

**159. H. Maggi und G. Woker: Osazone aus Formaldehyd-Stärke-Gemischen.**

(Eingegangen am 12. Juli 1917.)

Vor kurzem hat die eine von uns<sup>1)</sup> ein bei den ersten Versuchen über die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke aus den Reaktionsgemischen isoliertes Osazon erwähnt, und der andere von uns<sup>2)</sup> hat einzelne krystallinische Substanzen beschrieben, welche er bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formaldehyd-Stärke-Gemische erhalten hat. Da es sich bei diesen Versuchen um komplizierte Reaktionsgemische handelte, die eine Entscheidung, ob ein Zuckerosazon oder das Osazon eines Dextrins vorliege, nicht gestatteten, so haben wir es uns angelegen sein lassen, stärke- und dextrinfreie Fraktionen aus dem rohen Formaldehyd-Stärke-Gemisch herzustellen. Wir verfahren dabei in der Weise, daß wir Reisstärke mit 40-prozentigem Formalin ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 40—50° erwärmten und die entstandene Gallerte in das innere Gefäß des Dialysators verbrachten. Das Wasser im äußern Gefäß wurde mehrmals gewechselt. Hierdurch und durch erneuten Formaldehyd-Zusatz zum inneren Gefäß hofften wir, die optimalen Bedingungen für eine Spaltung zu realisieren. Die Dialysate wurden dann gesammelt, bei gewöhnlicher Temperatur bis auf wenige ccm in flachen Schalen eingedunstet, aus diesen mit der 10 fachen Menge 96-prozentigem Alkohol die Dextrine und etwaige beim Dialysieren mitgerissene Stärkespuren gefällt, filtriert und die Filtrate bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen. Der Verdunstungsrückstand konnte nun nur noch das feste Polymerisationsprodukt des Formaldehyds — das Trioxymethylen — und echte Zucker enthalten, und nachdem sich das Trioxymethylen beim längeren Stehen an der Luft verflüchtigt und der Rückstand an Stelle des bitterlichen Geschmacks von Formaldehyd-Zucker-Gemischen<sup>3)</sup> einen merklich süßen Geschmack angenommen hatte, konnte mit Phenylhydrazin-chlorhydrat ein in den typischen gelben Rosetten krystallisierendes, leicht in Wasser lösliches, bei ca. 180° schmelzendes Osazon erhalten werden, dessen einzelne mikroskopische Krystallindividuen aber weder mit denjenigen von Maltosazon-, noch mit denjenigen von Glucosazon-Vergleichspräparaten übereinstimmten.

<sup>1)</sup> Woker, B. 49, 2311 [1916]; 50, 679 [1917].

<sup>2)</sup> H. Maggi, Z. f. allg. Physiol. 1917 (im Druck).

<sup>3)</sup> Auch der bittere Körper, den Loew (B. 22, 475 [1889]) beim Erhitzen von Formoselösungen erhielt, dürfte wohl auf eine solche Verbindung des Formaldehyds mit den Zuckern zurückzuführen sein.

Glucosazon würde schon wegen der viel schwereren Wasserlöslichkeit nicht in Betracht fallen. Dagegen erscheint es nicht ausgeschlossen, daß ein mit Isomaltosazon stark verunreinigtes Maltosazon vorgelegen haben könnte, da solche Gemische nicht nur tiefer als Maltosazon schmelzen müssen, sondern nach Emil Fischer auch eine völlige Modifikation der Krystallform zeigen. Leider stand uns kein Isomaltosazon zur Verfügung, um diese Frage zu prüfen.

Noch auf andere Weise gelang uns die Isolierung eines sehr charakteristischen Osazons. Wir unterwarfen die Dialysate nochmals unter öfterem Wasserwechsel der Dialyse, engten die einzelnen Fraktionen durch Verdunsten sehr stark ein und behandelten sie mit Phenylhydrazin-chlorhydrat und Natriumacetat in der üblichen Weise. Aus verschiedenen Fraktionen konnten wir so ein erst beim Stehen nach völligem Erkalten in gelben mikroskopischen Rosetten mit lanzettförmigen Krystallindividuen ausfallendes Osazon vom Schmelzpunkt 181—182° gewinnen. Mit den aus Formose erhältlichen Osazonen zeigten die Substanzen keinerlei Ähnlichkeit. Der zu Grunde liegende Zucker ergab bei formaldehydarmen Fraktionen eine ziemlich reichliche Vegetation von zum Teil als *Penicillium* identifizierbaren Pilzen, und im Gärröhrchen mit Preßhefe angesetzt entwickelten jene Lösungen einige ccm Kohlensäure, was ebenfalls für einen echten gärfähigen Zucker spricht. Ob die beiden im vorigen beschriebenen Osazone unter sich und mit den in früheren Publikationen (l. c.) beschriebenen Osazonen identisch sind, vermögen wir nicht zu entscheiden. Trotz der variierenden Krystallform spräche der analoge Schmelzpunkt dafür.

Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Bern.

### 160. G. Woker und H. Maggi: Der Formaldehyd als Hydrogenase-Modell und einige Bemerkungen zur Formaldehyd-Kondensation.

(Eingegangen am 12. Juli 1917.)

In einigen vorhergehenden Publikationen<sup>1)</sup> wurde über Peroxydase-, Katalase- und Diastase-Modelleigenschaften des Formaldehyds berichtet. Hinsichtlich der Reduktase-Modelleigenschaften schien uns anfänglich der Hinweis auf die bekannten Reduktionswirkungen des Formal-

<sup>1)</sup> G. Woker, B. 47, 1024 [1914]. Z. f. allg. Physiol. 16, 341 [1914]. Archives des sciences phys. et nat. 39, 405 [1915]. B. 49, 2311 [1916]; 50, 679 [1917]. H. Maggi, Z. f. allg. Physiol. 1917.