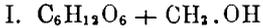
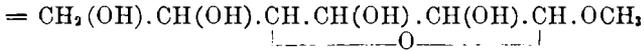


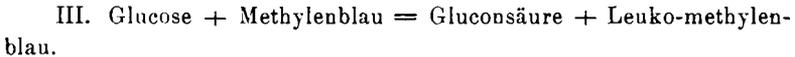
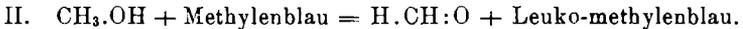
gleichfalls erfüllt sein, da ja Methylalkohol und Glucose die Methyl-*d*-glucoside<sup>1)</sup> zu bilden vermöchten. Wir vermuten daher den gleichzeitigen Verlauf folgender Reaktionen:



Glucose



$\alpha$ - oder  $\beta$ -Methyl-*d*-glucosid.



Wir sind uns des hypothetischen Charakters der Erklärung für das Verhalten der beiden letztgenannten Gemische wohl bewußt. Aber es schien uns anregender zu sein, die Erklärung, welche bei den Nitrit- und Nitratgemischen als eine einfache Folgerung aus den Befunden von Baudisch erscheint, auf verwandte Fälle von negativer Katalyse zu übertragen, als diese ohne Prüfung ihres Mechanismus einfach den Hemmungswirkungen unbekanntem Ursprungs anzureihen. Wir fügen als Überleitung zu der folgenden Arbeit noch hinzu, daß wir den Methylalkohol-Versuchen völlig analoge, auch mit Formaldehyd in einer Licht- und einer Dunkelserie angesetzt haben, wobei wir die Ameisensäure mit Magnesiumcarbonat abstumpften. Dieser Zusatz störte jedoch in der von uns bei diesen ersten Versuchen verwendeten großen Menge den Farbenvergleich so sehr, daß wir nur in allen Fällen das Vorhandensein einer deutlichen Lichtreaktion feststellen konnten, während die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Reduktoren unentschieden blieb.

Institut für physik.-chem. Biologie der Universität Bern.

### 181. H. Maggi und G. Woker: Der Formaldehyd als negativer Katalysator von Zucker-Reaktionen.

(Eingegangen am 15. August 1917.)

In der voranstehenden Arbeit haben wir die starke Herabsetzung des Reduktionseffekts von Methylalkohol und einem zweiten Reduktor bei gemeinsamer Einwirkung auf Methylenblau in 3 Fällen mit der intermediären Bildung von Formaldehyd und dessen Verbindung mit

<sup>1)</sup> Emil Fischer, Ges. Abhandl. (Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente), Berlin 1909, S. 88 u. a. O.

dem aus dem andern Reduktor gebildeten Reduktionsprodukt (N.OH, As.OH) in Beziehung gebracht. Auch bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen ist es der Formaldehyd, der wohl auch hier infolge seines starken Bindungsvermögens einen hemmenden Einfluß ausübt durch Entziehung reaktionsfähiger Substanz unter Bildung indifferenten Komplexe. Hier war es uns zunächst anlässlich der Untersuchung von Formaldehyd-Stärke-Gemischen aufgefallen, daß die Moore-Hellersche Reaktion durch einen größeren Formaldehydgehalt gehemmt wurde, und daß auch Glucose- und Maltoselösungen dieselbe Hemmungswirkung durch den Formaldehyd erkennen ließen. Da bei der Moore-Hellerschen Reaktion noch die Erklärung möglich ist, daß es sich lediglich um eine Säurehemmung handelt, und es sich nicht entscheiden läßt, ob ein Alkaliüberschuß nur durch Abstumpfung der vorgebildeten und durch Oxydation neu hinzukommenden Ameisensäure sowie der Herstellung der für den Verlauf der Reaktion notwendigen Hydroxylionen-Konzentration wirksam ist, oder ob das Alkali außerdem noch eine reaktionshemmende Bindung des Formaldehyds mit dem Zucker zu lösen vermag, so lassen wir die bekanntesten übrigen Zuckerreaktionen in ihrem Verhalten gegenüber Formaldehyd folgen.

Die Rubnersche Probe gibt bei Glucose- oder Maltosegemischen mit Formaldehyd oft erst nach stundenlangem Erhitzen auf Siedetemperatur ein positives Resultat. Zum Unterschied von formaldehydfreien Zuckerlösungen, die schon nach wenigen Minuten bei 80° eine salmrote Färbung zeigen, tritt bei Gegenwart von Formaldehyd durch die notwendige Überhitzung eine Verschmierung der Farbe (schmutzigrotbraun) ein. Wir versetzten dabei die Zuckerlösungen mit demselben Volumen 10-proz. Bleiacetatlösung, fügten  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  ccm Ammoniak bis zur käsigen Fällung hinzu und überließen dann die Gläschen bis zum Eintritt der Farbenreaktion sich selbst im kochenden Wasserbad.

Unter den Reduktionsproben konnten wir für die Methylenblau- und Pikraminsäure-Probe die stärkste Beeinflussung durch Formaldehyd feststellen. Schon relativ geringe Formaldehyd-Konzentrationen hemmten die Reduktion des Methylenblaus und der alkalischen Pikrinsäurelösungen durch Zucker. Wir vermögen nicht zu entscheiden, wie weit bei diesem hemmenden Einfluß außer der Wechselwirkung der beiden Reduktoren, die wohl zur Bildung eines indifferenten Zucker-Formaldehyd-Komplexes führt, auch eine Reaktion zwischen Formaldehyd und Methylenblau eine Rolle spielt; aber die letztere Reaktion muß wohl ebenfalls in Betracht gezogen werden, da es sonst möglich sein müßte, durch Zuckermengen, die das Bindungsvermögen des Formaldehyds übersteigen, die Reduktion des Methylenblaus und der Pikrinsäure zu erzwingen.

Während in den letztgenannten Fällen nur der eine Reduktor (Zucker) für sich allein wirksam ist und sich der Formaldehyd für sich allein indifferent verhält, seine Indifferenz sogar in Gegenwart von Zucker auch diesem mitteilt, zeigt bei der Nylanderschen Reaktion der Formaldehyd eine noch viel stärker reduzierende Wirkung als der Zucker. Die Gemische der beiden Reduktoren dagegen reagieren mit dem Nylanderschen Reagens um so langsamer, je formaldehydreicher sie sind. Mit 1 ccm 40-prozentigem Formalin war sogar überhaupt keine Reduktionswirkung im Gemisch mit  $\frac{1}{2}$  ccm 1-prozentiger Glucose- oder Maltoselösung zu erkennen und mit der gleichen Menge 20-prozentigem Formaldehyd war bei der Glucoselösung die Hemmung ebenfalls noch vollständig, während die Maltose unter diesen Bedingungen mit grauer Farbe reagierte. Auch mit 10-prozentigem Formalin zeigte die Glucoseprobe nur eine beginnende Reduktionswirkung, während die Maltoseprobe keine Hemmung mehr aufwies.

Wiederum anders ist das Verhalten bei der Fehlingschen und Pavyschen Probe. Auch hier ist die Hemmungswirkung unverkennbar. Da der Formaldehyd gegenüber der Fehlingschen Lösung meist eine gewisse Eigenreduktionsfähigkeit zeigt, die allerdings mit der Konzentration, der Belichtung usw. schwankt, so müssten die Glucose oder Maltose und Formaldehyd enthaltenden Kombinationen, wenn keine Wechselwirkung zwischen den Reduktoren stattfände, mindestens eben so rasch und vollständig mit der Fehlingschen Lösung reagieren, wie die beiden Zucker für sich allein. Dies ist aber keineswegs der Fall, wie der folgende Versuch ergab:

In ein kochendes Wasserbad wurden gleichzeitig 8 Gläschen eingesetzt, die folgendermaßen beschickt waren:

- a) 1 ccm 40-proz. Formaldehyd + 1 ccm 1-proz. Glucoselösung  
+  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingsche Lösung.
- b) 1 ccm 20-proz. Formaldehyd + 1 ccm 1-proz. Glucoselösung  
+  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingsche Lösung.
- c) 1 ccm 20-proz. Formaldehyd + 1 ccm 1-proz. Maltoselösung  
+  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingsche Lösung.
- d) 1 ccm 40-proz. Formaldehyd + 1 ccm 1-proz. Maltoselösung  
+  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingsche Lösung.
- e) 1 ccm 40-proz. Formaldehyd + 1 ccm Wasser  
+  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingsche Lösung.
- f) 1 ccm 20-proz. Formaldehyd + 1 ccm Wasser  
+  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingsche Lösung.
- g) 1 ccm 1-proz. Glucoselösung + 1 ccm Wasser  
+  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingsche Lösung.
- h) 1 ccm 1-proz. Maltoselösung + 1 ccm Wasser  
+  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingsche Lösung.

Nach 1 Minute zeigten die reinen Zuckerlösungen (g und h), die augenblicklich mit der Fehlingschen Lösung reagierten, ein starkes Kupferoxyduldepot und keine Anzeichen unvollständiger Reduktion. Die Formaldehydkontrolle e ließ eine ganz geringe (Trübung), die Formaldehydkontrolle f überhaupt keine Reduktion nach dieser Zeit erkennen. Die Gemische zeigten demgegenüber eine der unvollständigen Reduktion entsprechende Blaufärbung, die mit dem Formaldehydgehalt zunahm und bei der 1-prozentigen Maltoselösung stärker war, als bei der 1-prozentigen Glucoselösung. Ähnlich verhielt sich auch eine Versuchsserie, bei der sich die Beschickung der Gläschen von der soeben angeführten nur dadurch unterschied, daß an Stelle des Zusatzes von  $\frac{2}{10}$  ccm Fehlingscher Lösung je 1 ccm der Pavyschen Lösung I und II hinzugefügt wurde. Nach 1 Minute langem Verweilen im kochenden Wasserbad zeigten die nur Formaldehyd enthaltenden Kontrollen eine teilweise, mit der Konzentration zunehmende Reduktion. Bei der 40-prozentigen Lösung, aber nur bei dieser, konnte durch weiteres 10 Minuten währendes Kochen im Wasserbad ein starkes, gelbes Depot erhalten werden, und die trübe, noch blauen Reflex zeigende Lösung erwies sich 4 Stunden später, nach dem Erkalten im Wasserbad, als vollständig entfärbt. Die Glucose- und Maltosekontrollen waren schon innerhalb 1 Minute vollständig reduziert. Demgegenüber zeigten ihre Gemische mit Formaldehyd auch nach 4 Stunden mehr oder weniger ausgeprägt die Zeichen unvollständiger Reduktion, wobei auch hier wiederum die Maltoseproben bläulichiger, resp. wegen des sich ausscheidenden gelben Kuprohydroxyds, grünlichiger waren als die Glucoseproben von gleichem Formaldehydgehalt. Endlich haben wir, anlässlich der Untersuchung verschiedener Stärkesorten des Handels auf ihr Verhalten gegenüber Formaldehyd, den hemmenden Einfluß desselben auf die Zuckerproben nach Fehling und Pavy deutlich nachweisen können. Wir überließen dabei die Stärkekörner (vor Verdunstung geschützt) während einiger Wochen der Einwirkung des Formaldehyds in der Vertiefung eines Objektträgers und stellten in gleicher Weise Vergleichsproben mit Speicheldiastase an. Die große Differenz im Reduktionsvermögen, welches wir beim Aufkochen des Inhalts der Objektträger-Vertiefungen mit der gleichen Menge (1 Tropfen) zur Hälfte mit Wasser verdünnter Fehlingscher Lösung bei den Formaldehyd- und Diastase-Versuchen feststellen konnten, veranlaßte uns auch, Vergleichsproben mit diastatisch in der angegebenen Weise aufgespaltener Stärke anzustellen, die nach stattgefunder Spaltung einen Formaldehydzusatz erhalten hatten. Trotzdem der Zuckergehalt in beiden Fällen der gleiche war und zu dessen Reduktionsvermögen

noch das geringe des Formaldehyds hinzukam, war der reduzierende Effekt der Mischung ein bedeutend geringerer. Dasselbe Resultat, welches wir mit Fehlingscher Lösung an verzuckerter Reisstärke erhielten, ergaben uns auch mit Diastase verzuckerte Arrow-Root-Stärkeproben, als wir sie mit und ohne Formaldehydzusatz mit Pavyscher Lösung erhitzen. Auch bei dieser Versuchsanordnung besaß also der Formaldehyd das Vermögen, reduzierenden Zucker dem einwirkenden Reagens zu entziehen, so daß also wohl die Aldehydgruppe des Zuckermoleküls durch die in Frage kommende Bindung betroffen sein dürfte.

Ob die geringen Mengen Formaldehyd, die zwecks Konservierung bisweilen zugesetzt werden, den Nachweis reduzierender Zucker in den betreffenden Flüssigkeiten in nennenswerter Weise zu stören vermögen, haben wir nicht geprüft.

Institut für physik.-chem. Biologie der Universität Bern.

## 182. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Apioaldehyd. Darstellung des Apioaldehyds.

[Aus dem Chem. Institut der Königl. Ung. Universität Kolozsvár.]

(Eingegangen am 13. August 1917.)

Vor einigen Jahren haben wir darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß der Asarylaldehyd mit Organomagnesiumverbindungen unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht normal reagiert. Es bilden sich nämlich bei dieser Reaktion nicht die erwarteten sekundären Alkohole, sondern ätherartige Verbindungen, welche aus 2 Mol. der Carbinole durch Wasserabspaltung entstehen.

Nachdem der anomale Verlauf der Reaktion wahrscheinlich auf die spezielle Stellung der in dem Asarylmolekül befindlichen Oxy-methylgruppen zurückzuführen sein dürfte, hofften wir vom Apioaldehyd ausgehend — dessen Konstitution der des Asarylaldehyds nahe steht — zu analogen Ätherverbindungen zu gelangen. — Wie aber unten ersichtlich wird, bilden sich aus Apioaldehyd — abhängig von der Durchführung der Reaktion — nicht immer ätherartige Verbindungen, sondern auch die normalen sekundären Alkohole.

<sup>1)</sup> B. 39, 1218 [1906].