

126. O. Loew: Ueber eine eigenthümliche Bildung flüchtiger Fettsäuren aus Dextrose.

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Contact verdünnter Lösungen von Dextrose mit gut gereinigtem, sehr wirksamen, an der Luft getrockneten Platinmohr beobachtete ich — oft schon nach wenigen Stunden — stets das Auftreten eines ranzigen Geruches, der zwei Tage lang an Intensität zunahm¹⁾. Beim Erwärmen der frischen Mischung auf 60—70° trat dieser Geruch nach ranziger Butter und altem Käse noch rascher und intensiver auf. Ganz anders verhielt sich Lävulose oder Milchsäure unter den gleichen Verhältnissen: der schwache Geruch erinnerte lediglich an Ameisensäure.

Frisch dargestellter Platinmohr, der noch feucht nach dem Auswaschen, also noch nicht mit Sauerstoff beladen, angewandt wurde, brachte jenen Geruch mit Dextrose eben so wenig hervor, als schon einmal benutzter Platinmohr; er trat erst wieder auf nach Behandeln des inactiven Mohrs mit Wasserstoffsperoxyd oder nach dem Trocknen des Mohrs an der Luft. Die Folgerung, dass der am Platin verdichtete Sauerstoff etwas mit der auffallenden Erscheinung zu thun habe, erfährt noch eine Stütze durch folgenden Versuch: Wenn die Dextroslösung mit an der Luft getrocknetem Platinmohr und gepulverter Kreide gekocht wird, so liefert das eingedampfte Filtrat beim Uebersättigen mit Schwefelsäure keine Spur des ranzigen Geruches. Es war unter diesen Umständen offenbar der absorbirte Sauerstoff zu rasch zu Oxydationsvorgängen (Bildung von Gluconsäure etc.) verbraucht worden, so dass jede Nebenwirkung ausgeschlossen war. Dass nicht etwa aus der Luft in die Mischung gelangte Bacterien bei Erzeugung der riechenden Substanzen betheiligte sind, erhellt schon aus den erwähnten Bedingungen des Auftretens. Bei 70° ist an eine Gährung nicht mehr zu denken. Es müsste übrigens aus Dextrose — von welcher das reinste Präparat des Handels benutzt wurde — auch ohne Platinmohr beim Stehen der wässrigen Lösung an der Luft sich ein derartiger Geruch entwickeln, was durchaus nicht der Fall ist. Um jedoch jedem Zweifel zu begegnen, wurde der Hauptversuch mit Zusatz von 0.2 pCt. der antiseptisch wirkenden Benzoësäure wiederholt. Nach 2 Tagen Stehen war der ranzige Geruch so stark geworden, dass er den Benzoësäuregeruch fast völlig überdeckte.

¹⁾ Ich stellte auch einige Versuche — allerdings nur mit wenigen Grammen — mit feinpulvrigem Iridium, Rhodium und Palladium an, konnte aber unter keinen Umständen jenen Geruch wahrnehmen. Der zu obigen Versuchen dienende Platinmohr war nach der kürzlich von mir beschriebenen Methode dargestellt (diese Berichte XXIII, 289).

Von einigem Interesse ist es, dass Rohrzucker mit Platinmohr behandelt den Geruch nicht liefert, wohl aber nach der Inversion. 5 g Rohrzucker wurden in 200 ccm Wasser gelöst und die eine Hälfte der Lösung direct mit 50 g Platinmohr, die andere nach Inversion mit Oxalsäure mit ebensoviele Platinmohr auf 60° erwärmt; letztere Portion hatte nach einer halben Stunde den Buttersäuregeruch angenommen, erstere aber selbst nach 2 Stunden nicht. Die Menge der ranzig riechenden Säuren war indessen trotz des starken Geruches nur gering, und um einige Proben mit dem Product anstellen zu können, musste ich folgende Operation zehnmal wiederholen: 200 ccm einer 3 procentigen Dextroselösung wurden mit 110 g Platinmohr¹⁾ zwei Tage unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen, dann vom Filtrat ca. $\frac{5}{6}$ abdestillirt und das schwach sauer reagirende Destillat mit Barytwasser neutralisirt. Die vereinigten Abdampfrückstände der Barytsalze wurden mit Silbernitrat gefällt²⁾, der Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen über Schwefelsäure in Chlorsilber übergeführt. 0.1301 g gab 0.0890 Chlorsilber = 51.49 pCt. Silber, was auf valeriansaures Silber deuten würde (verlangt 51.67 pCt.). Das buttersaure Salz verlangt 55.38, das capronsäure 48.43 pCt. Silber. Ohne weitere Prüfung ist natürlich nicht zu entscheiden, ob nur eine einzige oder ob ein Gemenge mehrerer Säuren vorhanden ist. Sei dem wie ihm wolle, das Auftreten flüchtiger Fettsäuren von ranzigem Geruch, wie ihn Propionsäure, Buttersäure, Valerian- und Capronsäure besitzen, unter den beschriebenen Umständen muss unser specielles Interesse erregen; denn es handelt sich hier um von Atomverschiebung begleitete Reductionsvorgänge, welche einem directen Oxydationsvorgang parallel laufen.

Die einfachste Erklärung ist wohl die, dass eine Nebenwirkung des am Platinmohr verdichteten und in einem specifischen Schwingungszustand befindlichen Sauerstoffs stattfindet, welche auf der Uebertragung dieses Bewegungszustandes auf die Zuckermoleküle beruht. Indem mehrere solcher Zuckermoleküle dann aufeinander wirken, treten die einen Sauerstoff an die anderen ab, d. h. es treten Reductions- und Oxydationsproducte nebeneinander auf³⁾. In ähnlicher Weise hat man sich auch die Fettbildung aus Zucker in Thier- und Pflanzenzellen zu erklären, nämlich durch Uebertragung eines Bewegungszustandes aus dem Protoplasma auf die Zuckermoleküle.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

¹⁾ Der Mohr wurde vor der Wiederverwendung stets gut gewaschen und an der Luft getrocknet.

²⁾ Das Filtrat vom Silberniederschlag schwärzte sich beim Aufkochen durch Silberreduction; es war also auch etwas Ameisensäure vorhanden.

³⁾ Vergl. hiermit meine Mittheilung über katalytische Bildung von Ammoniak, diese Berichte XXIII, 675.