

Meinen synthetischen gärfähigen Zucker hatte ich schon im vorigen Sommer erhalten und die in Gärung befindlichen Proben verschiedenen hiesigen Chemikern gezeigt¹⁾. Die Behauptung der alkoholischen Gärung hätte ich aber in Anbetracht der Wichtigkeit einer solchen Synthese nicht publiciren mögen, ohne auch den Aethylalkohol nachgewiesen zu haben. Dieser Nachweis ist überhaupt für einen synthetischen Zucker in vorstehender Abhandlung zum erstenmale erbracht, da E. Fischer von seiner Acrose aus Glycerin zu wenig hierfür besass. (Diese Berichte XXII, S. 100.)

Ob das in meiner Rohformose in geringer Menge enthaltene Product wirklich Acrose ist, wäre noch schärfer zu beweisen, denn zu jedem Zuckerosazon gehören zwei Zuckerarten, ein Keton- und ein Aldehydalkohol von entsprechender stereochemischer Stellung der Hydroxylgruppen. Ich habe Gründe für die Vermuthung, dass jener Zucker der zur Acrose gehörige Ketonalkohol ist.

Dass E. Fischer jetzt auch die von mir seit 2 Jahren in chemischen und botanischen Zeitschriften vertretene Ansicht theilt, dass durch die glatte und leichte Umwandlung des Formaldehyds in Zuckerarten v. Baeyer's Assimilationstheorie eine sehr wichtige Stütze erhält, habe ich mit Freude begrüsst.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

99. O. Loew: Nachträgliche Bemerkungen über Formose.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Zucker, welcher nach meinem Verfahren aus Formaldehyd in 3.5—4procentiger Lösung durch Condensation mit Calciumhydroxyd erhalten wird, ist von mir auf Grund der Prüfung partieller Fällungen mit absolutem Alkohol und Aether für einheitlich gehalten und mit dem Namen Formose belegt worden. E. Fischer dagegen fand bei der Untersuchung des daraus gewonnenen Osazones, dass dieses kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge mehrerer Osazone sei. In der That lassen sich im Wesentlichen 3 Osazone unterscheiden, was mir früher deshalb entgangen war, weil ich das Rohosazon wiederholt aus Weingeist umkrystallisirte und die ersten noch missfarbigen Kry-

¹⁾ Drei Wochen vor Fischer's Publication habe ich in der hiesigen Botanischen und 5 Tage vorher in der Chemischen Gesellschaft Mittheilung über meinen gärfähigen Zucker gemacht.

stallisationen entfernte. Gerade diese enthielten aber die in geringerer Menge vorhandenen in Aether unlöslichen Osazone.

Jene drei Osazone sind:

I. Ein Osazon, welches sich durch seine grosse Löslichkeit in Aether von den bekannten Osazonen der anderen Zuckerarten sehr unterscheidet. Diesem bleibt der Name Formosazon und dem zugehörigen Zucker der Name Formose ¹⁾. Die Menge dieses Osazones macht 75—82 pCt. des Gesamtosazones aus, woraus gefolgert werden darf, dass auch die entsprechende Formose mindestens $\frac{3}{4}$ meiner Rohformose beträgt. Diese Zahl dürfte aber in Wirklichkeit zu niedrig sein; denn bei der Darstellung des Osazones bildet sich viel braunes Nebenproduct, welches durch Behandlung mit Benzol entfernt werden muss, bevor man das Osazongemenge weiter untersuchen kann. Da gerade das Formosazon am leichtesten zersetzlich ist, so stammt wahrscheinlich der grössere Theil dieser Producte von diesem her; ferner löst auch das zum Reinigen dienende Benzol gerade von diesem Osazon mehr auf als von anderen.

II. Ein Osazon, das in Aether sehr schwer, in absolutem Alkohol aber äusserst leicht löslich ist; die Menge desselben beträgt 16—20 pCt. Dieses Product ist wahrscheinlich nicht einheitlich.

III. Ein Osazon, welches in Aether unlöslich, in kaltem absolutem Alkohol äusserst schwer löslich ist und 3—4 pCt. der Gesamtosazonmenge beträgt. E. Fischer fand den Schmelzpunkt desselben über 204° ²⁾.

Wenn man die Formaldehydlösung verdünnter nimmt, als in meiner ersten Vorschrift angegeben oder statt wenig dicken Kalkbreies, den ich stets anwandte, viel dünne Kalkmilch und so zur höheren Verdünnung beiträgt, so sinkt die Menge der Formose; bei Anwendung einer Lösung von 1 pCt. Formaldehyd fand ich die Menge ihres Osazones nur noch 48—53 pCt. der Gesamtosazone.

Die Eigenschaften der aus dem Formosazon zu gewinnenden reinen Formose dürften im Wesentlichen mit den an meiner Rohformose gefundenen übereinstimmen, da letztere, wie erwähnt, mindestens zu $\frac{3}{4}$ aus ersterer besteht. Diese wichtigeren Eigenschaften seien hier deshalb nochmals hervorgehoben:

Dieser syrupöse, in starkem Alkohol leicht lösliche Zucker ist nicht nur gegen Säuren und Alkalien, sondern auch gegen höhere Temperatur äusserst empfindlich und wird schon etwas unter 100° langsam unter Bräunung in einen bitter schmeckenden Körper verwandelt. Mit Salzsäure liefert er beim Erwärmen neben Furfurol viel

¹⁾ Zum Unterschied hiervon soll meinem früher Formose genannten Zucker der Name Rohformose verbleiben.

²⁾ Diese Berichte XXI, 991.

Huminsubstanz (über 30 pCt.), aber keine Lävulinsäure. Der Alkoholgährung ist er nicht fähig, wohl aber der Milchsäuregährung. Von Brom wird es zwar rascher, wie Lävulose, aber weit langsamer, als Dextrose angegriffen und liefert dabei keine Säure mit 6 Kohlenstoffatomen, sondern neben Oxalsäure wahrscheinlich Trioxybuttersäure. Ebenso wenig führt Oxydation mit Salpetersäure zu einer Säure mit 6 Kohlenstoffatomen, und die Formose dürfte daher ebenso wie Lävulose und Sorbinose ein Ketonalkohol und diesen beiden stereochemisch isomer sein. Die Reduction für Fehling's Lösung ist annähernd dieselbe wie bei Dextrose. Durch nascirenden Wasserstoff wird er (wie Sorbinose) in einen syrupösen, nicht reducirenden Körper verwandelt. Blausäure addirt sich leicht, das Product verkohlt leicht bei Behandlung mit concentrirten Mineralsäuren. Das Osazon ist sehr leicht in Aether löslich und fängt bei 130° zu sintern an.

Auf eine Bemerkung E. Fischer's muss ich noch kurz zurückkommen. Dieser Forscher fand nämlich in dem rohen Methylenitan von Butlerow eine gewisse Menge noch unveränderten Zuckers vor und schliesst, dass Butlerow die Ehre gebühre, den ersten Zucker synthetisch dargestellt zu haben¹⁾. E. Fischer hat dabei aber übersehen, dass ich schon im Sommer 1886 folgendes publicirte: »dass das Methylenitan ein Gemenge von Umwandlungsproducten der Formose ist, welchem noch variable, bis zu 20 pCt. steigende Menge unveränderter Formose beigemengt sein können«²⁾. Diese Beimengung habe ich zuerst entdeckt, während Butlerow seinen Körper gar nicht näher untersuchte und überhaupt so wenig darüber mittheilte³⁾, dass weder er noch irgend ein Anderer auf einen Gehalt an wirklichen Zucker schliessen konnte.

In meiner letzten Zurückweisung der Tollens'schen Angriffe behauptete ich allerdings, das Methylenitan gebe kein Osazon — aber auch hier hatte ich Recht; denn es lag doch in der Natur der Sache, dass ich mich hierbei nicht auf das Rohproduct von Butlerow, sondern auf das nach Tollens gereinigte und bei 100° getrocknete Product bezog. Durch dieses Trocknen wird nämlich auch der letzte Rest von Zucker zerstört, und das Product giebt kein Osazon mehr, eine Angabe, die auch Tollens selbst machte und welche ich ihm bestätigen kann.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 991.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 342.

³⁾ Vergleiche die 5 Zeilen über Darstellung und Eigenschaften des Methylenitans in Beilstein's Handbuch, I. Auflage. Dass manchmal recht geringe Mengen Zucker vorhanden waren, geht wohl daraus hervor, dass nirgends eine Notiz über Huminbildung durch Salzsäure erwähnt wurde. Dass man aber Salzsäure versuchte, ist doch selbstverständlich.

Nur der kann als Entdecker einer Substanz gelten, der auch weiss, was er vor sich hat. Vom Methylenitan vermuthete man mit Recht, dass es den Zuckerarten nahe stehen müsse, allein ich habe zuerst den Zusammenhang klargelegt, indem ich die Lactonnatur des Hauptgemengtheiles nachgewiesen, und die Analogie der Methylenitanbildung mit den Veränderungen der Zuckerarten durch Kalkmilch hervorgehoben habe.

Als ich zum ersten Male im Herbste 1885 Formaldehyd mit Kalkwasser erwärmte und gewahrte das plötzliche Eintreten der Gelbfärbung, Abscheiden eines gelben Niederschlages und gleichzeitiges Auftreten von Caramelgeruch, schloss ich sofort, dass diese Phänomene nicht auf einen Condensationsvorgang deuten, sondern auf die Wiedersetzung eines unmittelbar vorher gebildeten farblosen Körpers von Zuckernatur. Warum haben denn weder Butlerow noch Wurtz, noch Kopp und Michael, noch B. Tollens diesen Schluss gezogen und den zum bitter schmeckenden gelben Methylenitan zugehörigen farblosen süssen Zucker gesucht? Der Schluss lag so nahe, dass gewiss Niemand ein besonderes Verdienst beanspruchen kann, ihn zu ziehen. Ich arbeitete hierauf vier Wochen lang vergeblich an diesem Problem — einfach, weil ich die Formaldehydlösung in viel zu concentrirtem Zustande mit Kalkmilch schüttelte und das Filtrat in der Kälte stehen liess; hierbei wurde die Ameisensäurebildung, aber nicht die Zuckerbildung begünstigt.

Als ich dann schliesslich Erfolg hatte, konnte ich mich von der auffallend leichten Zersetzlichkeit des Zuckers überzeugen und ich erhielt beim Erhitzen auf 120° bis zu constantem Gewicht ein bitter schmeckendes Product, welches sehr gut auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmte ¹⁾.

Nachdem ich die wichtigsten Charaktere der Zuckerarten an meinem Condensationsproducte aufgefunden hatte, bestritt man mir auf untergeordnete Merkmale hin die Zuckernatur desselben und jetzt, nachdem man die Richtigkeit meiner Folgerungen zugeben muss, wird mir bestritten, dass ich den Zucker entdeckt habe.

Butlerow lebte noch lange, nachdem meine erste Publication über Formose erschienen war; er hätte sicherlich selbst seine Rechte vertheidigt, wenn ich so dreist gewesen wäre, ihm Verdienste zu rauben. Sein bleibendes Verdienst ist, zuerst die Condensation des Formaldehyds beobachtet zu haben; ich habe diese wichtige Beobachtung auf der ersten Zeile meiner ersten Abhandlung über Form-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 331. Zuckerarten von der Formel $C_4H_8O_4$ oder $C_5H_{10}O_5$ hätten durch Wasserverlust Körper von abweichender Zusammensetzung liefern müssen. Es mussten daher ein oder mehrere Zucker von der gleichen Formel $C_6H_{12}O_6$ vorhanden sein.

aldehyd hervorgehoben. Seine Beobachtung lag meinen Arbeiten zu Grunde, auf dieser weiterbauend konnte ich zeigen, dass aus Form-
aldehyd mehrere Körper erhalten werden können, die zu den wahren
Zuckerarten zu rechnen sind ¹⁾; diese Thatsache kann Niemand mehr
beseitigen.

100. O. Loew: Ueber die Rolle des Formaldehyds
bei der Assimilation der Pflanzen.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie langsam oft neue Wahrheiten Anerkennung finden, dafür
findet sich in einer neueren für weitere chemische Kreise bestimmten
Schrift ein recht drastisches Beispiel. In derselben kommt folgender
Satz vor: »Noch immer hat aber bei der Beantwortung der Frage,
welche organische Verbindung zuerst aus der Kohlensäure hervorgeht,
die Speculation freies Spiel; denn das erste sichtbare und greifbare
Product ist nach den Forschungen von J. Sachs die Stärke, eine
complicirte Verbindung von noch unbekannter chemischer Consti-
tution.« — Dieser Satz wäre nicht einmal vor 20 Jahren berechtigt
gewesen. Ist dem Verfasser unbekannt, das die Dextrose durch
Polymerisation und Wasserabspaltung das Stärkemehl liefert und dass auch
Dextrose der Vorläufer der Stärke ²⁾ in den Pflanzen ist? Und wann
je hatte die Speculation »freies Spiel«? Sie hatte lediglich die Wahl
zwischen den Ansichten von Liebig und Baeyer. Nach ersterer
war das erste Product Oxalsäure, nach letzterer Formaldehyd ³⁾.

Die Liebig'sche Ansicht stützt sich auf das Vorkommen des
oxalsaurigen Kalks in den Pflanzen, allein dieser findet sich im Pflanzen-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 321; 34, 51 und diese Berichte XX, 142
und 3039; XXI, 270.

²⁾ Siehe die Versuche von Boehm, Schimper und Meyer.

³⁾ Allerdings haben auch Pringsheim und Sachsse Ansichten über
Stärkemehlbildung in den belichteten grünen Blättern aufgestellt, aber beide
lassen speciell die Frage nach dem ersten aus Kohlensäure entstehenden
Product unerörtert; denn Fett und Chlorophyllfarbstoff können doch unmöglich
die ersten Producte der Assimilation sein, was jene Autoren auch gar nicht
behaupten. — Unbestreitbar ist, dass Pflanzen auch Stärkemehl aus Fett
bereiten können, und dass manche Pflanzen statt des Stärkemehls gleich Fett
beim Assimilationsprocess produciren.