

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 Publikationen¹⁾ 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-

¹⁾ 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.

dehyds ausreichend zu sein. Nun ist aber eine charakteristische Wirkung des als Hydrogenase bezeichneten Fermentes dessen Fähigkeit, in Berührung mit Schwefel Schwefelwasserstoff zu entwickeln, eine Wirkung, die durch die Schwefelbleireaktion den Nachweis dieses Fermentes besonders leicht gestattet. Wir prüften daher den Formaldehyd auch nach dieser Richtung. 4 ccm Formalin wurden mit 2 g Bleiacetat und 1 g Schwefel im Reagensglas im kochenden Wasserbad erhitzt. Dabei konnten wir in der Tat nach einigem Kochen zunehmende Dunkelfärbung in der Formaldehyd-haltigen Probe konstatieren, während die gleich behandelte Kontrollprobe, die statt Formaldehyd Wasser enthielt, keine Spur einer Verfärbung zeigte. Auch bei Variierung der Versuchsbedingungen war das Resultat dasselbe. Wird der Formaldehyd zuerst mit dem Bleiacetat allein erhitzt, so tritt die Schwarzfärbung durch das ausgeschiedene Schwefelblei besonders rasch und intensiv nach Zusatz des Schwefels auf.

Auch bei tieferer Temperatur vollzieht sich die Reaktion, wenn auch bedeutend langsamer. Nach einigen Tagen zeigten die Formaldehyd-haltigen Gläschen, die im Licht bei 20—25° gestanden hatten, deutliche Dunkelfärbung, während die Wasser statt Formaldehyd enthaltenden Kontrollen keine Spur einer Verfärbung nach dieser Zeit aufwiesen. Also auch unter gleichen Temperaturbedingungen wie das natürliche Ferment vermag der Formaldehyd als »Hydrogenase« zu fungieren.

Die Wirkung auf den Schwefel ist für die Frage nach dem Mechanismus der durch die Aldehydgruppe bedingten Reduktionen von Bedeutung, gleichviel ob es sich hierbei um den Formaldehyd oder um Abkömmlinge desselben, die den Charakter fermentativer Hydrogenasen besitzen, handelt. Denn es geht daraus hervor, daß die Aldehydgruppe ihre Wirkung auf der Basis einer Bildung von naszierendem Wasserstoff entfalten kann, eine Auffassung, die auch die schönen Befunde von Baudisch¹⁾ über Wasserstoffbildung bei der Nitritreduktion durch Formaldehyd im Lichte²⁾ nahelegen. Um dem Einwand zu begegnen, daß der Formaldehyd auch ohne Schwefel für sich allein eine Dunkelfärbung (vielleicht durch Bildung brauner bis schwarzer komplexer Verbindungen des Bleis) verursacht haben

¹⁾ Baudisch, Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation und über eine neue Hypothese der Bildung von Vorstufen der Eiweißkörper in den Pflanzen, Habilitationsschrift der phil. Fakultät (math.-nat. Abt.) der Universität Zürich (1912), S. 5, 7, 8; siehe ferner derselbe, B. 1911—16.

²⁾ Ob auch bei der Formaldehyd-Schwefel-Reaktion das Licht als Beschleuniger fungiert, haben wir noch nicht untersucht.

könnte, haben wir zugleich mit den Formaldehyd-Schwefel-Bleiacetat-Proben und den Wasser-Schwefel-Bleiacetat-Kontrollen noch eine Kontrolle mit Formaldehyd-Bleiacetat angesetzt. Beim Eintragen des Bleiacetats in den Formaldehyd stellten wir zunächst fest, daß sich eine unvergleichlich viel größere Menge Bleiacetat in Gegenwart von Formaldehyd zu lösen vermag als im Wasser allein. Beim Erhitzen war eine Verfärbung gleichzeitig mit derjenigen der Formaldehydprobe nicht zu konstatieren. Sie trat dagegen, wie schon erwähnt, sehr schnell ein, als zu einer entnommenen Probe Schwefel hinzugefügt wurde. Nach längerem Erhitzen trat allerdings auch an der nur Formaldehyd und Bleiacetat enthaltenden Lösung eine Veränderung auf, die sich jedoch als etwas ganz anderes charakterisierte, als die vorhin beschriebene. Der auffallende Caramelgeruch, der der rasch sich vertiefenden Gelbfärbung der Lösung parallel ging, ließ keine andere Deutung zu, als daß es sich um die Wiederzersetzung zuvor gebildeter Formose¹⁾ handle. Dies war auch in der Tat der Fall, denn aus dem allmählich krystallinisch erstarrenden braunen Sirup, der den Geruch nach Formaldehyd vollständig verloren hatte, konnten wir ein hellgelbes Osazon erhalten, dessen mikroskopische Rosetten aus fein verzweigten Nadeln bestanden. Von der Isolierung eines andern Osazons, das sich nebenher in geringer Menge bildete, haben wir abgesehen. Der Vorgang der Formaldehydkondensation zu Formose unter dem Einfluß von Bleiacetat und sonstiger Verbindungen des Bleis und anderer ähnlich wirkender Metalle²⁾, ist wohl im wesentlichen als eine Zwischenreaktionskatalyse oder Induktion aufzufassen, bei der das zunächst, Hand in Hand mit der beobachteten Löslichkeitserhöhung, mit dem Formaldehyd in Verbindung tretende Metall, nach vollendeter Kondensation wieder abgespalten werden kann. Daß sich unter den wenigen bei diesem Prozeß als Katalysatoren fungierenden Metallen und Metallverbindungen auch das Magnesium²⁾ befindet, legt den Gedanken nahe, daß bei der Assimilation der Kohlensäure die Kondensationsphase des zuvor durch Reduktion der Kohlensäure gebildeten Formaldehyds durch das intermediär eine Verbindung mit dem Formaldehyd eingehende Magnesiumatom des Chlorophylls vermittelt wird.

Laboratorium für physik.-chemische Biologie [der Universität Bern.

¹⁾ Loew, J. pr. [2] 33, 321 [1886]. B. 22, 475 (1889). Emil Fischer, B. 21, 989 [1888]; 22, 359 [1889]; Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente (Berlin 1909), S. 13—16 und 159—161.

²⁾ Loew, l. c. vorige Fußnote.