

# **Photochemische Synthese der Kohlenhydrate.**

## **I. Mitteilung.**

### **Bildung von Sorbose.**

Von

**Dr. Giuseppe Inghilleri.**

(I. Assistent in dem chem. Laboratorium an der Kgl. Universität Siena.)

(Der Redaktion zugegangen am 29. November 1910.)

Aus den bisherigen Untersuchungen über die Bildung der Kohlenhydrate in den Pflanzen geht hervor, daß Kohlensäure, Wasser und der aus ihnen entstehende Formaldehyd diejenigen Grundstoffe sind, welche unter dem Einfluß der Belichtung und mancher Katalysatoren durch Kondensation die Kohlenhydrate entstehen lassen.

Die Pflanzen sind aber in gewissen Lebensperioden auch an Oxalsäure, oder, besser gesagt, an oxalsauren Salzen sehr reich, die nach und nach verschwinden. Man darf nicht daran zweifeln, daß auch die Oxalsäure ein für die Entstehung der genannten Kohlenhydrate sehr wichtiger Stoff ist, da die Beziehungen der Oxalsäure zur Ameisensäure bekannt sind. Es liegt die Vermutung nahe, diese Säure könne auch in der Pflanze nach der allgemein bekannten Reaktion in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser zerfallen. Das so entstandene Kohlenoxyd wäre dann, gewissermaßen in naszierendem Zustande, d. h. mit mächtigen chemischen Eigenschaften ausgestattet.

Dabei scheint mir die folgende theoretische Betrachtung von Bedeutung zu sein. Die Bildung von Kohlenhydraten geschieht nur in Lösungen, wo Alkali- oder Erdalkalisalze vorhanden sind. Fischer und Tafel konnten  $\alpha$ -Akrose in Barytwasserlösung, Loew Formose aus Kalkmilch und Formaldehyd erhalten. Ähnliche Prozesse finden vielleicht in den Pflanzen

statt. Die Vermutung kann dadurch verstärkt werden, daß die im Pflanzenleibe enthaltenen Kalksalze in den chlorophyllreichen, als Sitz der wichtigsten Lebenserscheinungen zu betrachtenden grünen Blätter sich sammeln. Endlich dürfte man als wahrscheinlich annehmen, daß das Absterben der in K-freiem Boden gezüchteten Pflanzen auf dem Fernbleiben der den K-Salzen zuzuschreibenden katalytischen Wirkungen beruhe.

Von ähnlichen Betrachtungen ausgehend, unternahm ich eine Reihe von Studien über diese Frage mit der Absicht, die experimentellen Bedingungen denjenigen der Natur möglichst anzupassen: dazu brauchte ich nur Licht, einen Kohlensäure abgebenden Stoff und einen Katalysator.

Im folgenden teile ich vorläufig die bis jetzt erhaltenen Resultate mit. Andere Studien, die jetzt im Gange sind, werde ich später veröffentlichen.

Im Februar 1909 wurden drei zylindrische, 60 cm lange und 3.5 cm breite Röhren mit 200 ccm 40%iger Formollösung und 12 g reiner krystallisierter Oxalsäure gefüllt und zugeschmolzen. Vor der Füllung waren sie mit Wasser und Alkohol sorgfältig gewaschen und dann mit heißer Luft und direkt auf dem Bunsenbrenner ausgetrocknet worden. Zwei derselben wurden in horizontaler Lage dem Sonnenlichte direkt ausgesetzt, die dritte blieb im Dunkel mit schwarzem Papier umhüllt und sollte zur Kontrolle dienen.

Die Röhren enthielten somit die Stoffe, von denen die Kohlenhydratbildung im Pflanzenleibe nach der bekannten Baeyerschen Hypothese ausgehen sollte, d. i. Formaldehyd, ferner das aus der Oxalsäure unter dem Einfluß der Belichtung herkommende Kohlenoxyd und einen Katalysator. Als solcher konnte in unserem Falle das Glas der Röhre dienen, das eben Alkali- und Erdalkalimetalle (K und Ca) enthält.

Während der Zeit, wo die Röhren dem Lichte ausgesetzt wurden, schwankte die Temperatur zwischen  $-3^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$  C. Eine der Röhren wurde Ende Mai geöffnet und ihr Inhalt untersucht; die zweite wird noch länger im Sonnenlichte liegen bleiben.

Der Inhalt der Röhren wies während der Belichtungszeit fast keine Veränderungen auf. Die Oxalsäure löste sich all-

mählich, und nur in der kältesten Zeit des Winters setzte die Flüssigkeit kleine Krystalle ab, die, ihrer Form nach, als Oxalsäurekrystalle zu betrachten waren und wieder verschwanden, sobald die Temperatur stieg.

Beim Öffnen der Röhre erfolgte eine kleine Explosion und aus der Flüssigkeit entwickelte sich Gas (wahrscheinlich  $\text{CO}_2$ ). Der Inhalt reagierte stark sauer und roch nach Ameisensäure.

Die Flüssigkeit wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen: bei  $101^\circ$  fing eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit zu destillieren an, dann hörte eine Zeitlang die Destillation auf und die Temperatur stieg auf  $112^\circ$ .

Mit der allmählichen Zunahme der Temperatur begann die früher wasserhelle Flüssigkeit im Fraktionierkolben braun zu werden und verlor den scharfen Geruch vollständig; daher wurde die Destillation unterlassen.

Die gewonnene Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine Menge Krystalle ab, die, in einem Glasröhrchen erwärmt, nach Karamel rochen und sich dunkelrot färbten. Sie waren in Wasser löslich, weniger in Alkohol, hauptsächlich in der Wärme.

Eine konzentrierte wässrige Lösung dieses Körpers nimmt ein sirupöses Aussehen an. Bei langsamer Verdunstung scheiden sich aus den verdünnten Lösungen regelmäßige, orthorhombische Krystalle aus, von styptischem Geschmack, die, gut getrocknet, bei  $98^\circ$  schmelzen. Die geschmolzene Masse nimmt beim Erkalten eine gelblichrote Farbe an. Die Mutterlauge setzt noch kleinere Krystalle ab, welche ebenfalls bei  $98^\circ$  schmelzen; sie reduzieren in der Wärme die Fehlingsche Lösung und eine ammoniakalische Silbernitratlösung und werden, mit Kali erwärmt, braun. Mit einer essigsäuren Phenylhydrazinlösung erhält man im Wasserbad einen gelben, krystallinischen Niederschlag; eine alkoholische m-Dinitrobenzollösung wird nach zwei Minuten violett.<sup>1)</sup>

Alle diese Reaktionen bezeugen, daß es sich zweifelsohne um ein Kohlenhydrat handelt, was durch die späteren Analysen und Untersuchungen bestätigt wurde.

<sup>1)</sup> C. r., Bd. CXLIII, S. 266 (1906).





Es ist leicht zu ersehen, daß in dem geschlossenen, dem Licht ausgesetzten Rohre eine echte Synthese vor sich gegangen ist. Sechs Formaldehydmoleküle haben sich vereinigt und die oben beschriebene Monose gebildet. Man muß bemerken, daß der synthetische Prozeß Hand in Hand mit einem Zersetzungs- und einem Oxydationsprozesse gegangen ist, d. h. Zersetzung der Oxalsäure und Oxydation des Formaldehyds.

Es bleibt nur übrig, die Natur dieser Ketose genau festzustellen.

Wie alle synthetisch gewonnenen Verbindungen, besitzt unser Hydrat kein Drehungsvermögen; es sind Versuche im Gange, um die zwei optisch aktiven Isomeren zu trennen. Mit Schwefelsäure behandelt, färben sich die Krystalle gelblichrot; mit Alkohol erwärmt, färbt sich die Lösung auch von Spuren des Produktes gelb und riecht nach Karamel; die Krystalle sind in Kalk- und Barytwasser löslich und bei geringer Erwärmung färbt sich die Lösung gelb; sie fällen eine ammoniakalische Bleiacetatlösung, und mit Kochsalz behandelt, erzeugen sie sehr schöne kleine kubische Krystalle.

Alle diese Reaktionen sind bekanntlich für die, der spärlicher vertretenen Familie der Ketosen angehörige Sorbose charakteristisch. Auch der bei  $164^{\circ}$  gefundene Schmelzpunkt des Osazons spricht dafür.

Eine Verwechslung wäre nur mit der Fruktose möglich; unser Körper ist aber schwerer krystallisierbar und löslich und der Schmelzpunkt seines Osazons liegt ziemlich viel höher.

Am Ende sei erwähnt, daß die Kontrollröhre noch Oxalsäure, Formaldehyd und Ameisensäure enthielt. Der Zersetzungsprozeß hatte kaum begonnen, was von neuem die wichtige Rolle des Lichtes bei den in der Natur vorkommenden synthetischen Prozessen hervorhebt.

Die Ergebnisse einer Reihe im Gange stehender Untersuchungen werde ich demnächst veröffentlichen.