen. Es handelt sich hierbei offenbar um eine Oxymethylenverbindung, obgleich Plancher und Ponti ihrem Körper die folgende Formel eines Methylindolaldehyds



zusprachen. Andererseits ist seit langem bekannt, daß man aus Ameisensäureester vorwiegend Oxymethylenverbindungen erhält. Dies erklärt auch, warum der vor einigen Jahren von Bamberger<sup>2)</sup> dargestellte Pyrrolaldehyd, der in seinem Verhalten so wenig den sonstigen Aldehyden entsprach, nicht die von mir seinerzeit angegebene Reaktion<sup>3)</sup> zeigte, d. h. mit Oxyammoniak nicht reagierte und nicht die erwartete Hydroxamsäure



ergab. Ich habe tatsächlich beobachtet, daß Oxymethylenverbindungen

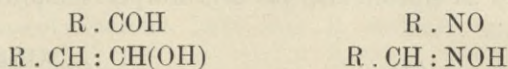
<sup>1)</sup> Rendiconti R. Accad. dei Lincei Roma **14** (I), 130.

<sup>2)</sup> Ber. d. chem. Ges. **33**, 536.

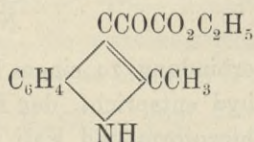
<sup>3)</sup> Angeli, Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Diese Sammlung 1908.

der Formel  $\text{RCOCH} : \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ , die bei Einwirkung von Ameisensäureester auf Ketone,  $\text{RCO} \cdot \text{CH}_3$ , erhalten werden, und die als Aldehyde,  $\text{RCOCH}_2\text{COH}$ , angesehen wurden, mit Dioxyammoniak nicht reagieren. Sie sind dagegen wohl imstande, Oxime, Hydrazone usw. zu bilden.

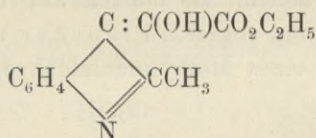
Man muß daher von wahren Aldehyden sprechen, wie man von wahren Nitrosoderivaten spricht, und nur die wahren Aldehyde vermögen mit Dioxyammoniak zu reagieren, zum Unterschied von den Oxymethylenverbindungen und den Oximen



In ähnlicher Weise reagiert Methylindol auch mit Oxalsäureäther unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzp.  $126^\circ$ , der die Formel

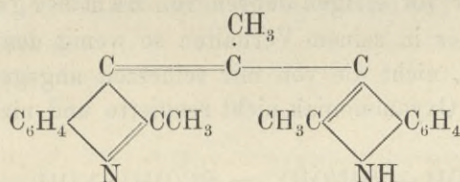


oder die tautomere



zukommt. Bei der Verseifung entsteht eine Säure, die sich bei  $190^\circ$  unter Gasentwicklung zersetzt.

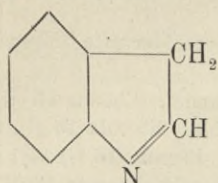
Bei Gegenwart von Natriumäthylat reagiert Methylindol auch mit Essigäther. Es entsteht jedoch nicht das Monoazetylderivat, sondern eine Verbindung vom Schmelzp.  $203^\circ$  der Formel



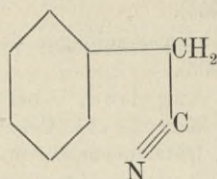
die ohne Zweifel ein Kondensationsprodukt von einem Molekül des zunächst entstehenden Azetylmethylindols mit einem Molekül Methylindol ist.

Es handelt sich also um eine Verbindung, die ganz und gar den von Emil Fischer und anderen Chemikern erhaltenen Kondensationsprodukten von Indolen mit Aldehyden entspricht.

Aus den vorstehenden Ausführungen ergeben sich neue weitgehende Analogien zwischen dem Verhalten von Indolen, Pyrrolen und Phenolen. Vor allem aber folgt aus diesen Betrachtungen die wichtige Tatsache, daß Indole und Pyrrole bei diesen Umwandlungen nach ihrer tautomeren Form reagieren, die eine große Aehnlichkeit mit der des Benzylcyanürs aufweist:

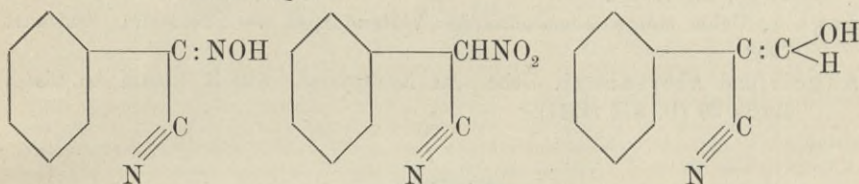


Indol (tautomere Form)



Benzylcyanür

Dieses Benzylcyanür liefert nun ebenfalls in einer Reihe vollkommen analoger Reaktionen mit Salpetrigsäure-, Salpetersäure- und Ameisensäureäthern Verbindungen:



welche völlig denen entsprechen, die man aus den Indolen und Pyrrolen gewinnen kann.

### Literaturverzeichnis der Arbeiten, die dieser Studie zugrunde liegen.

- Angeli und Spica, Ueber einige Nitrosoindole. *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5], **8** (I), 218 (1899).  
 Spica und Angelico, Ueber einige  $\beta$ -Nitrosoindole. *Gazzetta chim. ital.* **29** (I), 49 (1899).  
 Angeli und Angèlico, Ueber die  $\beta$ -Nitroindole. *Ebenda* **30** (II), 268 (1900).  
 Angelico und Calvello, Ueber die  $\beta$ -Nitrosopyrrole. *Ebenda* **31** (II), 4 (1901).  
 Angeli, Angelico und Calvello, Ueber einige Derivate des Pyrrols. *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5], **11** (II), 16 (1902).  
 Angeli und Angelico, Untersuchungen über die Nitrosoindole. *Ebenda* [5], **13** (I), 255 (1904).  
 Angeli und d'Angelo, Ueber die Diazoindole. *Ebenda* [5], **13** (I), 258 (1904).  
 Angelico und Calvello, Umwandlungen der Nitrosopyrrole. *Gazzetta chim. ital.* **34** (I), 38 (1904).

- Angelico und Velardi, Ueber Nitroindole. Ebenda **34** (II), 57 (1904).
- Angeli, Neue Untersuchungen über Diazofettsäuren. Ber. d. chem. Ges. **37**, 2080 (1904).
- Angelico, Umwandlungen der Nitrosopyrrole. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5], **14** (I), 699 (1905).
- Derselbe, Ueber Amino- und Diazopyrrole. Ebenda [5], **14** (II), 167 (1905).
- Castellana und d'Angelo, Ueber einige Diazoindole. Ebenda [5], **14** (II), 145 (1905).
- Castellana, Umwandlungen der Pyrrole in Pyrazolderivate. Ebenda [5], **14** (II), 242 (1905).
- Angeli und Angelico, Ueber das Oxyphenylindol. Ebenda **15** (II), 761 (1906)
- Angeli und Marchetti, Ueber die Oxyphenole. Ebenda **16** (I), 271 (1907).
- Dieselben, Untersuchungen über die Indole. Ebenda **16** (I), 381 (1907).
- Dieselben, Reaktionen der Pyrrole und der Indole. Ebenda **16** (II), 790 (1907).
- Dieselben, Ueber eine Umwandlung des Dimethylpyrrols. Ebenda **17** (I), 485 (1908).
- Angeli und Morelli, Neue Studien über die Indole. Ebenda **17** (I), 697 (1908).
- Morelli und Marchetti, Untersuchungen über die Nitrosopyrrole. Ebenda **17** (I), 250 (1908).
- Angeli, Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Stuttgart 1908.
- Angeli und Alessandri, Ueber das Nitropyrrol. Atti R. Accad. dei Lincei Roma **20** (I), 311 (1911).



organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. — 9/10: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 11: Zur Verwertung des Zinns von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

**Achter Band. 1903.** 1/2: Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. Abegg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Prof. Dr. W. Herz. — 11: Die Nitroverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

**Neunter Band. 1904.** 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudorf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. W. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

**Zehnter Band. 1905.** 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

**Elfter Band. 1906.** 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Prof. Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. Freiherr v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrung- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweissstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.

**Zwölfter Band. 1907.** 1/3: Die Auxochrome. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 4/6: Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr. C. G. Schwalbe. — 7/8: Die Entwicklung der Leuchtgaszerzeugung seit 1890. Von Dr. W. Bertelsmann. Mit 38 Abbildungen. — 9/10: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Von Prof. Dr. D. Vorländer. Mit 28 Abbildungen. — 11: Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. Von Prof. Dr. G. Carara. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 12: Berzelius — Liebig — Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. Mit 1 Abbildung.

**Dreizehnter Band. 1908.** 1/2: Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. A. Angeli. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 3/9: Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. Von Dr. Kurt Brand. — 10: Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. Von Dr. A. Skrabal. Mit 1 Abbildung. — 11/12: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II. Von Prof. Dr. Julius Schmidt.

**Vierzehnter Band. 1909.** 1/3: Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Von Harald Lundén. — 4: Die Entdeckung des Sauerstoffes. Von Prof. Dr. S. M. Jörgensen. Aus dem Dänischen von Vilhelm Ortved und Max Speter. Mit 3 Abbildungen. — 5: Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. Von Prof. Dr. E. Wedekind. Mit 5 Abbildungen. — 6/7: Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Von Prof. Dr. R. Kremann. Mit 43 Abbildungen. — 8/10: Chemische Konstitution und physiologische Wirkung. Von Prof. Dr. Leopold Spiegel. — 11/12: Die Knallsäure. Von Privatdoz. Dr. Heinrich Wieland.

Verlag von FERDINAND

**Fünftehnter Band. 1910.** 1: Der Verteil der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen W. Herz. — 2/3: Die Allotropie der chemischen I Mit 8 Abbildungen. — 4/6: Lavoisier und seine Vor Von Dr. Max Speter. — 7: Chemie der Gerbstoffe Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufein

**Sechzehnter Band. 1911.** 1/3: Die Nahrungs Bekämpfung. Von Prof. Dr. A. Beythien. — 4/7: Die Konstitution der Chinaalkaloide. Von Prof. Dr. Ezio Comanducci. — 8/10: Der Stand der Indikatorenfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. Von Prof. Dr. A. Thiel Mit 3 Abbildungen. — 11/12: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. Juan Fages y Virgili. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von Dr. Werner Mecklenburg.

**Siebzehnter Band. 1911.** 1/5: Das Hydrosulfid. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfids im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 15 Kurven. — 6/8: Die chemischen Wirkungen des Lichts. Von Dr. Fritz Weigert. Mit 2 Abbildungen. — 9: Ueber die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. Von Prof. Dr. Felix Ehrlich. Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Von Prof. Dr. A. Angeli. Deutsch von Dr. W. Roth.

## Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von

**Dr. B. M. Margosches,**

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

Erschienen und durch jede Buchhandlung zu beziehen sind:

- I. Band. **Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. J. Schmidt. gr. 8°. 1907. geh. M. 3.—; in Leinw. geb. M. 3.60.
- II. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.** Von Direktor H. Nissenon. gr. 8°. 1907. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- III. Band. **Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. W. Herz. Mit 13 Abbildungen. gr. 8°. 1907. geh. M. 3.40; in Leinw. geb. M. 4.—
- IV./V. Band. **Elektroanalytische Schnellmethoden.** Elektroanalyse unter Bewegungen von Elektrolyt oder Elektrode. Von Dr.-Ing. A. Fischer. Mit 41 Abbildungen und 136 Tabellen. gr. 8°. 1908. geh. M. 9.40; in Leinw. geb. M. 10.—
- VI. Band. **Die Untersuchung von Eisengallustinten.** Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. gr. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VII. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds.** Von Dr. L. Birckenbach. gr. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VIII./IX. Band. **Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten.** Von Dr. Kurt Teichert. Mit 54 Abbildungen und 27 Tabellen. gr. 8°. 1909. geh. M. 11.40; in Leinw. geb. M. 12.—
- X. Band. **Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen.** Von Privatdoz. Dr. L. Moser. gr. 8°. 1909. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- XI./XII. Band. **Die Katalyse.** Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Von Privatdoz. Dr. G. Woker. I. Allgemeiner Teil. gr. 8°. 1910. geh. M. 20.—; in Leinw. geb. M. 21.—
- XIII. Band. **Stand und Wege der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. W. Böttger. Lex. 8°. 1911. geh. M. 1.80; in Leinw. geb. M. 2.40.

Soeben erschienen:

**Bertelsmann, Dr. W., Lehrbuch der Leuchtgasindustrie.** Zwei Bände. II. Band. **Die Verwendung des Leuchtgases.** Das

Beladungen und 49 Zahlentafeln

Biblioteka Politechniki Krakowskiej

s. Mit 308 Textabbildungen. Halbfrz. geb. M. 15.—

Druck der Un

gart.

100000300648

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



III-307153

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.