

**77. M. Jacoby, W. v. Kaufmann, A. Lewite und
H. Sallinger: Über die angebliche Spaltung der Stärke
durch Formaldehyd.**

(Eingegangen am 23. Februar 1920.)

Auf verschiedene Weisen und unabhängig von einander hatten wir gezeigt¹⁾, daß die von G. Woker und H. Maggi behaupteten diastatischen Eigenschaften des Formaldehyds nicht existieren. Trotz unserer übereinstimmend negativen Ergebnisse, die inzwischen noch von seiten J. Wohlgemuths²⁾ eine weitere volle Bestätigung erfahren haben, versucht die Verfasserin, ihre Auffassung in einer an unsere gemeinsame Adresse gerichteten Ausführung³⁾ aufrecht zu erhalten; wir vereinigen uns daher zu folgenden Auseinandersetzungen, die von neuem die Irrtümer aufdecken, denen G. Woker anheimgefallen ist.

An sich wären wir der Notwendigkeit überhoben, die Unhaltbarkeit der Wokerschen Behauptungen nochmals darzutun, da die Verfasserin implicite ja ihre ganzen Angaben mit der Erklärung (l. c. S. 1597 u. 1598) zurücknimmt, nicht mit neutralem, sondern mit saurem Formaldehyd gearbeitet zu haben und daher für unsere negativen Resultate nicht verantwortlich zu sein. Daß Säuren Stärke dextrinieren, ist aber seit ca. 90 Jahren bekannt⁴⁾. Es schien uns selbstverständlich, die dem käuflichen Formaldehyd beigemengte Säure zu beseitigen, ehe man den Aldehyd auf die Stärke einwirken ließ. Denn wir haben es in der Tat nicht für möglich gehalten, daß ein zufälliger, quantitativ wechselnder Säurezusatz als ausschlaggebend für eine schon an sich mit so viel Hypothesen belastete Konstruktion erklärt werden würde.

Aber diese Einschränkung durch G. Woker, die einem Widerruf gleichkäme, können wir aus doppeltem Grunde nicht gelten lassen. Denn das übrigens von Syniewski entdeckte und von Woker als neu beschriebene Grundphänomen, die Änderung der Jodfärbungen beim Stehen von Formaldehyd-Stärke-Mischungen, tritt auch mit völlig reinem Aldehyd ein, ist also keine Funktion beigemengter Säure.

¹⁾ W. v. Kaufmann u. A. Lewite, B. 50, 198 [1917]; Bio. Z. 78, 371 [1917]; B. 52, 616 [1919]; M. Jacoby, B. 52, 558 [1919]; H. Sallinger, B. 52, 651 [1919].

²⁾ J. Wohlgemuth, Bio. Z. 94, 219, 99, 316 [1919].

³⁾ B. 52, 1594 [1919].

⁴⁾ Biot u. Persoz, A. ch. 52, 72 [1833].

Andererseits lassen sich die von Woker gemachten Angaben auch nicht realisieren mit dem käuflichen sauren Formaldehyd, wenigstens von der üblichen Acidität, entsprechend 1.5 ccm $n/10$ NaOH pro 100 ccm. Auch mit diesem Material erhielten wir die von der Verfasserin behauptete Spaltung nicht in einem einzigen Falle.

Alle 11 Punkte, die G. Woker zu scheinbarer Stütze ihrer Angaben jüngst anführte, fallen in sich zusammen, wenn auch nur eine minimale Hydrolyse durch die Säure des Formaldehyds im Spiele ist¹⁾. Was von ihnen auch mit neutralem Formaldehyd reproduzierbar ist, wie etwa die Verflüssigung von Formaldehyd-Stärke-Zylindern, die Arrosion von Stärkekörnern, ist teils eine Folge der eintretenden lockeren Vereinigung von Formalin mit Stärke, teils eine Folge der gesteigerten Dispersität und Quellung, die mit Entfernung des Aldehyds rückwärts verläuft, also die Wirkung einer reversiblen physikalischen Zustandsänderung ist.

Es besteht ein Widerspruch darin, daß G. Woker den unsicheren Ausfall der Reduktionsproben mit der Annahme erklären möchte, der Formaldehyd vereinige sich mit den Stärke-Abbauprodukten, während sie über die erwiesene, ihr ganzes System widerlegende Verbindung von Formaldehyd mit Stärke hinweggeht. Seltsam ist auch der Widerspruch, daß die Verfasserin (S. 1596) mit »Weizenstärke, nachdem dieselbe während einiger Wochen mit Formaldehyd sich selbst überlassen war«, einen Abbau konstatiert haben will, während sie die negativen Ergebnisse ihrer Nachprüfer damit zu erklären versucht, daß sie zu lange, nämlich länger als $\frac{1}{2}$ Stunde gewartet hätten! Denn nach dieser Zeit soll schon eine Resynthese der Stärke aus ihren reduzierenden Dextrinen oder gar tieferen Abbaustufen im Geschwindschritt einsetzen. Bekanntlich ist die sogenannte Retrogradation der Stärke aus Amylosen stark bestritten²⁾, und Wohl und Glimm³⁾, auf die sich G. Woker zu Unrecht beruft, zeigen in der von ihr zitierten Mitteilung gerade das Gegenteil von dem, was sie behauptet, nämlich daß beim diastatischen Abbau der Stärke »eine Reversionswirkung auch nicht spurenweise auffindbar ist«.

¹⁾ Das gilt namentlich für das behauptete Auftreten einer reduzierenden, gärenden und Osazon bildenden Substanz in den eingeeigneten Dialysaten. Denn bei der Konzentration wird ja die Säure immer stärker, und sie findet viel zerlegbares Polysaccharid im Dialysat. Denn auch die Formalin-Stärke (v. Kaufmann u. A. Lewite, l. c.) tritt durch die Membran; nach Samec und Jencic (Kolloid-Chem. Beihefte 7, 161 [1915]) diffundieren 40 % der Stärke durch Kollodiummembran.

²⁾ Z. Gruzewska, C. r. 152, 785 [1911].

³⁾ Wohl u. Glimm, Bio. Z. 27, 357 [1910].

G. Woker stützt sich bei ihrer als *Hilfshypothese* herangezogenen Resynthese der Stärke auf die angeblich von Reichert¹⁾ festgestellte Stärke-Rückbildung aus Erythro-dextrin beim bloßen Erhitzen. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß der eine von uns an anderer Stelle²⁾ den Trugschluß Reicherts aufgedeckt hat.

Gegen die Versuchsanstellung des einen von uns (S.) führt G. Woker den Einwand ins Feld, daß beim längeren Stehen von Formaldehyd-Stärke-Mischungen bei erhöhter Temperatur (37°) eine »Maskierung« des durch die diastatische Wirkung des Formaldehyds auf Stärke angeblich gebildeten Zuckers einträte, so daß der letztere gegen Fehlingsche Lösung keine Reduktionswirkung mehr ausübe. Zur Feststellung des Sachverhaltes hat nun der eine von uns (S.) folgende Versuchsreihen ausgeführt:

1. Eine Reihe Reagensgläser wurden mit je 10 ccm Maltose-Lösung (0.012 g Maltose) versetzt. Zu jedem Glas wurden dann der Reihenfolge nach je 5 ccm Formaldehyd-Lösung von folgenden stets um die Hälfte sinkenden Konzentrationen: 15%, 7.5%, 3.75% usw. gegeben. Hierauf erfolgte sofort Zugabe von je 5 ccm Fehlingscher Lösung und Reduktion durch einstündiges Erhitzen im Wasserbad.

2. Reihe: Beschickung der Gläserreihe mit Maltose-Lösung und Formaldehyd wie bei 1 — Nach 12-stündigem Stehen bei 37° Zugabe von je 5 ccm Fehlingscher Lösung und Reduktion

3. Reihe: Beschickung der Gläserreihe statt mit je 10 ccm Maltose-Lösung mit 10 ccm Wasser. Formaldehyd-Beschickung wie bei 1. und 2. Sofortige Ausführung der Reduktion.

Es wurde folgendes festgestellt:

1. Die Reduktion bei den Maltose-Formaldehyd-Gemischen ist durchwegs stärker als bei den entsprechenden bloßen Formalinproben.

2. Es zeigte sich nicht der geringste Unterschied zwischen Reihe 1 und Reihe 2; eine Maskierung des Zuckers infolge längeren Stehens mit Formaldehyd bei erhöhter Temperatur konnte also nicht beobachtet werden. Jedoch muß einer anderen interessanten Unregelmäßigkeit Erwähnung getan werden: Die Reduktionskraft von Formaldehyd steigt anfangs mit sinkender Konzentration an Formaldehyd, um dann wieder abzunehmen. Man hatte den Eindruck, als ob es in bezug auf die Reduktionskraft des Formaldehyds eine Optimalkonzentration an dieser Substanz gäbe.

Daß G. Woker auch nicht den einfachsten Versuch unternommen hat, die Rückbildung von Stärke aus Dextrinen unter dem Einflusse von Formaldehyd experimentell darzutun, sondern die nicht bewiesene Spaltung durch eine nicht bewiesene, lediglich behauptete Resynthese

) Reichert, A reversion of the starch-dextrin-reaction. Univ.-Pennsylvania Medic. Bull. 23, 57 [1910].

2) Sallinger, Fermentforschung 2, 553 [1919].

»erklärte«, fällt nicht aus dem Rahmen ihrer sonstigen Beweisführung. Wir müssen fürchten, daß eine Auseinandersetzung mit Frl. Woker über die Gründe, warum die blaue Jodreaktion der Stärke in den Formalin-Stärke-Gemischen nach einigem Stehen ausbleibt, hoffnungslos ist. Die ihr mehrfach vorgehaltene Tatsache, daß Claassen und Syniewski die Formaldehyd-Stärke in reiner krystallinischer, mit Jod zunächst sich nicht mehr färbender Form dargestellt haben, läßt G. Woker gänzlich unbeachtet; sie schweift auf Fragen ab, die mit dem Gegenstande nichts mehr zu tun haben. Ihre ganze Theorie des Abbaus scheitert nämlich — außer an den verschiedenen anderen Tatsachen — einfach an folgendem, mit dieser typischen Reaktion zusammenhängenden Verhalten:

Wartet man, bis das frisch bereitete Gemisch von Stärke und Formalin sich gerade nicht mehr mit Jod — sowohl mit wenig als mit viel Jod — bläut, so müßte man den von der Verfasserin angenommenen Zustand durch Zusatz von viel Alkohol fixieren können. Entweder es wäre Abbau zum Dextrin erzielt, dann müßte in der quantitativen Fällung mit Alkohol, die das volle angewendete Stärkengewicht wieder ergibt, das Dextrin durch irgend eine Reaktion (Reduktion, Jodfärbungsnuance, Drehungsvermögen) nachzuweisen sein, da ja auch von Frl. Woker die Fällbarkeit durch Alkohol nicht bestritten werden kann. Oder es wäre schon vorher die angebliche Resynthese zunächst gebildeten Dextrins zu Stärke eingetreten; dann wäre es unverständlich, warum keine Färbung mit Jod mehr in der ursprünglichen Formalinlösung erfolgt. Jede von G. Woker angenommene Deutung führt zu einem Widerspruch, zu einer Unmöglichkeit. Die so einfache Erklärung, an der keine noch so gewundene und weit hergeholte Deutung etwas ändern kann, ist die von uns gegebene: Formaldehyd bildet eine (mit Jod sich nicht mehr bläuernde¹⁾) lockere Additionsverbindung mit der Stärke und ändert zugleich die physikalischen Eigenschaften dieses Kolloids; durch Fällung mit Alkohol — und ähnlich wirken zahlreiche Elektrolyte — erhält man wieder unveränderte, aber niemals und zu keiner Zeit diastatisch abgebaute Stärke zurück.

Wir sind nun der Meinung, daß das so schwierige Gebiet der Fermentchemie nicht durch unzulängliche Versuche, wie die von

¹⁾ Daß Jod sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit sehr ungleicher Farbe löst, haben v. Kaufmann u. Lewite (l. c.) an einem großem experimentellen Material gezeigt: Formaldehyd-Stärke ist eben ein anderes Solvens als Stärke.

Woker und Maggi, noch kompliziert werden darf, und daß ihre grundsätzlich irrtümlichen Annahmen durch Wiederholung nicht an Beweiskraft gewinnen. Eine Fortsetzung der Diskussion auf Grund der bisherigen Angaben scheint uns daher nicht ersprießlich.

78. R. F. Weinland und Gertrud Baier: Über Ferri-benzhydroxamsäure-Verbindungen.

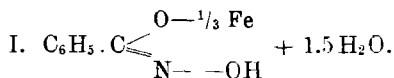
[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. März 1920.)

Schon A. Lossen¹⁾ hat beobachtet, daß Benzhydroxamsäure mit Eisenchlorid zuerst einen roten Niederschlag gibt und daß dieser sich bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid mit tief violetter Farbe löst. Später benutzte E. Bamberger²⁾ diese Eisenchlorid-Reaktion der Benzhydroxamsäure³⁾ zum Nachweis des Hydroxylamins.

Welche Verbindungen Träger dieser Reaktion sind, war bisher nicht bekannt. Auch die oben erwähnte, von Lossen in Form eines Niederschlages erhaltene Verbindung war noch nicht untersucht.

Wir haben zunächst festgestellt, daß diese letztere Verbindung durch Zusatz von Eisenchlorid zur wäßrigen Lösung von benzhydroxamsaurem Alkali als so gut wie unlöslicher, krystallinischer, rein roter Niederschlag erhalten wird. So bildet die Verbindung, unter dem Mikroskop betrachtet, bräunlich rote Stäbchen. Aus 96-proz. Alkohol krystallisiert sie in unregelmäßig sechseitigen, kupferrot glänzenden Täfelchen. Aus verdünnterem Alkohol erhält man das Salz in nadeliger Ausbildung (siehe hierüber auch im Versuchsteil). Sowohl das direkt gefällte, als das umkrystallisierte Salz enthält auf 1 Atom Eisen 3 Benzhydroxamsäure-Reste und außerdem noch 1½ Mol. Wasser. Wie aus seinem Verhalten hervorgeht, hat man es bei ihm mit einem inneren Komplexsalz zu tun. Es enthält, wie viele von diesen, einen fünfgliedrigen Ring:



Daß es zu diesem Typus von Verbindungen gehört, ergibt sich aus seiner großen Beständigkeit. Obgleich es in Wasser sehr schwer

¹⁾ A. 161, 356 [1872]. ²⁾ B. 32, 1805 [1899].

³⁾ welche übrigens die Hydroxamsäuren überhaupt geben.