

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die Bildung der Erdalkaliperoxyde

Engler, Carl

Heidelberg, 1910

I. Theoretischer Teil

[urn:nbn:de:bsz:31-289891](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-289891)

Sitzungsberichte
der Heidelberger Akademie der Wissenschaften
Stiftung Heinrich Lanz
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

==== Jahrgang 1910. 9. Abhandlung. ====

Über die Bildung der Aminosäuren in den Pflanzen und über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium

I. Theoretischer Teil

von

Hartwig Franzen

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg)

Eingegangen am 29. April 1910 — Vorgelegt von Th. Curtius



Heidelberg 1910

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 444.

Erkrankung
der Hohlorgane, besonders der Wundorgane
Mittels der Einwirkung von
Cyanid

Über die Bildung der Ammonium-
den Pflanzen und über die Einwirkung
von Formyl auf Cyanid

von
Th. Thomsen

Stark & Ziemer

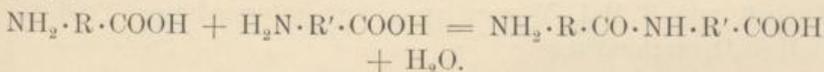


Verlag

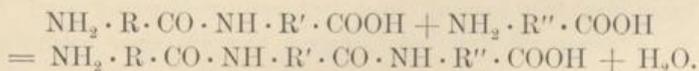
Verlag

Während wir in der BAYER'schen Assimilationshypothese ein scharf umrissenes Bild von der Bildungsweise der Kohlehydrate durch die Pflanzen haben, und während uns die E. FISCHER'schen und E. BUCHNER'schen Ansichten eine bestimmte Vorstellung über die Entstehung der Fette aus den Kohlehydraten geben, fehlen uns bestimmte, ausgebaute Ansichten über die Bildungsweise der dritten, zum Aufbau der Pflanzen notwendigen Körperklasse, der Eiweißstoffe.

Durch die klassischen Arbeiten von EMIL FISCHER, A. KOSSEL, SCHULZE, ABDERHALDEN u. a. sind wir über die Zusammensetzung der Eiweißstoffe, über ihre Bausteine, die Aminosäuren, im allgemeinen recht gut unterrichtet. Auch wissen wir, wie die einzelnen Amidosäuren in den Eiweißkörpern miteinander verknüpft sind. Ein Wasserstoffatom der Amidogruppe einer Amidosäure tritt mit der Hydroxylgruppe einer zweiten Amidosäure als Wasser aus und es entsteht eine neue Amidosäure, welche wiederum eine primäre Amidogruppe und eine Carboxylgruppe enthält



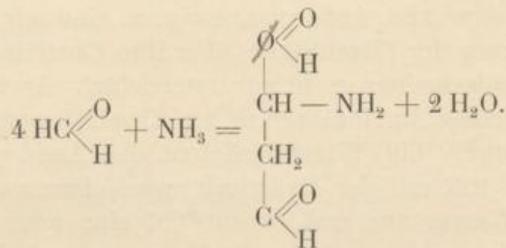
Diese neue Amidosäure kann sich dann wieder mit einer dritten Amidosäure in genau derselben Weise verbinden



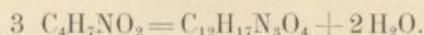
Man erhält so zunächst kondensierte Aminosäure, mit einer geringeren Anzahl von Aminosäureresten, die sog. Polypeptide, welche teilweise den Peptonen außerordentlich ähneln und bei weiterer Verlängerung der Ketten wird man zu Körpern gelangen, in welchen Eiweißstoffe vorliegen.

Wenn uns diese Verkettung der Amidosäuren, deren Kenntnis wir hauptsächlich den Arbeiten von TH. CURTIUS, EMIL

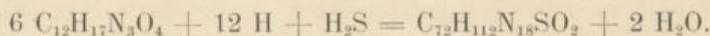
FISCHER und ABDERHALDEN verdanken, im Laboratorium nur mit Hilfsmitteln gelingt, welche den Pflanzen nicht zur Verfügung stehen, so ist doch die Vorstellung nicht schwierig, daß den Pflanzen, ebenso wie ihnen in gewissen Fermenten Hilfsmittel zum Abbau der Eiweißstoffe zu den Aminosäuren zur Verfügung stehen, sie auch Mittel besitzen, um die Verknüpfung der einzelnen Aminosäuren zu den Eiweißkörpern, einen einfachen Kondensationsvorgang, zu bewerkstelligen. Viel schwieriger ist es, eine Vorstellung davon zu gewinnen, wie die Pflanze die mannigfaltigen Aminosäuren, welche die einzelnen Eiweißkörper zusammensetzen, aus den ihr zur Verfügung stehenden Bausteinen, dem Kohlendioxyd der Luft, dem Wasser und den anorganischen Salzen des Erdbodens, bereitet. Diese Schwierigkeit übergeht LOEW¹⁾ in seiner Theorie der Eiweißbildung in den Pflanzen. LOEW nimmt an, daß sich zunächst 4 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Ammoniak zu dem Aldehyd der Asparaginsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser miteinander kondensieren



Weiter sollen sich dann 3 Mol. Asparaginsäurealdehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einem intermediären Produkt $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ verbinden



6 Mol. dieses intermediären Produktes sollen sich weiter unter Aufnahme von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff und Austritt von Wasser zu dem einfachsten Eiweißkörper zusammenlagern



LIEBERKÜHNS einfachste Eiweißformel.

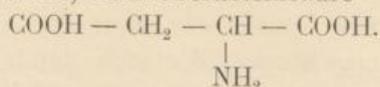
Diese LOEW'sche Hypothese ist schon deshalb zu verwerfen, weil sie absolut nicht die Mannigfaltigkeit der aus den einzelnen

¹⁾ Die chemische Energie der lebenden Zellen, Fr. Grub, Stuttgart 1906.

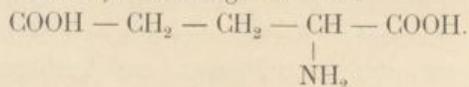
Eiweißkörpern bei der hydrolytischen Spaltung gewonnenen Amidosäuren berücksichtigt; es ist absolut nicht einzusehen, weshalb aus einem Körper, der sich durch einen einfachen Kondensationsvorgang aus dem Asparaginaldehyd bildet, bei der Hydrolyse 15 oder mehr verschiedenartige Amidosäuren entstehen können; sie sagt nichts darüber aus, wie sich die einzelnen Amidosäuren aus dem der Pflanze zur Verfügung stehenden Material bilden. Die wichtigsten bisher in den Eiweißkörpern aufgefundenen Aminosäuren sind die folgenden:

1. Glycocoll, Aminoessigsäure $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.
2. Alanin, α -Aminopropionsäure $\text{CH}_3 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$.
3. Phenylalamin, β -Phenyl- α -Aminopropionsäure
 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$.
4. Tyrosin, β -p-Oxyphenyl- α -Aminopropionsäure
 $\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$.
5. Serin, α -Amino- β -Oxypropionsäure $\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$.
6. Cystein, α -Amino- β -thiomilchsäure $\text{CH}_2 - \underset{\text{SH}}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$.
7. Cystin, Diaminodithiodimilchsäure $\text{CH}_2 - \underset{\text{S}}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$
 $\text{S} \quad \text{NH}_2$
 $\text{S} \quad \text{NH}_2$
 $\text{CH}_2 - \underset{\text{S}}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$.
8. Valin, α -Aminoisovaleriansäure $\text{CH}_3 \rangle \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$.
9. Leucin, α -Aminoisobutylessigsäure
 $\text{CH}_3 \rangle \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$
 CH_3

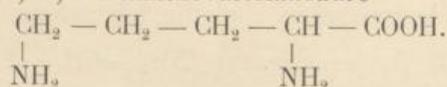
10. Asparaginsäure, Aminobernsteinsäure



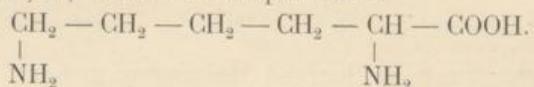
11. Glutaminsäure,
- α
- Aminoglutarsäure



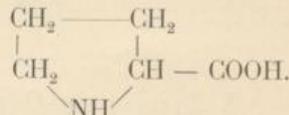
12. Ornithin,
- α
- ,
- δ
- Diaminovaleriansäure



13. Lysin,
- α
- ,
- ϵ
- Diamino-n-capronsäure

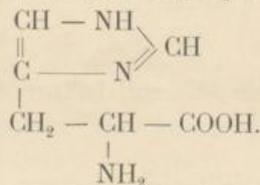


- 14.
- α
- Prolin,
- α
- Pyrrolidinkarbonsäure

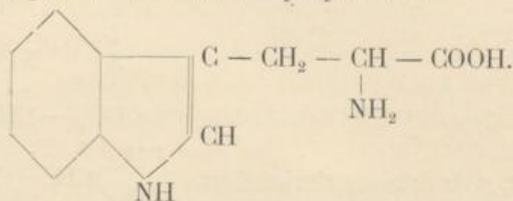


15. Oxypyrolin,
- α
- Pyrrolidin-oxy-karbonsäure, Konstitution nicht ganz sicher.

16. Histidin,
- α
- Amino-
- β
- imidazolpropionsäure

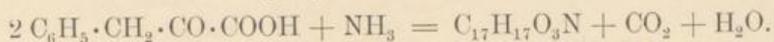


17. Tryptophan, Indol-
- α
- aminopropionsäure

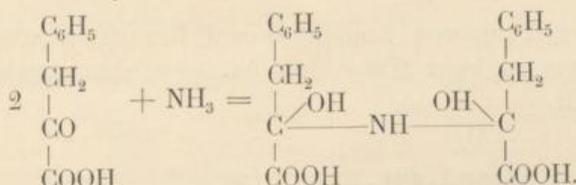


Während die LOEW'sche Hypothese, wie schon weiter oben erwähnt, über die Bildung aller dieser verschiedenartigen Aminosäuren nichts aussagt, gibt eine Hypothese von ERLÉNMEYER jr. und KUNLIN auf experimenteller Grundlage uns ein Bild davon, wie diese Aminosäuren wohl entstanden sein können. ERLÉN-

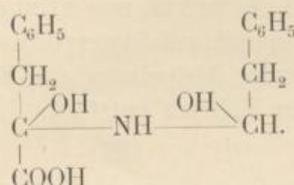
MEYER und KUNLIN²⁾ fanden, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure Phenylacetylphenylalanin entsteht. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung



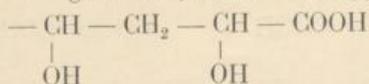
In seine einzelnen Phasen zerlegt, verläuft die Reaktion in folgender Weise. Zuerst entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure ein Anlagerungsprodukt



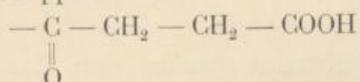
Aus diesem Ammoniak-anlagerungsprodukt wird dann Kohlendioxyd abgespalten und es entsteht zunächst ein Körper



ERLENMEYER hat nun gefunden, daß die Gruppe

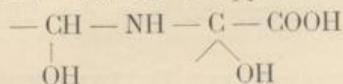


sich leicht in die Gruppe

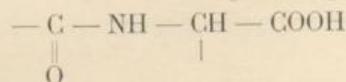


umlagert.

In dem eben erwähnten aus Phenylbrenztraubensäure durch Einwirkung von Ammoniak entstandenen Körper ist nun eine ganz ähnliche Gruppe, und zwar die Gruppe

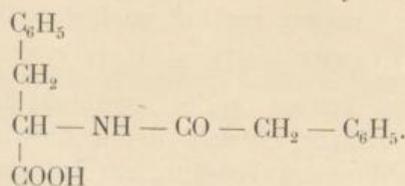


enthalten, für welche man eine analoge Umlagerung in die Gruppe

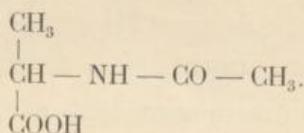


²⁾ *Liebigs Ann.* 307 (1899), 150.

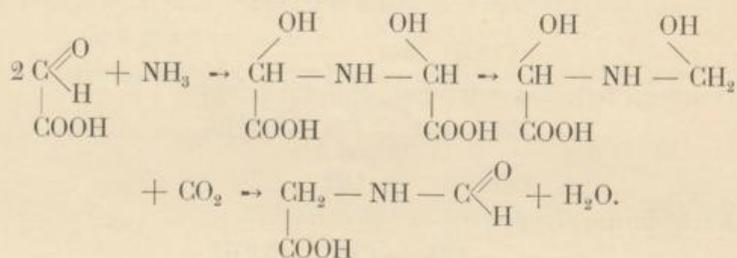
erwarten darf. Es findet denn auch tatsächlich eine Umlagerung dieser Gruppe statt und es bildet sich Phenylacetylphenylalanin



Durch Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure entsteht in ganz analoger Weise, wie DE JONG³⁾ nachgewiesen hat, Acetylalanin



Weiter fanden ERLLENMEYER und KUNLIN⁴⁾ dann, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure, dem Anfangsgliede der α -Ketonsäuren, unter Abspaltung von Kohlendioxyd Formylglycin nach folgendem Schema entsteht:



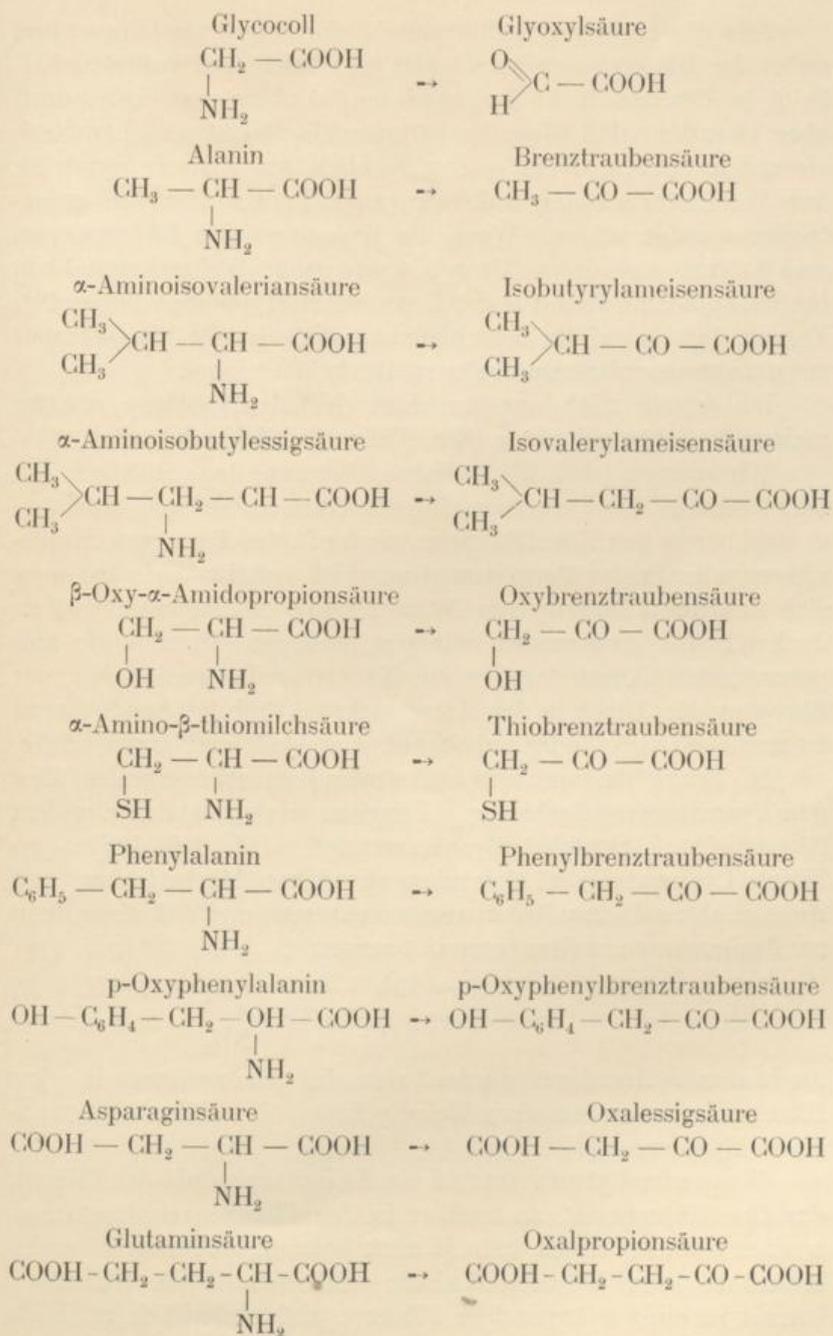
ERLLENMEYER und KUNLIN glauben nun, daß die Bildung von Glycocoll aus der Glyoxylsäure deshalb von besonderem Interesse ist, weil die letztere Säure von BRUNNER und CHUARD⁵⁾ in unreifen Weintrauben nachgewiesen worden ist und „es nicht unmöglich erscheint, daß sich die für den Aufbau des Eiweißes notwendigen α -Amidosäuren auch in der Pflanze auf ähnliche Weise bilden“.

Wenn diese Hypothese von ERLLENMEYER und KUNLIN ihre Richtigkeit hat, so müssen den einfacheren α -Amidosäuren folgende α -Ketonsäuren zugrunde liegen:

³⁾ *Dissertation Utrecht*, 1900.

⁴⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 35^{II} (1902), 2438.

⁵⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 19^I (1886), 595.



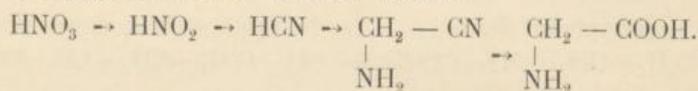
usw.

Alle diese eben aufgeführten α -Ketonsäuren sind nun aber, außer der Glyoxylsäure (und auch diese nicht mit voller Sicherheit), in Pflanzen nicht nachgewiesen worden; man sollte doch aber erwarten, daß diese verhältnismäßig leicht zu charakterisierenden Säuren, wenn sie tatsächlich als Zwischenprodukte der Amidosäurebildung auftreten, auch in den Pflanzen aufgefunden worden wären. Wenn die Hypothese von ERLLENMEYER und KUNLIN aus diesem Grunde keine große Wahrscheinlichkeit besitzt, so hat sie doch vor der LOEW'schen Hypothese den großen Vorzug, daß sie auf die Verschiedenartigkeit der die Eiweißkörper zusammensetzenden Amidosäuren Rücksicht nimmt.

Ich wende mich nun zu einer dritten Hypothese, welche meiner Ansicht nach die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.

Wir wissen, daß die meisten Pflanzen den Stickstoff am leichtesten in der Form von Salpetersäure aufnehmen, und daß er nachher in den Eiweißkörpern wieder in der Form von Amidosäuren, also in der Form von Ammoniak auftritt. Wie hat man sich nun den Übergang von Nitrostickstoff in Amidostickstoff zu denken? Bis jetzt wissen wir nur, daß die Pflanzen die aufgenommenen Nitrate weiter zu Nitriten reduzieren; aber der Übergang der Nitrite in den Ammoniakstickstoff der Amidosäuren ist nur noch vollständig unbekannt, hier klafft eine weite Lücke.

M. TREUB⁶⁾ nimmt nun, anknüpfend an seine Studien über den Cyanwasserstoffgehalt von *Pangium edule*, an, daß aus dem Nitratstickstoff zunächst Cyanwasserstoff wird, daß der so gebildete Cyanwasserstoff sich mit vorhandenen Aldehyden und mit Ammoniak zu Aminonitrilen zusammenlagert, und daß diese dann zu Aminosäuren weiter verseift werden



Nach dieser Annahme werden also die Aminosäuren in den Pflanzen in genau derselben Weise gebildet wie bei der STRECKER'schen Synthese.

Wenn nun Cyanwasserstoff ein Zwischenprodukt der Bildung der Eiweißkörper ist, so muß er in den Pflanzen nachgewiesen werden können. Es ist denn ja auch bekannt, daß viele Pflanzen Blausäure oder Blausäurederivate enthalten. Freie Blausäure kommt in einigen tropischen Pflanzen außerordentlich reichlich

⁶⁾ *Annales du Jardin Botanique de Buitenzorg* 13, 1.

vor, so z. B. in dem von TREUB näher untersuchten *Pangium edule*. Eine einzige ausgewachsene Pflanze kann bis zu 375 g wasserfreie Blausäure enthalten. Ferner kommt Blausäure schön in Verbindung mit Aldehyden, als Oxynitrile, in den Nitrilglukosiden recht verbreitet vor. Ich erinnere nur an das Amygdalin, welches Mandelsäurenitril, an das Durrhin, welches p-Oxymandelsäurenitril, an das Phaseolunatin, welches Acetocyhydrin, und an das Lotusin, welches Maltosecyanhydrin als Komponente enthält.

Daß die in den Pflanzen enthaltene Blausäure nun auch tatsächlich zur Eiweißsynthese dient, wird durch eine Arbeit von C. RAVENNA und M. ZAMORANI⁷⁾ wahrscheinlich gemacht. Die beiden Forscher gingen von der Überlegung aus, daß, wenn die Blausäure wirklich ein Zwischenprodukt der Aminosäurebildung ist, die Cyanwasserstoffproduktion zurücktreten oder ganz verschwinden muß, wenn der Pflanze als Nährstoff fertige Amidosäuren geboten werden. Sie fanden denn auch tatsächlich, daß *Sorghum vulgare*-Pflanzen bedeutend weniger Blausäure enthielten, wenn ihnen Asparagin als Nährstoff geboten wurde, als solche Pflanzen, die diese Amidosäure nicht erhielten.

Durch diese Arbeit gewinnt die TREUB'sche Hypothese eine große Wahrscheinlichkeit; ferner gibt sie uns eine ungezwungene Erklärung dafür, daß die sämtlichen bisher in den Eiweißkörpern aufgefundenen Amidosäuren α -Amidosäuren sind, denn bei der STRECKER'schen Synthese können nur α -Amidosäuren entstehen.

Was nun die Bildung der Cyanwasserstoffsäure in den Pflanzen anbelangt, so ist die einfachste Annahme wohl die, daß sie durch Einwirkung von irgendwelchen organischen Körpern auf Nitrate, resp. Salpetersäure entsteht. Die Bildung von Blausäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Körper oder bei der Zersetzung von Nitrokörpern ist denn auch vielfach beobachtet worden.

Schon WÖHLER⁸⁾ fand, daß beim Kochen von Pikrinsäure mit Barytlösung Cyanwasserstoff entsteht; später fanden dann POST und HEBNER⁹⁾, daß Dinitrobenzol beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge ebenfalls Blausäure liefert; Nitrobenzol liefert diese Säure ebenfalls, wenn es kurze Zeit mit schmelzendem Kali in

⁷⁾ *Rendiconti Reale Accademia dei Lincei*, 1909, V, 18 (2), 283. *Naturwissenschaftliche Rundschau* 25 (1910), 82.

⁸⁾ *Poggend. Ann.* 13 (1828), 491.

⁹⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 5 (1872), 408.

Berührung gebracht wird. Nach einer Beobachtung von GILL und MEUSEL¹⁰⁾ liefert Paraffin bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure ebenfalls Cyanwasserstoff. HELL und KITROSKY¹¹⁾ fanden, daß bei der Oxydation des Rizinusöls mit Salpetersäure außer Karbonsäuren eine Reihe von neutralen, mit Wasserdampf flüchtigen Ölen, die aus Fettsäurenitrilen bestehen, gebildet werden. Das Gemisch dieser Nitrile bestand aus Valeronitril, Butyronitril, Capronitril, Önanthonitril und Caprylonitril. Um die Entstehung der Nitrile aufzuklären, unterwarfen HELL und KITROSKY zunächst einige Fettsäuren, wie Kapronsäure und Önanthylsäure, der Einwirkung von Salpetersäure. Es zeigte sich aber, daß hierbei keine Spur von flüchtigen Nitrilen auftritt, sondern daß Bernsteinsäure und niedere Fettsäuren, wie Valeriansäure, gebildet werden. Die beiden Forscher kamen deshalb auf den Gedanken, daß nur leicht oxydable Substanzen, wie Aldehyde und Ketone, mit Salpetersäure so in Reaktion treten, daß Nitrile auftreten. Sie haben deshalb Salpetersäure auf derartige Substanzen einwirken lassen und fanden, daß Önanthol Önanthonitril gibt; bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton konnten Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Cyanwasserstoff unter den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden; Methylonylketon gab, auf dieselbe Weise behandelt, Oktylcyanid. Auch WAHLFORSS¹²⁾ erhielt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Rizinusöl eine Reihe von Nitrilen. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton ist ebenfalls von NEWBURY und ORNDORFF¹³⁾ untersucht worden; sie erhielten hierbei Kohlendioxyd, Essigsäure, Oxalsäure, Cyanwasserstoff, Ammoniaksalze und eine beträchtliche Menge Oxyisobuttersäure; letztere kann nur durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Aceton und Verseifung des so gebildeten Nitrils entstanden sein. Auch bei der Behandlung von Kohlehydraten, wie Rohrzucker, mit Salpetersäure entstehen reichliche Mengen Cyanwasserstoff, wie BURLS, EVANS und DESCH¹⁴⁾ nachgewiesen haben. Klarer als bei den eben erwähnten Reaktionen liegt die Bildung von Cyanwasserstoff bei dem Zerfall einiger aliphatischer Nitro- und

¹⁰⁾ *Ztschrft. f. Chemie*, 1869, 66.

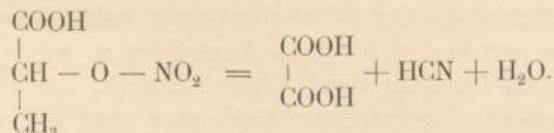
¹¹⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), 979.

¹²⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890), Ref. 404.

¹³⁾ *Americ. chem. journ.* 12 (1890), 517.

¹⁴⁾ *Chem. News.* 68 (1893), 75.

Nitrosokörper. So zerfällt, wie LOUIS HENRY¹⁵⁾ nachwies, die Nitromilchsäure in wäßriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanwasserstoff, Oxalsäure und Wasser

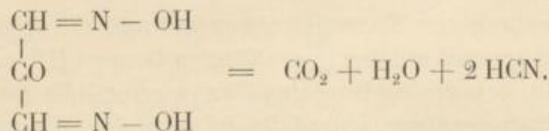


Dieser Vorgang scheint durch das Licht begünstigt zu werden.

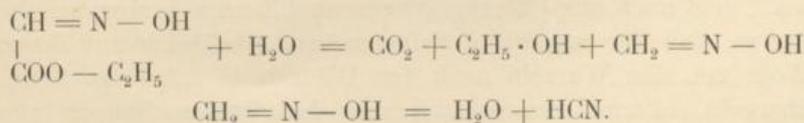
Die Isonitrosomalonsäure, deren Ester durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Natriummalonester entsteht, zerfällt beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung vollständig in Kohlendioxyd, Cyanwasserstoff und Wasser



Ebenso zerfällt das Diisonitrosoacetone, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondikarbonsäure entsteht, wie PECHMANN und WEHSARG¹⁶⁾ nachgewiesen haben, beim Kochen in wäßriger Lösung zum größten Teil in Kohlendioxyd, Wasser und Cyanwasserstoff



Ferner fand PRÖPPER¹⁷⁾, daß der durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetessigester gebildete Oximidoessigester bei der Einwirkung von Kalilauge in Cyanwasserstoff, Kohlendioxyd, Wasser und Äthylalkohol zerfällt. PRÖPPER denkt sich den Vorgang so, daß zunächst Kohlendioxyd, Äthylalkohol und Formaldoxim gebildet werden, und daß das letztere dann weiter in Cyanwasserstoff und Wasser zerfällt



¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1211 (1879), 1837.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19 (1886), 2465, 21 (1888), 2989.

¹⁷⁾ Liebigs Ann. 222 (1884), 58.

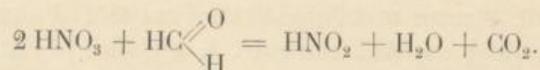
Im Anschluß an diese Arbeit von PRÖPPER erklärt HANTZSCH¹⁸⁾ die Entstehung von Blausäure bei der Oxydation von organischen Körpern mit Salpetersäure in der Weise, daß auch hier intermediär Oximidverbindungen gebildet werden, die dann weiter oxydiert schließlich Formaldoxim geben, welches dann weiter in Blausäure und Wasser zerfällt.

Aus den oben angeführten Beispielen geht jedenfalls hervor, daß die Bildung von Cyanwasserstoff aus Salpetersäure und organischen Substanzen sehr wohl möglich ist, und daß auch die Pflanze diesen Körper so bereiten kann. Es fragt sich nun weiter, welchen Körper die Pflanze benutzt, um die Salpetersäure in Cyanwasserstoff überzuführen. Da ist die einfachste Annahme jedenfalls die, daß dies das erste Assimilationsprodukt, der Formaldehyd, ist. Diese Annahme ist schon von BACH¹⁹⁾ gemacht worden.

BACH nimmt an, daß die Salpetersäure durch den Formaldehyd zunächst zu salpetriger Säure reduziert wird; letztere geht dann durch weitere Reduktion in die ungesättigte Gruppe $\text{HN}=\text{C}$ über, welche unter Anlagerung von Wasser Hydroxylamin bildet. Dieses verbindet sich dann mit Formaldehyd zu Formaldoxim, welches sich weiter in Formamid umlagert. Durch Abspaltung von Wasser aus diesen letzten beiden Körpern bildet sich dann Cyanwasserstoff.

Die Annahme von BACH ist etwas gewagt, da er mit ungesättigter Salpetersäure und mit der ungesättigten Gruppe $\text{HN}=\text{C}$ arbeitet; einfacher läßt sich die Bildung des Cyanwasserstoffs aus Formaldehyd und Salpetersäure jedenfalls in folgender Weise erklären.

Der erste Teil der Reaktion verläuft wohl so, analog der Annahme von BACH, daß die Salpetersäure durch den Formaldehyd zunächst zu salpetriger Säure reduziert wird



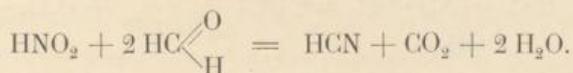
Daß zunächst die Salpetersäure in salpetrige Säure verwandelt wird, geht auch aus Untersuchungen an Pflanzen hervor, welche dartun, daß die zugeführte Salpetersäure allmählich auf ihrem Wege von den Wurzeln nach den Blättern in salpetrige Säure übergeht. Ferner wissen wir aus den Untersuchungen von

¹⁸⁾ *Liebigs Ann.* 222 (1884), 65.

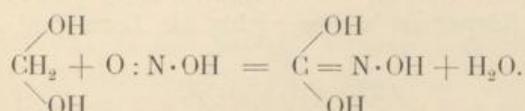
¹⁹⁾ *Monit. scientif. de Quesneville*, 1897, 5. — *Comptes rendus* 122 (1897), 1499.

VANINO²⁰⁾ und von VANINO und SEEMANN²¹⁾, daß Salpetersäure von Formaldehyd tatsächlich zu salpetriger Säure reduziert wird.

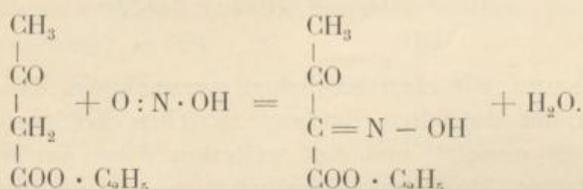
Die Bildung des Cyanwasserstoffs aus Formaldehyd und salpetriger Säure läßt sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken



Dieser in der eben aufgestellten Gleichung zusammengefaßte Prozeß wird in mehreren Phasen verlaufen und es fragt sich, welches diese Phasen sind. Zunächst reagiert 1 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. salpetriger Säure unter Bildung eines Hydroxylaminderivates, und zwar des Oxims der Kohlensäure

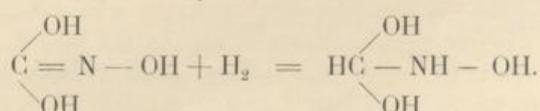


Daß diese Annahme ihre Berechtigung hat, geht daraus hervor, daß Körper, welche, wie der Formaldehyd eine CH₂-Gruppe zwischen zwei negativen Substituenten besitzen, in ganz analoger Weise reagieren; so gibt z. B. der Acetessigester bei der Einwirkung von salpetriger Säure ebenfalls ein Hydroxylamin-derivat



Diese Beispiele ließen sich noch bedeutend vermehren.

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Formaldehyd gebildete Oxim der Kohlensäure wird nun weiter zu einem Derivat der Formhydroxamsäure reduziert

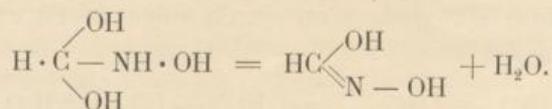


Diese Reduktion und auch die folgenden kann man sich in den Pflanzen unter Vermittlung von Reduktasen vor sich gehend

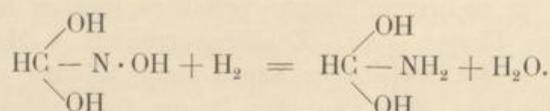
²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32^{II} (1899), 1392.

²¹⁾ Pharm. Centr.-Halle 45 (1904), 733.

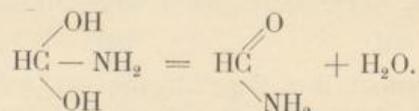
denken, wobei der Formaldehyd den nötigen Wasserstoff liefert. — Das entstandene Derivat der Formhydroxamsäure ist Formhydroxamsäure plus 1 Mol. Wasser



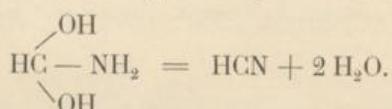
Dieses Derivat wird nun weiter reduziert, wobei die Hydroxylamin-Gruppe in die Amidogruppe übergeht



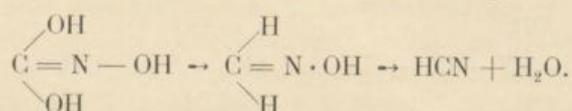
Dieser neue Körper ist weiter nichts als Formamid + 1 Mol. Wasser



Aus diesem Derivat des Formamids spalten sich dann zwei Moleküle Wasser ab unter Bildung von Cyanwasserstoff



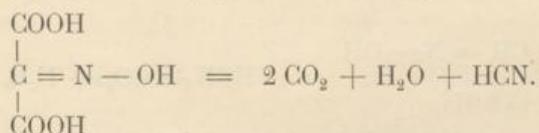
Anstatt nun, wie eben geschehen, anzunehmen, daß die Reduktion an der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom einsetzt, und daß weiterhin dann die Hydroxylamin-Gruppe zur Amidogruppe reduziert wird, kann man auch annehmen, daß die beiden Hydroxylgruppen fortreduziert werden, und daß sich Formaldoxim bildet, welches dann unter Abspaltung von Wasser in Blausäure übergehen würde. Wir hätten in diesem Falle folgende Reaktionsfolge



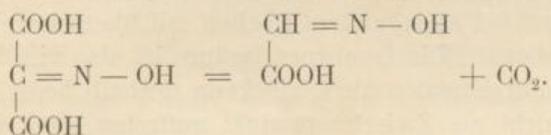
Beide Annahmen erscheinen auf den ersten Blick gleichberechtigt; jedoch wird man bei näherer Betrachtung finden, daß die erste bei weitem den Vorzug verdient. Es ist an und für sich schon unwahrscheinlich, daß in einem Körper, welcher neben einer

doppelten Bindung auch noch ein am Stickstoff haftendes Sauerstoffatom enthält, zunächst die beiden außerdem noch vorhandenen Hydroxylgruppen fortreduziert werden sollen; schon aus diesem Grunde erscheint die erste Annahme die weitaus wahrscheinlichere. Außerdem spricht eine genauere Betrachtung des Zerfalls der Isonitrosomalonsäure, welcher weiter oben schon erwähnt wurde, zugunsten der ersten Annahme.

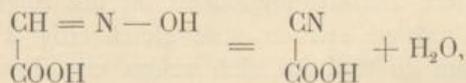
Die Isonitrosomalonsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser vollständig in Kohlendioxyd, Wasser und Cyanwasserstoff



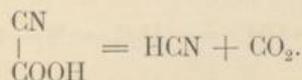
Die einzelnen Phasen des Zerfalls können, rein formell abgeleitet, verschiedenartiger Natur sein. Man kann annehmen, daß sich aus der Isonitromalonsäure zunächst 1 Mol. Kohlendioxyd abspaltet unter Bildung von Isonitrosoessigsäure



Die Isonitrosoessigsäure kann dann weiter Wasser abspalten und Cyanameisensäure geben



welch letztere dann in Cyanwasserstoff und Kohlendioxyd zerfallen kann



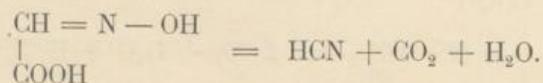
Die erste Phase des Prozesses ist an und für sich sehr wahrscheinlich, da die Malonsäure selbst in ganz analoger Weise in Kohlendioxyd und Essigsäure zerfällt.

Die letzte Phase, Zerfall der Cyanameisensäure in Cyanwasserstoff und Kohlendioxyd, ist eine Tatsache; die Cyanameisensäure ist nur in Form ihrer Ester bekannt; versucht man diese durch Erhitzen mit Alkalien zu verseifen, so zerfällt die primär gebildete Cyanameisensäure glatt nach der eben geschriebenen

Gleichung. Der Zerfall der Isonitrosomalonsäure könnte deshalb sehr wohl in der eben geschriebenen Weise verlaufen.

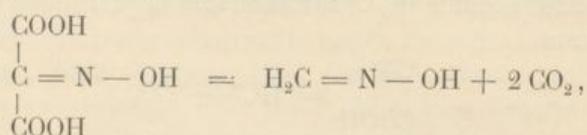
Wie verhält es sich nun aber mit der zweiten Phase, der Bildung von Cyanessigsäure aus Isonitrosoessigsäure?

Die Isonitrosoessigsäure ist von C. CRAMER²²⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Glyoxylsäure in reinem Zustande dargestellt worden. Es ist eine schön kristallisierende Substanz, die in wasserfreiem Zustande bei 137–138° unter vollständigem Zerfall in Kohlendioxyd, Wasser und Cyanwasserstoff schmilzt



Damit wäre anscheinend das letzte Glied der Kette geschlossen; aber wie wir gesehen haben, zerfällt die Isonitrosomalonsäure schon beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung in Kohlendioxyd, Wasser und Blausäure; die Isonitrosoessigsäure dagegen läßt sich nach CRAMER unverändert aus kochendem Wasser umkristallisieren und gibt erst bei anhaltendem Kochen mit überschüssigem Baryt Baryumkarbonat. Die Isonitrosoessigsäure ist also viel beständiger als die Isonitrosomalonsäure, sie kann deshalb beim Zerfall der letzteren nicht als Zwischenprodukt auftreten, und daher kann der Zerfall der Isonitrosomalonsäure nicht in der angenommenen Weise vor sich gehen.

Eine weitere Zerfallsmöglichkeit ist die folgende: aus der Isonitrosomalonsäure spalten sich gleichzeitig 2 Mol. Kohlendioxyd ab (eine an und für sich schon unwahrscheinliche Annahme) unter Bildung von Formaldoxim



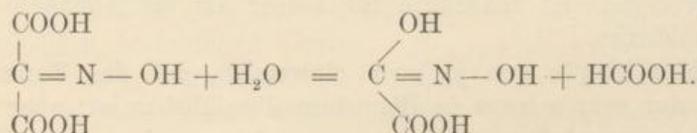
und das Formaldoxim zerfällt dann weiter in Wasser und Cyanwasserstoff



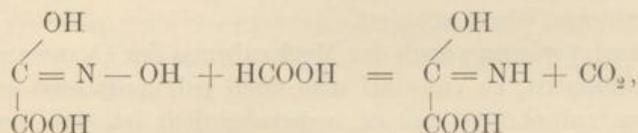
Es ist ja nun bekannt, daß Formaldoxim unter Umständen in Blausäure und Wasser zerfallen kann, jedoch bedarf man zur Hervorrufung dieser Reaktion ziemlich heftig wirkender Re-

²²⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 713.

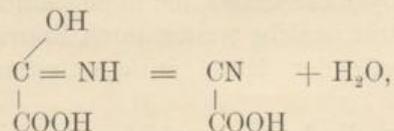
agentien und Mittel, z. B. Einwirkung von Phosphorpentoxyd und Erhitzen auf höhere Temperatur. Da der Zerfall des Formaldoxims so schwer, keinesfalls beim Kochen seiner wäßrigen Lösung eintritt, so kann es ebenfalls kein Zwischenprodukt beim Zerfall der Isonitrosomalonsäure sein. Nachdem die beiden eben besprochenen Reaktionsmöglichkeiten ausgeschlossen sind, bleibt noch eine dritte übrig. Man kann annehmen, daß zuerst aus der Isonitrosomalonsäure durch hydrolytische Spaltung Oxalmonohydroxamsäure und Ameisensäure wird



Die Ameisensäure wirkt dann reduzierend auf die Oxalmonohydroxamsäure ein unter Bildung eines Iminoderivates

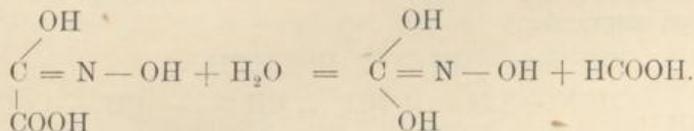


dieses spaltet dann Wasser ab und gibt Cyanameisensäure

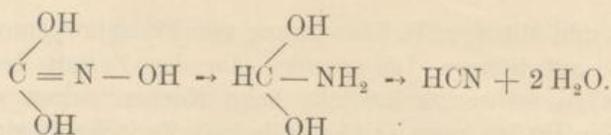


und letztere zerfällt dann weiter in Kohlendioxyd und Cyanwasserstoff.

Es ist aber ebensogut möglich, daß die primär gebildete Oxalmonohydroxamsäure einer weiteren hydrolytischen Spaltung unterliegt und in Ameisensäure und das Oxim der Kohlensäure zerfällt



Das Oxim der Kohlensäure wird dann durch die Ameisensäure zu dem schon früher besprochenen Derivat des Formamids reduziert, welches unter Abspaltung von Wasser Cyanwasserstoff bildet



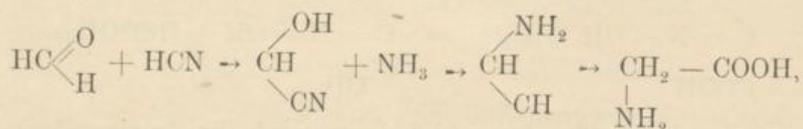
Dieser letztere Teilvorgang entspricht nun vollkommen dem, welchen ich bei der Bildung von Cyanwasserstoff aus Formalddehyd und salpetriger Säure angenommen habe, und aus diesem Grunde halte ich die Annahme eines Derivates des Formamids der Vorstufe der Blausäure für besser als die Annahme von Formaldoxim.

Man könnte nun ja noch einwenden, daß das Formamid auch nur sehr schwer in Blausäure überführbar ist; aber dem ist entgegenzuhalten, daß ja gar nicht mit dem eigentlichen Formamid operiert wird, sondern mit seiner um 1 Mol. wasserreicheren Form, und es ist sehr wohl möglich, daß dieses in viel leichterer Weise reagiert.

Einerlei wie nun auch der Mechanismus der Cyanwasserstoffsäurebildung ist, so viel darf man doch jedenfalls aus dem eben Gesagten entnehmen, daß es wahrscheinlich ist, daß der Cyanwasserstoff aus Nitraten und einem organischen Körper gebildet wird, daß dieser Cyanwasserstoff dann mit Aldehyden zu Oxynitrilen zusammentritt, welche weiter durch Einwirkung von Ammoniak und verseifender Mittel in α -Aminosäuren überführt werden.

Während TREUB die Aminosäurebildung auf diesem Wege nur ganz allgemein ausspricht, möchte ich diese Hypothese etwas weiter ausbauen und zu zeigen versuchen, wie wohl die verschiedenen Aminosäuren, welche die Eiweißkörper zusammensetzen, durch die Pflanze gebildet werden können.

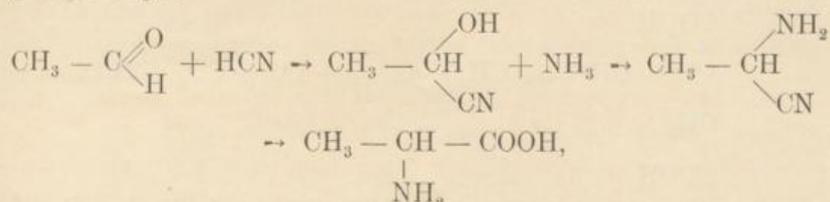
Am einfachsten liegt die Sache bei der Bildung der Aminoessigsäure, des Glycocolls; dieser Aminosäure liegt ja der Formalddehyd zugrunde



und nach der BAEYER'schen Assimilationshypothese muß dieser Aldehyd den Pflanzen in reichlicher Menge zur Verfügung stehen.

Schwieriger liegt die Sache schon beim Alanin, der α -Amino-

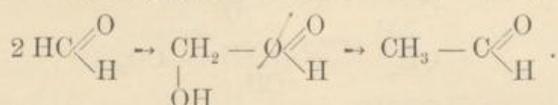
propionsäure; dieser Aminosäure muß ja der Acetaldehyd zugrunde liegen



und es fragt sich nun, wie die Pflanze den zur Alaninbildung notwendigen Acetaldehyd bereitet.

Wir wissen, daß die grünen Pflanzen, ebenso wie die Hefen, eine alkoholische Gärung durchzuführen vermögen, daß sie also Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd zerlegen können. Der bei diesem Prozeß gebildete Äthylalkohol könnte dann durch Oxydationsprozesse in Acetaldehyd verwandelt werden. Diese Annahme erscheint mir deshalb unwahrscheinlich, weil die alkoholische Gärung der grünen Pflanzen wahrscheinlich ein pathologischer Prozeß ist.

Weiter wäre an folgende Bildungsweise des Acetaldehyds zu denken. 2 Mol. Formaldehyd können sich zunächst zum Glycolaldehyd zusammenlagern, und dieser könnte dann unter Fortreduktion der Hydroxylgruppe in Acetaldehyd übergehen

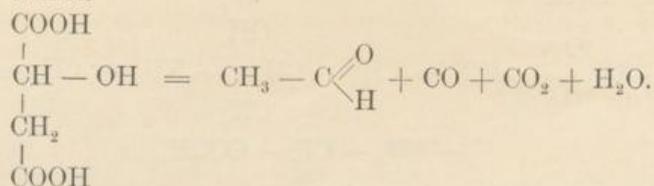


Diese Annahme erscheint mir deshalb unwahrscheinlich, weil die Fortreduktion einer Hydroxylgruppe, ohne die Aldehydgruppe anzugreifen, ein nur außerordentlich schwer realisierbarer Vorgang ist.

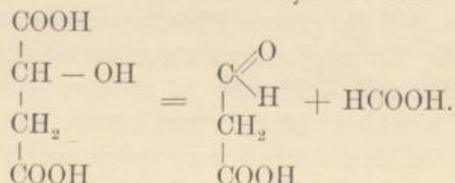
Am wahrscheinlichsten erscheint mir die Annahme, daß der zur Alaninbildung notwendige Acetaldehyd seine Quelle in der im Pflanzenreich allgemein verbreiteten Äpfelsäure hat. Auf die Bildung der Äpfelsäure selbst kann erst später eingegangen werden. Äpfelsäure läßt sich auf rein chemischem Wege leicht in Acetaldehyd überführen, allerdings mit Mitteln, welche der Pflanze nicht zur Verfügung stehen. WEITH²³⁾ fand, daß beim Kochen von Äpfelsäure mit wäßriger Schwefelsäure bei 135° eine glatte

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1744.

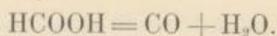
Zersetzung in Acetaldehyd, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser eintritt



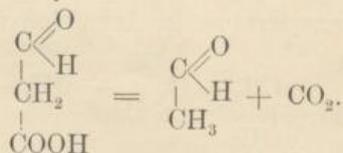
Der Mechanismus dieser Reaktion ist der folgende. Durch Einwirkung der Schwefelsäure tritt zunächst eine Spaltung ein, in Ameisensäure und den Halbaldehyd der Malonsäure



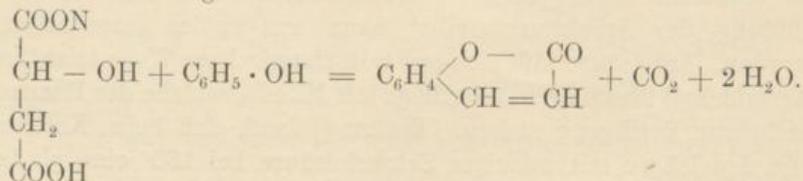
Die Ameisensäure wird dann durch die Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt



Weiter zerfällt dann der Halbaldehyd der Malonsäure in Kohlendioxyd und Acetaldehyd



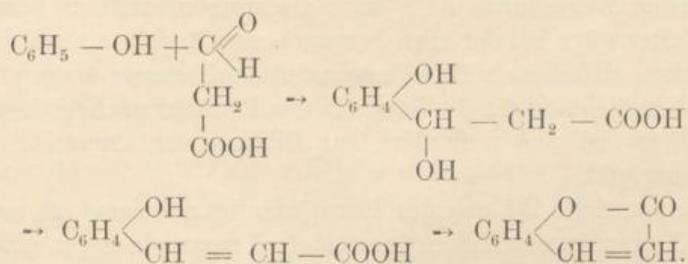
WOHL²⁴⁾ fand, daß der von ihm rein dargestellte Halbaldehyd der Malonsäure tatsächlich leicht in Kohlendioxyd und Acetaldehyd zerfällt. Daß wirklich der Halbaldehyd der Malonsäure bei dieser Reaktion als Zwischenkörper auftritt, geht noch aus folgendem Verhalten der Äpfelsäure hervor. v. PECHMANN²⁵⁾ zeigte, daß Äpfelsäure und Phenol beim Erhitzen mit Schwefelsäure Cumarin geben



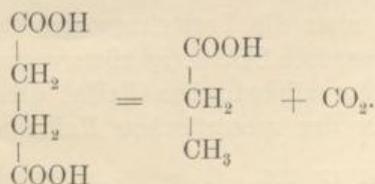
²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33^{II} (1900), 2760.

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 929, 1649.

Diese Bildungsweise des Cumarins kann man sich nur so erklären, daß aus der Äpfelsäure zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure entsteht, daß dieser sich dann mit Phenol kondensiert und Cumarsäure bildet, welche letztere dann unter Laktonbildung Wasser abspaltet und in Cumarin übergeht



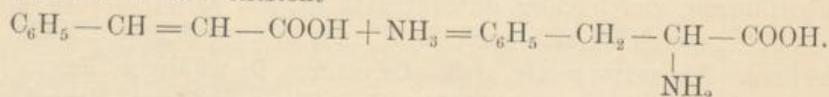
Die eben besprochene Überführung der Äpfelsäure in Acetaldehyd wurde mit Mitteln bewerkstelligt, welche der Pflanze nicht zur Verfügung stehen. Durch Versuche von NEUBERG über chemische Lichtwirkungen ist nun aber gezeigt worden, daß diese Überführung viel leichter durchgeführt werden kann, und zwar mit Mitteln, welche sich auch die Pflanze in ausgedehntem Maße bedient. NEUBERG zeigte, daß α -Oxysäuren in wäßriger Lösung unter dem Einflusse des Lichtes bei Gegenwart von Uranyl-salzen als Katalysator Ameisensäure abspalten und in Aldehyde übergehen. So gibt Milchsäure Acetaldehyd, Weinsäure Glyoxal usw. Äpfelsäure muß dann unter denselben Umständen Malonsäurehalbaldehyd und Ameisensäure geben, genau wie bei der Spaltung durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Zur Acetaldehydbildung zerfällt dann der Malonsäurehalbaldehyd in Acetaldehyd und Kohlendioxyd. Auch dieser Vorgang kann durch das Licht beschleunigt werden, denn wir wissen, daß Dikarbonsäuren unter dem Einflusse des Lichtes bei Gegenwart von Uranylsalzen als Katalysator unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Monokarbonsäuren übergehen; so wird aus Bernsteinsäure Propionsäure



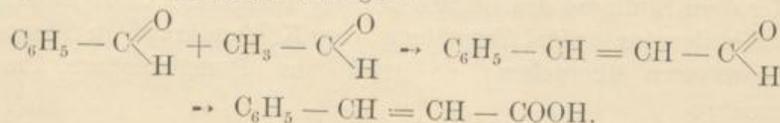
Wie aus dem soeben Gesagten hervorgeht, ist die Überführung der Äpfelsäure in Acetaldehyd ein durchaus leicht realisierbarer Vorgang, der sich auch mit Hilfsmitteln, die der Pflanze zur Verfügung stehen, durchführen läßt, und deshalb scheint mir die Bildung des Acetaldehyds, der Grundlage des Alanins, auf diesem Wege durch die Pflanze die annehmbarste zu sein.

Weiter wäre bei der eben besprochenen Reaktion noch daran zu denken, daß der als Zwischenprodukt auftretende Malonsäurehalbalddehyd einmal die Quelle der in den Pflanzen nachgewiesenen Malonsäure ist und außerdem zur Bildung der Cumarine Veranlassung gibt.

Was nun die Bildung des Phenylalanins anbelangt, so müßte dieser Aminosäure der Phenylacetaldehyd zugrunde liegen; diesen Körper kann man sich auf verschiedene Weisen aus einfacheren Körpern aufgebaut denken. Einfacher erscheint mir jedoch zunächst die Annahme, daß dem Phenylalanin gar nicht der Phenylacetaldehyd zugrunde liegt, sondern daß diese Aminosäure aus der in vielen Pflanzen nachgewiesenen Zimtsäure durch Anlagerung von Ammoniak entsteht



Daß eine derartige Anlagerung von Ammoniak an eine doppelte Bindung möglich ist, geht aus dem von KÖRNER und MENOZZI²⁶⁾ untersuchten Verhalten des Maleinsäurediäthylesters hervor, welcher beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Asparaginsäureimid und Asparaginsäureäthylester übergeht. — Die zur Bildung des Phenylalanins notwendige Zimtsäure kann in der Weise entstanden sein, daß sich zunächst Benzaldehyd und Acetaldehyd zum Zimtaldehyd kondensieren und dieser dann durch Oxydation in Zimtsäure übergeht

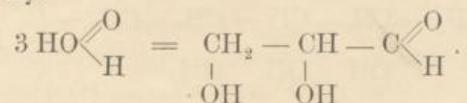


Wie läßt sich nun aber die Entstehung des Benzaldehyds erklären? Hier sind gewisse Schwierigkeiten vorhanden, weil sich ein Übergang von der aliphatischen Reihe, den ersten Assimilationsprodukten, zu der aromatischen Reihe vollziehen muß.

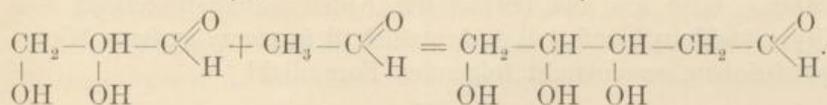
²⁶⁾ *Gaz. chim. ital.* 17, 226.

Jedoch lassen sich rein formell aromatische Körper aus aliphatischen leicht aufbauen.

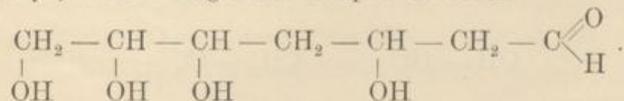
Durch Kondensation von 3 Mol. Formaldehyd bildet sich Glycerinaldehyd



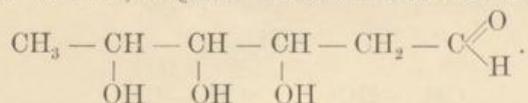
Letzterer kondensiert sich nach Art der Aldolkondensation mit 1 Mol. Acetaldehyd, wobei ein neuer Aldehyd entsteht



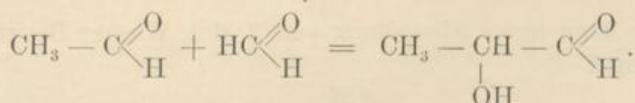
Dieser neue Aldehyd kondensiert sich wiederum mit 1 Mol. Acetaldehyd, wobei folgender Körper entsteht



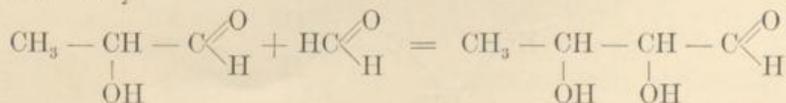
Daß derartige Kondensationen im Pflanzenreiche vorkommen können, geht meiner Ansicht nach aus der Existenz der Digitoxose hervor, welcher nach KILIANI²⁷⁾ folgende Konstitutionsformel zukommt



Die Bildung der Digitoxose kann man sich am besten durch Aldolkondensation von 2 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Acetaldehyd vorstellen. Zunächst kondensiert sich 1 Mol. Acetaldehyd mit 1 Mol. Formaldehyd

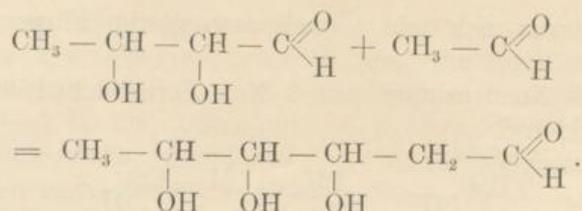


Dieser neue Aldehyd kondensiert sich mit einem weiteren Molekül Formaldehyd

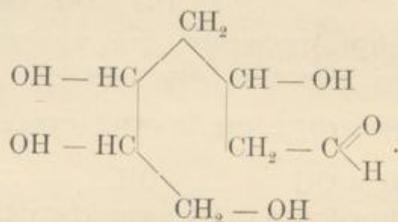


und dieser Körper gibt bei der Kondensation mit Acetaldehyd Digitoxose

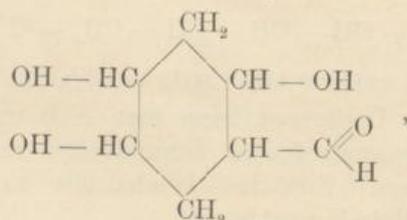
²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38^{IV} (1905), 4040.



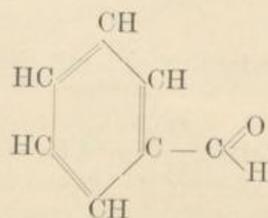
Dieser Vorgang ist ganz analog dem, welchen wir bei der Kondensation von Glycerinaldehyd mit 2 Mol. Acetaldehyd angenommen haben. Wird nun die Formel des Kondensationsproduktes aus Glycerinaldehyd und 2 Mol. Acetaldehyd in etwas anderer Weise geschrieben, so entsteht folgendes Formelbild



Dieser Körper spaltet nun unter Ringschluß Wasser ab und geht dabei in einen zyklischen Aldehyd über



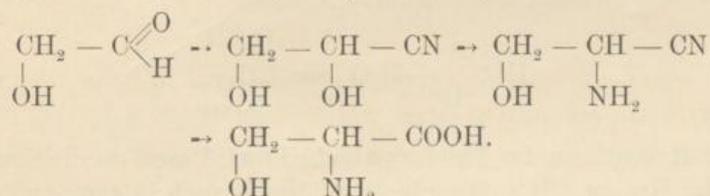
welcher dann unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser Benzaldehyd geben muß



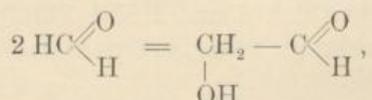
Auf ähnliche Weise kann man sich auch noch andere aromatische und auch heterozyklische Körper aus einfachen aliphatischen Körpern gebildet denken.

Dasselbe, was sich über die Bildung des Phenylalanins sagen läßt, läßt sich auch über die Bildung des p-Oxyphenylalanins, des Tyrosins, sagen. Möglicherweise bildet sich dieser Körper aus dem p-Oxyphenylacetaldehyd, wahrscheinlicher aber ist zunächst, daß er analog dem Phenylalanin durch Ammoniaklagerung an p-Oxyzimtsäure entsteht. Die p-Oxyzimtsäure wird wieder durch Oxydation aus dem p-Oxyzimtaldehyd entstanden sein, welcher letzterer sich durch Kondensation von p-Oxybenzaldehyd mit Acetaldehyd bilden kann. Den p-Oxybenzaldehyd hätten wir uns dann, ähnlich dem Benzaldehyd, aus einfachen Aldehyden aufgebaut zu denken. Weshalb dem Phenylalanin und dem Tyrosin doch der Phenylacetaldehyd und der p-Oxyphenylacetaldehyd zugrunde liegen, soll später erörtert werden.

Leichter als die Entstehung des Phenylalanins und des Tyrosins kann man sich nun wieder die Bildung der α -Amido- β -Oxypropionsäure, des Serins, denken. Dem Serin muß als Aldehyd der Glycolaldehyd zugrunde liegen



Letzterer kann sich durch Aldolkondensation von 2 Mol. Formaldehyd bilden



und ist wahrscheinlich ein Zwischenprodukt bei dem Aufbau der Kohlehydrate.

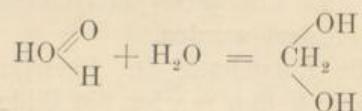
Was nun die Bildung des in naher Beziehung zu dem Serin stehenden Cysteins anbelangt, so läßt sich diese auch verhältnismäßig einfach erklären. Das Cystein ist ein schwefelhaltiger Körper, es ist ein Serin, dessen OH-Gruppe durch die SH-Gruppe ersetzt ist. Den für die Cysteinbildung notwendigen Schwefel entnimmt die Pflanze den ihr zur Verfügung stehenden Sulfaten, welche sie zu Schwefelwasserstoff reduziert. Schwefelwasserstoff verbindet sich nun leicht mit Aldehyden zu Thioaldehyden, resp. Polymeren dieser Körperklasse



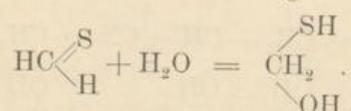
Mit Formaldehyd bildet sich auf diese Weise der Thioformaldehyd, resp. dessen Trimeres, der Trithioformaldehyd



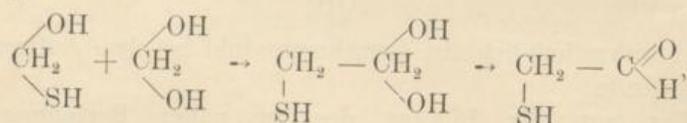
Durch die Untersuchungen von EULER wissen wir nun, daß der Formaldehyd in wäßriger Lösung in der Glycolform, in seiner um 1 Mol. Wasser reicheren Form, vorhanden ist und auch in dieser reagiert



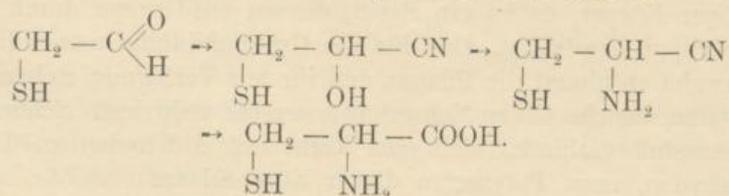
und es ist wahrscheinlich, daß auch der Thioformaldehyd sich mit 1 Mol. Wasser zu verbinden vermag



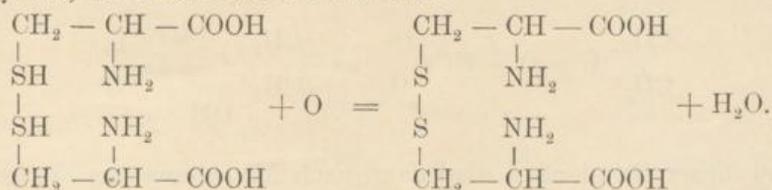
Diese Hydratform des Thioformaldehyds wird nun, da die Gruppe SH der Gruppe OH außerordentlich ähnelt, auch in ganz analoger Weise wie der Formaldehyd reagieren, und man darf annehmen, daß er auch Aldolkondensationen eingehen kann. Kondensieren sich nun 1 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Thioformaldehyd nach Art der Aldolkondensation miteinander, so muß der Thioglycolaldehyd entstehen



aus diesem Thioglycolaldehyd erfolgt dann die Bildung des Cysteins nach dem schon öfters geschriebenen Schema

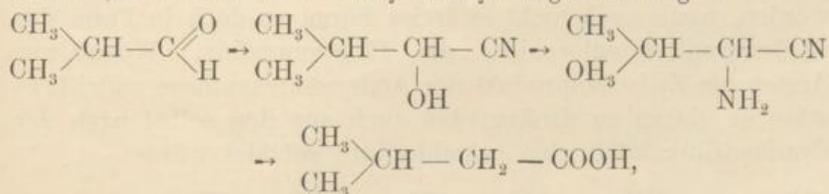


Durch Oxydation des Cysteins erfolgt dann die Bildung des Cystins, der Diaminodithiomilchsäure



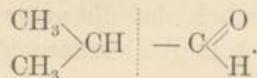
Damit wäre auch für die Entstehung der beiden schwefelhaltigen Eiweißkomponenten eine annehmbare Erklärung gegeben.

Weiter in der Reihe der als Eiweißspaltstücke aufgefundenen α -Aminosäuren käme jetzt die α -Aminovaleriansäure, das Valin. Dieser Säure muß der Isobutylaldehyd zugrunde liegen

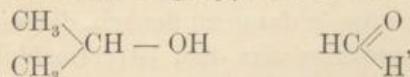


es fragt sich aber, wie bildet die Pflanze diesen Aldehyd?

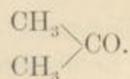
Sieht man sich die Formel des Isobutylaldehyds etwas näher an, so findet man, daß er die Isopropylgruppe enthält



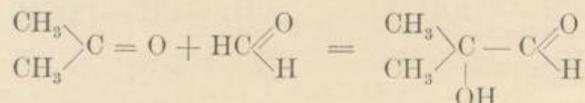
Spaltet man nun den Isobutylalkohol hydrolytisch rein schematisch, so erhält man Isopropylalkohol und Formaldehyd



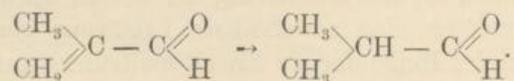
und man konnte sich so denken, daß der Isobutylaldehyd durch Kondensation von Isopropylalkohol mit Formaldehyd entsteht. Diese Annahme ist aber nicht sehr wahrscheinlich, da Alkohole im allgemeinen nicht zu derartigen Kondensationsreaktionen geneigt sind. Wir müssen uns deshalb nach einem Körper umsehen, welcher ebenfalls die Isopropylgruppe enthält und derartige Kondensationen eingehen kann, und ein solcher Körper liegt in dem Aceton vor



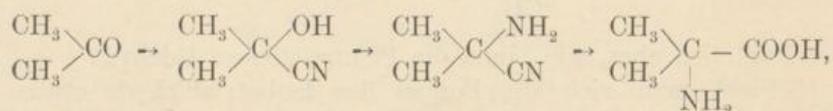
Denkt man sich 1 Mol. Aceton mit 1 Mol. Formaldehyd nach Art der Aldolkondensation vereinigt, so entsteht ein Oxyaldehyd



und dieser Oxyaldehyd wird dann nach Abspaltung von Wasser zum Isobutylaldehyd reduziert

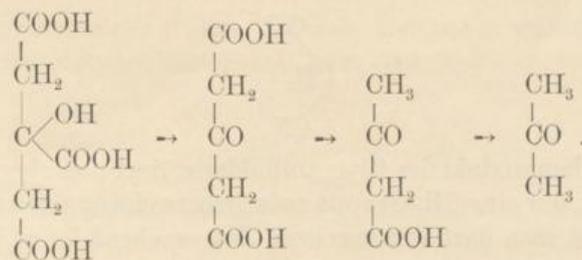


Aceton konnte tatsächlich in einigen Pflanzen nachgewiesen werden, wenn auch nicht in freier Form, so doch in Form des Acetoncyanhydringlucosids, des Phaseolunatins. Wenn nun Aceton als Zwischenprodukt der Aminosäuresynthese auftritt, so wäre ev. daran zu denken, daß auch aus ihm selbst nach der Cyanhydrinreaktion eine α -Amidosäure gebildet würde

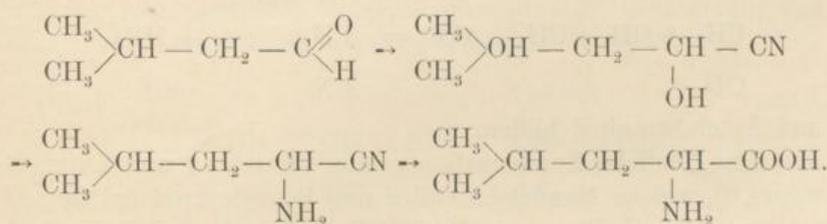


und ich halte es für möglich, daß die unter den Eiweißspaltungsprodukten vermutete Amidobuttersäure die α -Amidoisobuttersäure ist.

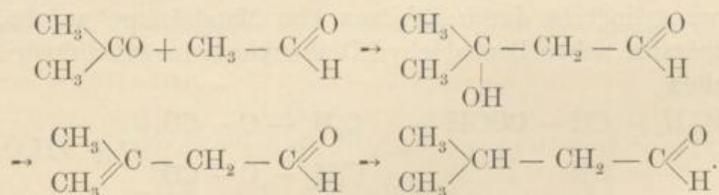
Weiter wäre dann noch die Frage zu beantworten, wie die Pflanze das zum Aufbau gewisser Aminosäuren notwendige Aceton bereitet. Zunächst wäre ja daran zu denken, daß es durch irgendwelche Reduktionsprozesse aus dem Glycerinaldehyd oder dem Dioxyaceton, welche ja beide Zwischenprodukte der Kohlenhydratsynthese sind, entsteht; eine andere Bildungsmöglichkeit des Acetons erscheint mir aber wahrscheinlicher. Beim oxydativen Abbau der Zuckerarten entsteht als Zwischenprodukt die Zitronensäure. Diese Zitronensäure muß nun als α -Oxysäure unter dem Einflusse des Lichtes in der weiter oben geschilderten Weise Ameisensäure abspalten können und hierbei in Acetondikarbonsäure übergehen. Die Acetondikarbonsäure spaltet unter dem Einflusse des Lichtes 1 Mol. Kohlendioxyd ab und gibt hierbei die Acetonmonokarbonsäure, die Acetessigsäure, welche dann weiter in Aceton und Kohlendioxyd zerfällt



Auf ganz ähnliche Weise wie das Valin können wir uns sein nächst höheres Homologe, das Leucin, die α -Aminoisobutylessigsäure, entstanden denken. Diesem Körper muß der Isovaleraldehyd zugrunde liegen.

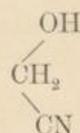


Der Isovaleraldehyd, welcher ja ebenfalls die Isopropylgruppe enthält, bildet sich vollkommen analog dem Isobutylaldehyd, durch Kondensation von Aceton mit Acetaldehyd, Abspaltung von Wasser aus dem neuentstandenen Oxyaldehyd und Reduktion der doppelten Bindung

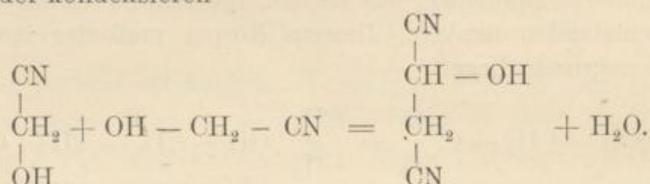


Damit wäre die Reihe der α -Aminomonokarbonsäuren geschlossen und ich wende mich nun den α -Aminodikarbonsäuren zu.

Hier wäre zuerst die Asparaginsäure zu besprechen. — Steht eine CH_2 -Gruppe zwischen zwei negativen Gruppen, so ist sie außerordentlich geneigt, Kondensationsreaktionen einzugehen. So kondensiert sich z. B. die CH_2 -Gruppe des Acetessigesters, des Malonsäureesters, des Benzylcyanids usw. außerordentlich leicht mit Aldehyden unter Austritt von Wasser. Im Glycolsäurenitril

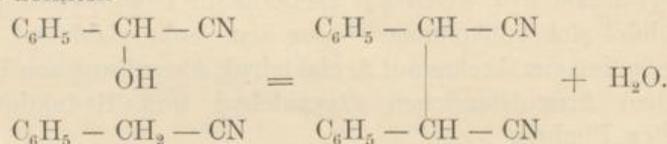


dem Zwischenprodukt der Glycocollbildung, liegt nun ebenfalls ein Körper vor, der eine CH_2 -Gruppe zwischen zwei negativen Gruppen besitzt, und man darf voraussetzen, daß er ebenfalls zu Kondensationsreaktionen geneigt sein wird. Ist dieses der Fall, dann müssen 2 Mol. Glycolsäurenitril sich in folgender Weise miteinander kondensieren

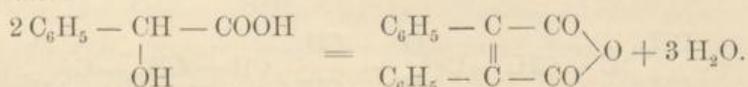


und Äpfelsäurenitril bilden.

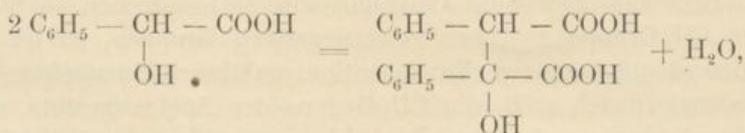
Eine ähnliche Kondensation gelang CHALANAY und KNOEVENAGEL²⁸⁾, welche Mandelsäurenitril und Benzylcyanid bei Gegenwart von Cyankalium zum Diphenylbernsteinsäurenitril kondensieren konnten



Ferner gelingt es durch Erhitzen von Mandelsäure auf höhere Temperatur neben Benzaldehyd Diphenylmaleinsäureanhydrid zu erhalten

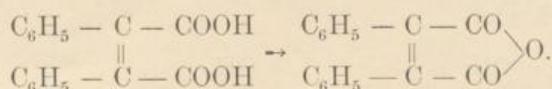


Die Bildung des Diphenylmaleinsäureanhydrids kann nur in der Weise erfolgt sein, daß sich zunächst 2 Mol. Mandelsäure zur Diphenyläpfelsäure zusammenlagern



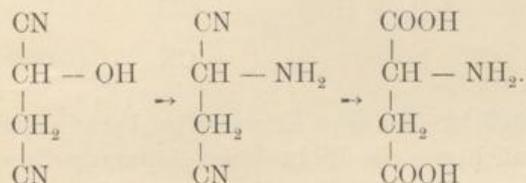
²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25^I (1892), 289.

welches dann durch Abspaltung von Wasser in Diphenylmaleinsäure übergeht und weiter das Anhydrid bildet

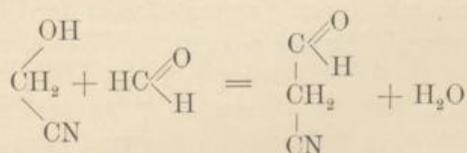


Der erste Teil dieser Reaktion, die Bildung von Diphenyläpfelsäure, hat jedenfalls mit der angenommenen Bildung von Äpfelsäurenitril große Ähnlichkeit, und die beiden angeführten Beispiele beweisen jedenfalls, daß derartige Reaktionen überhaupt möglich sind.

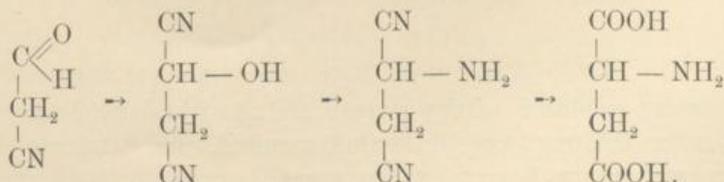
Das durch Kondensation von 2 Mol. Glycolsäurenitril gebildete Äpfelsäurenitril wird dann als α -Oxysäurenitril durch Einwirkung von Ammoniak in Asparaginsäurenitril verwandelt, und dieses wird dann weiter zu Asparaginsäure verseift



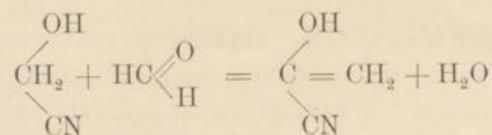
Es sind noch zwei andere Bildungsweisen der Asparaginsäure möglich, die aber im Prinzip nicht von der eben besprochenen abweichen. Anstatt daß sich 2 Mol. Glycolsäurenitril direkt miteinander zum Äpfelsäurenitril verbinden, ist es auch möglich, daß sich zunächst 1 Mol. Glycolsäurenitril mit 1 Mol. Formaldehyd zum Halbaldehyd des Malonsäurenitrils kondensiert



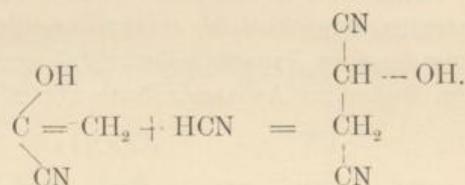
und aus diesem Halbaldehyd erfolgt dann die Bildung der Asparaginsäure in der schon oft geschilderten Weise



Ferner liegt noch die Möglichkeit vor, daß sich zunächst 1 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Glycolsäurenitril zu einem Methylen-derivat verbindet



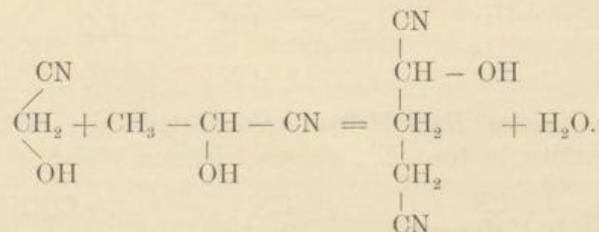
und daß sich dann an die doppelte Bindung 1 Mol. Cyanwasserstoff anlagert unter Bildung von Äpfelsäurenitril



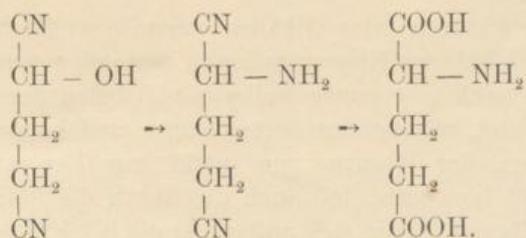
Diese drei Möglichkeiten sind einander im Prinzip ganz ähnlich.

Ganz ähnlich wie die Bildung der Asparaginsäure kann die Entstehung der nächst höheren Homologen, der Glutaminsäure, erfolgen, nur daß man hier vom Formaldehyd und Acetaldehyd ausgehen muß, während bei der Bildung der Asparaginsäure vom Formaldehyd, resp. Glycolsäurenitril allein ausgegangen wurde.

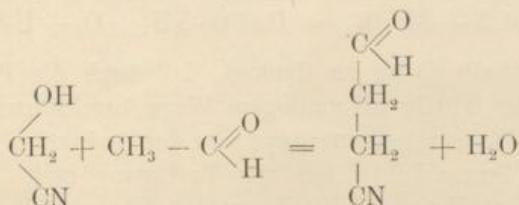
Man kann wieder annehmen, daß sich zunächst 1 Mol. Glycolsäurenitril mit 1 Mol. α -Milchsäurenitril zum Oxyglutarsäurenitril vereinigt, und zwar in der Weise, daß Hydroxylgruppe des Glycolsäurenitrils mit einem Wasserstoffatom der CH_3 -Gruppe des α -Milchsäurenitrils als Wasser austritt



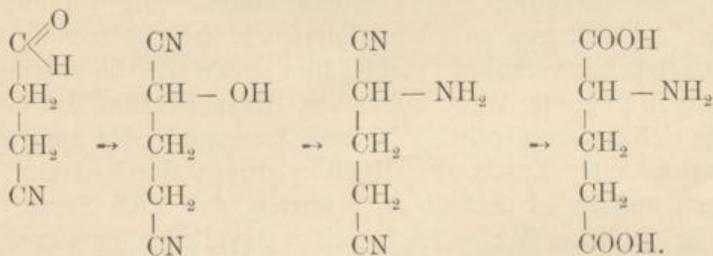
Auf das so gebildete α -Oxyglutarsäurenitril wirkt dann Ammoniak ein unter Bildung von Glutaminsäurenitril, und letzteres wird dann weiter zur Glutaminsäure verseift



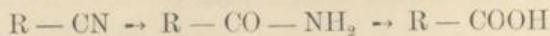
Möglich ist aber auch, daß sich zunächst 1 Mol. Glycolsäurenitril mit 1 Mol. Acetaldehyd zum Nitril des Bernsteinsäurehalbaldehyds vereinigt



und daß dieser Aldehyd dann in der gewöhnlichen Weise in Glutaminsäure verwandelt wird

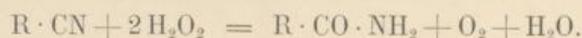


Daß höchstwahrscheinlich die Bildung der Aminosäuren über die Nitrile erfolgt, geht auch noch daraus hervor, daß Asparaginsäure und Glutaminsäure gar nicht als solche, sondern in Form ihrer Amide, des Asparagins und des Glutamins, in den Pflanzen vorkommen. Es ist nun bekannt, daß bei der Verseifung von Nitrilen die Amide als Zwischenprodukte auftreten

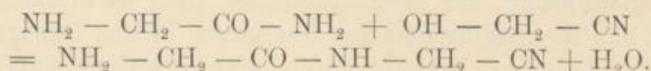


und es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch diese beiden Amide Zwischenprodukte der Verseifung von Nitrilen sind. Es drängt sich nun noch die Frage auf, durch welche Mittel die Pflanze die Verseifung der Nitrile zu den Säuren, resp. zu den Amidinen durchführt. Im Laboratorium werden die Nitrile entweder durch Ein-

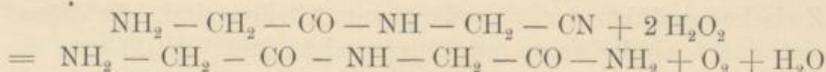
wirkung von Säuren oder Alkalien verseift, vielfach muß man diese Mittel in höheren Konzentrationen anwenden, und auch dann widerstehen noch eine ganze Reihe von Nitrilen der Verseifung. Derartige Mittel, wie konzentrierte Säuren und konzentrierte Alkalien, stehen der Pflanze nun nicht zur Verfügung. RADZISZEWSKY²⁹⁾ fand nun, daß auch die durch die üblichen Mittel nicht verseifbaren Nitrile sich außerordentlich leicht in die Säureamide überführen lassen, wenn man Wasserstoffsperoxyd in schwach alkalischer Lösung bei wenig erhöhter Temperatur auf sie einwirken läßt



Es wäre deshalb daran zu denken, daß auch die Pflanzen die Verseifung der Nitrile auf analogem Wege durchführen, da ihnen ja genügend Wasserstoffsperoxyd von der Reduktion des Kohlendioxyds zu Formaldehyd her zur Verfügung steht. Wenn zunächst die Verseifung der Nitrile zu den Säureamiden erfolgt, so drängt sich die Vermutung auf, daß gar nicht die Amidosäuren selbst, sondern ihre Amide zur Polypeptidbildung, zur eigentlichen Eiweißsynthese, Verwendung finden. Die Verknüpfung zweier Aminosäuren zu einem Polypeptid ist mit recht großen Schwierigkeiten verknüpft; viel leichter müßte sich die Polypeptidbildung in folgender Weise vollziehen. Es ist bekannt, daß α -Oxynitrile sich außerordentlich leicht mit Ammoniak oder Ammoniakderivaten unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch Amin verbinden, und es ist deshalb zu erwarten, daß auch Säureamide sich in ähnlicher Weise leicht mit α -Oxynitrilen umsetzen; so müßte z. B. durch Einwirkung von Glycinamid, gebildet durch Verseifung von Aminoacetonitril, auf Glycolsäurenitril das Nitril des Glycylglycins entstehen

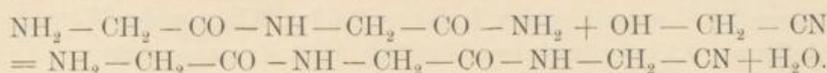


Dieses Nitril würde dann wieder dem verseifenden Einfluß des Wasserstoffsperoxyds unterliegen und in das Amid des Glycylglycins übergehen



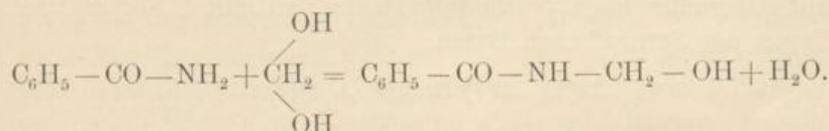
²⁹⁾ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 18^I (1885), 355.

und letzteres verbindet sich dann wieder mit einem Molekül Glycol-säurenitril unter Bildung des Nitrils des Diglycylglycins

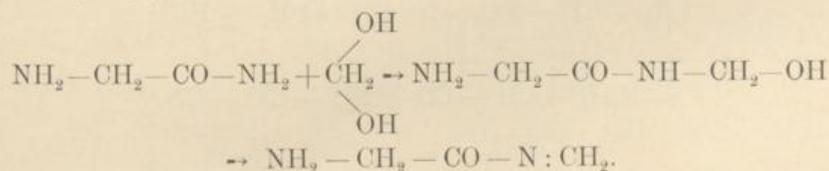


So geht die Reaktion weiter und man erhält schließlich beliebig lange Polypeptidketten. Anstatt des Glycolsäurenitrils können natürlich auch andere α -Oxysäurenitrile Verwendung finden und man würde so zu gemischten Polypeptiden gelangen. Zwingend ist diese Annahme jedoch nicht, denn ebenso wie der Pflanze Mittel zur Verfügung stehen, um die Eiweißstoffe zu Amidosäuren abzubauen, wird sie auch Mittel besitzen, um die freien Amidosäuren zu Polypeptiden zu verketten.

Ich möchte noch kurz eine andere Möglichkeit der Polypeptidbildung erwähnen, weil sie einen Ausblick darauf gibt, wie wohl die Pflanzen die optisch aktiven Amidosäuren — die sämtlichen in den Eiweißkörpern vorkommenden Amidosäuren, mit Ausnahme des Glycocolls, sind optisch aktiv — aufbauen. Durch die Untersuchungen von EINHORN ist bekannt, daß Säureamide sich mit Formaldehyd zu Methylenverbindungen oder Methylolverbindungen zusammenlagern; so entsteht z. B. durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamid Methylolbenzamid



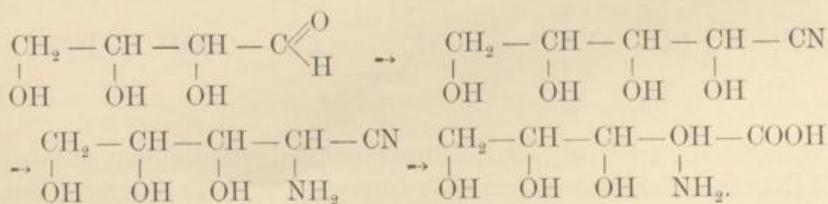
Es ist nun wahrscheinlich, daß die Säureamide von Aminosäuren analoge Verbindungen geben; so muß durch Einwirkung von Formaldehyd auf Glycinamid das Methylolglycinamid oder das Methylenglycinamid entstehen



Weiter ist nun bekannt, daß durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Körper vom Typus der SCHIFF'schen Basen Nitrile entstehen; durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Methylenglycinamid muß sich also das Nitril des Glycylglycins bilden

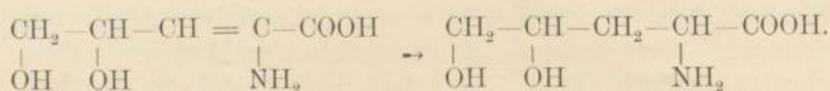
und aus den Untersuchungen von EMIL FISCHER wissen wir, daß, wenn an einem Körper mit schon vorhandenen optisch aktiven Eigenschaften — wir sind ja vom optisch aktiven Alanin ausgegangen — ein neues as. Kohlenstoffatom gebildet wird, dieses ebenfalls optisch aktive Eigenschaft besitzt, daß die Synthese also in asymmetrischer Weise weiter erfolgt. Wird nun das neu gebildete Nitril verseift, so bildet sich ein Alanylalanin, welches aus zwei optisch aktiven Komponenten besteht, und es ist mit Hilfe eines schon vorhandenen ein neuer, optisch aktiver Körper dargestellt worden. Wenn man nun anstatt Acetaldehyd Isobutylaldehyd oder Isovaleraldehyd nimmt, so wird man optisch aktives Valin oder Leucin erhalten. Diese Annahme macht es auch wahrscheinlich, daß bei der Synthese des Phenylalanins und des p-Oxyphenylalanins doch der Phenylacetaldehyd und der p-Oxyphenylacetaldehyd eine Rolle spielen. Wenn diese Annahme richtig ist, so gestattet sie uns auch eine Auslese aus den drei Möglichkeiten der Asparaginsäurebildung und aus den beiden Möglichkeiten der Glutaminsäurebildung zu treffen. Erfolgt die optisch aktive Synthese in der eben geschilderten Weise, so muß die Bildung der Asparaginsäure über den Halbaldehyd des Malonsäurenitrils und die Bildung der Glutaminsäure über den Halbaldehyd des Bernsteinsäurenitrils erfolgen. Nach dieser Abschweifung kehre ich wieder zu der Bildung der einzelnen Aminosäuren zurück und wir hatten uns da zuerst mit den beiden Diaminosäuren Ornithin und Lysin zu beschäftigen. Was zunächst die Entstehung des Ornithins, der α -, δ -Diaminovaleriansäure anbelangt, so ist die einfachste Annahme die, daß sie sich aus einer Tetrose, vielleicht der Erythrose bildet.

Die Tetrose wird zunächst in der schon öfters geschilderten Weise in eine Aminosäure verwandelt

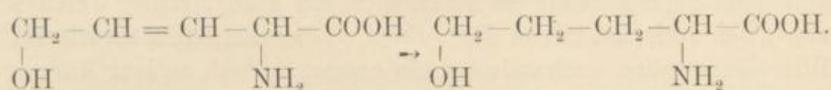


Diese Aminosäure wird nun weiteren Veränderungen unterworfen, analog denen, wie sie sich EMIL FISCHER bei der Überführung der Kohlehydrate in Fette denkt. Zunächst wird Wasser an irgend-

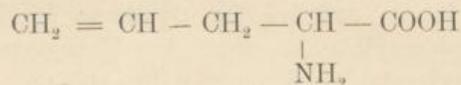
einer Stelle der Kette abgespalten und die gebildete Doppelbindung reduziert



Dieser Vorgang wiederholt sich

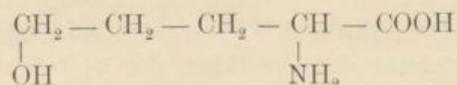


Durch nochmalige Wasserabspaltung entsteht dann die ungesättigte Aminosäure

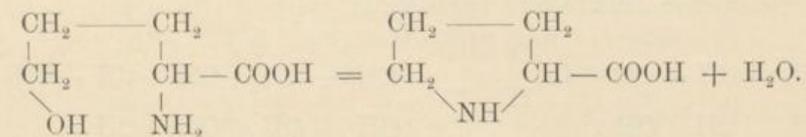


und durch Anlagerung von Ammoniak an die doppelte Bindung bildet sich α -, δ -Diaminoveriersäure.

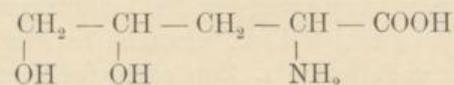
Diese Bildungsweise der α -, δ -Diaminoveriersäure gewinnt eine große Wahrscheinlichkeit durch das Vorhandensein zweier Aminosäuren mit heterozyklischem Kern unter den Eiweißspaltungsprodukten, nämlich des Prolins und des Oxyprolins. Als Zwischenprodukt bei der Bildung der α -, δ -Diaminoveriersäure hatten wir die δ -Oxy- α -Aminoveriersäure



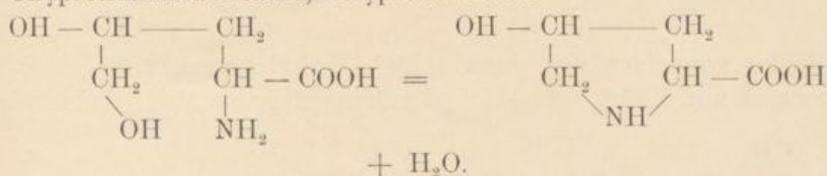
angenommen. Diese Säure wird nun leicht Wasser abspalten und dabei in die α -Pyrrolidinkarbonsäure, das Prolin, übergehen



Ferner hatten wir als Zwischenprodukt bei der Bildung der α -, δ -Diaminoveriersäure eine δ - γ -Dioxy- α -Aminoveriersäure angenommen

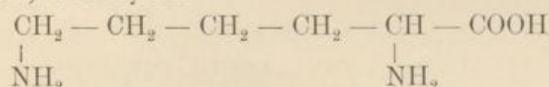


und auch diese Säure wird leicht Wasser abspalten und dabei Oxyprolidinkarbonsäure, Oxyprolin bilden



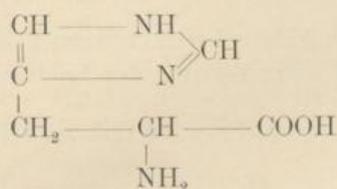
Wenn nun auch nicht die Stellung der Hydroxylgruppe in dem Oxyprolin sichergestellt ist, so ist das zunächst gleichgültig, denn ebensogut wie die Bildung der α -, δ -Diaminoveriersäure über die δ -, γ -Dioxyveriersäure erfolgen kann, kann sie natürlich auch über die δ - β -Dioxyveriersäure erfolgen, und aus dieser Säure muß sich ein Oxyprolin mit anderer Stellung der Hydroxylgruppe bilden.

Auf ganz analoge Weise wie die Entstehung der α -, δ -Diaminoveriersäure kann man sich auch die Bildung der α -, ε -Diaminokapronsäure, des Lysins

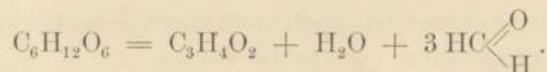


denken; nur muß man hier, anstatt wie bei der α -, δ -Diaminoveriersäure von einer Tetrose, von einer Pentose ausgehen. Zum Schlusse bleiben noch die Aminosäuren mit heterozyklischem Kern, Prolin, Oxyprolin, Histidin und Tryphophan, übrig. Die Entstehung zweier dieser Körper, des Prolins und des Oxyprolins, wurde schon bei der Besprechung der Bildungsweise des Ornithins, der α -, δ -Diaminoveriersäure, erledigt.

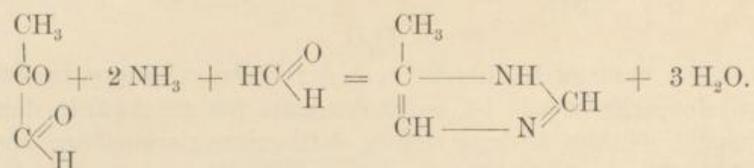
Was zunächst die Entstehung des Histidins, der α -Amino- β -Imidazolpropionsäure



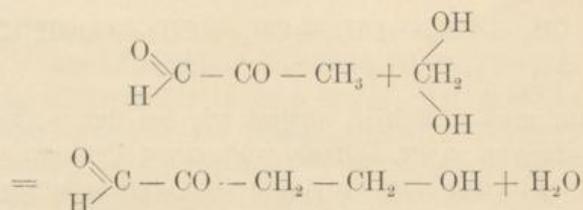
anbelangt, so muß man da zunächst an eine Synthese von KNOOP und WINDAUS denken. Diese beiden Forscher fanden, daß Glukose mit Ammoniak bei Gegenwart wasserentziehender Mittel Methylimidazol liefert. Sie stellen sich den Verlauf der Reaktion in der Weise vor, daß die Glukose zunächst in Methylglyoxal, Formaldehyd und Wasser zerfällt



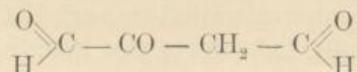
Weiter vereinigen sich dann 1 Mol. Methylglyoxal, 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Formaldehyd miteinander zum Methylimidazol



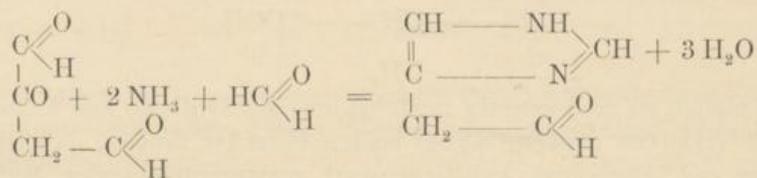
Die Bildung des Histidins kann man sich nun, anknüpfend an die eben geschilderte Reaktion, in der Weise denken, daß die Pflanze zunächst auf irgendeine Weise aus Glukose Methylglyoxal bereitet. Das Methylglyoxal kondensiert sich dann mit 1 Molekül Formaldehyd zu einem Alkohol



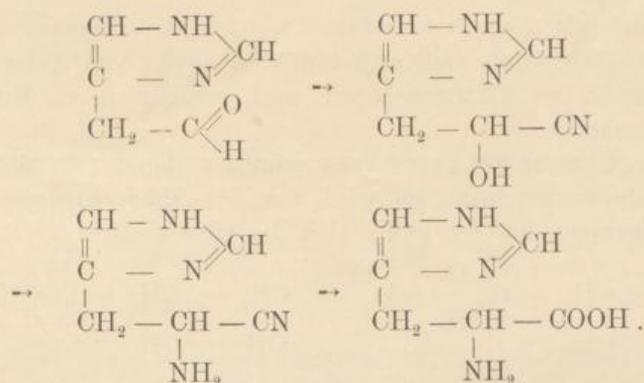
und dieser Alkohol wird dann weiter zu einem Aldehyd



oxydiert. Auf diesen Aldehyd wirken dann 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Formaldehyd unter Bildung des Imidazolringes ein

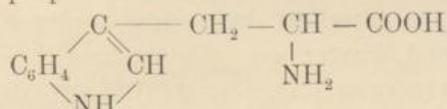


und dieser neue Aldehyd wird dann nach der schon oft geschilderten Reaktion in Histidin überführt



Es ist natürlich auch ebensogut möglich, daß sich zunächst Methylimidazol bildet, daß dieses sich dann mit 1 Mol. Formaldehyd zu einem Alkohol kondensiert, welcher letzterer zu einem Aldehyd weiter oxydiert wird etc.

Was nun zum Schlusse noch die Bildung des Tryptophans, der Indolaminopropionsäure



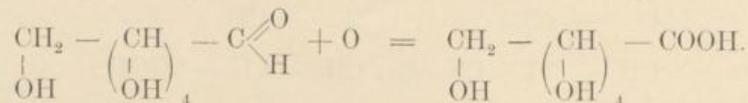
anbelangt, so will ich sie nicht näher ausführen, da ich mich allzuweit vom sicheren Boden der Tatsachen entfernen müßte; man kann sich den Körper jedoch aus Salizylaldehyd, Acetaldehyd, Formaldehyd und Ammoniak aufgebaut denken.

Um nun die Bildung der vielen verschiedenartigen Aminosäuren aus den einfachen Körpern Formaldehyd und Salpetersäure konsequent durchzuführen, bleibt noch übrig, die Bildungsweise der Äpfelsäure und der Zitronensäure, die ja als Grundkörper des Acetaldehyds und des Acetons angesehen und vorläufig als fertig gebildet in den Pflanzen angenommen wurden, zu besprechen. Um die Entstehung dieser beiden Säuren zu verstehen, ist es nun notwendig, auf die Bildungsweise der Pflanzensäuren überhaupt zurückzugreifen.

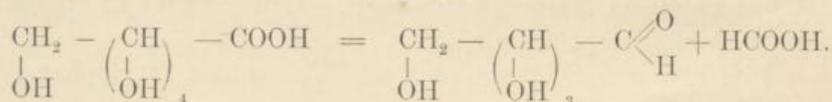
Es ist bekannt, daß die Pflanzen nicht nur Kohlendioxyd aufnehmen, dieses spalten und Sauerstoff ausatmen, sondern, daß sie auch Sauerstoff aufnehmen, ihn zwecks Energiegewinnung zur Ausführung von Verbrennungsprozessen benutzen und dafür Kohlendioxyd ausscheiden. Als Objekte dieses Verbrennungsprozesses kommen wohl im allgemeinen Kohlehydrate in Be-

tracht, und als Zwischenprodukte werden die Pflanzensäuren aufgefaßt. Wie kann man sich nun den oxydativen Abbau der Kohlehydrate zu Pflanzensäuren und schließlich zu Kohlendioxyd denken?

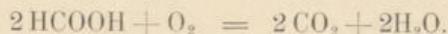
Wenn Glukose der Einwirkung gelinde wirkender Oxydationsmittel unterworfen wird, so wird aus der Aldehydgruppe eine Karboxylgruppe, und es bildet sich die Glukonsäure



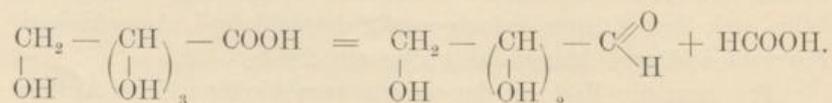
Die Glukonsäure ist nun eine α -Oxysäure, und als solche wird sie geneigt sein, unter Abspaltung von Ameisensäure in einen Aldehyd, eine Pentose, überzugehen



Die Ameisensäure unterliegt dann einer weiteren Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser



Die Pentose wird nun weiter zu einer Pentonsäure oxydiert, und diese wird dann in eine Tetrose und Ameisensäure gespalten

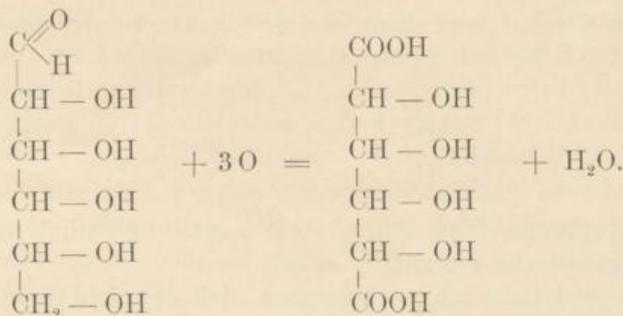


So kann man sich den Vorgang weiter fortgesetzt denken, bis man schließlich zum Glycolaldehyd, zur Glycolsäure und zum Formaldehyd gelangt. Bei der Annahme, daß der Oxydationsvorgang in der eben geschilderten Weise verläuft, stoßen wir auf eine Reihe von Säuren, welche außer der Ameisensäure und außer der Glycolsäure nicht in den Pflanzen vorkommen, und deshalb besitzt diese Annahme wenig Wahrscheinlichkeit.

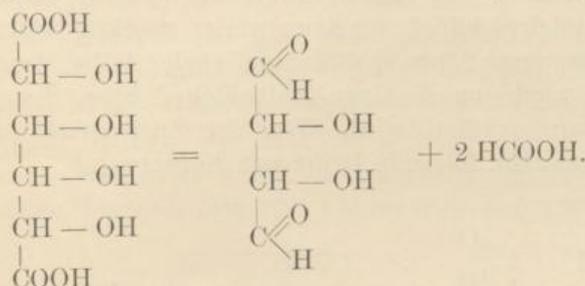
Läßt man stärkere Oxydationsmittel auf Glukose einwirken, so wird nicht nur die Aldehydgruppe oxydiert, sondern die endständige CH_2 -Gruppe wird auch angegriffen und in eine Karboxyl-



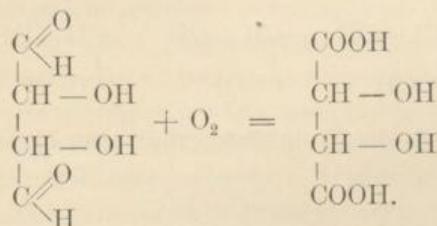
gruppe umgewandelt; so entsteht aus der Glukose die Zuckersäure



Die Zuckersäure wird nun als α -Oxysäure leicht 2 Mol. Ameisensäure abspalten und dabei in Weinsäuredialdehyd übergehen

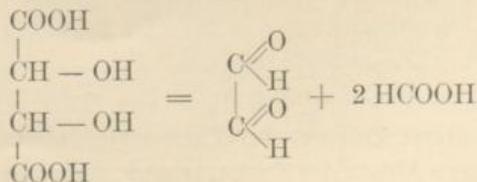


Die Ameisensäure wird nun weiter zu Kohlendioxyd und Wasser und der Weinsäuredialdehyd zu Weinsäure oxydiert



Weinsäure ist nun eine Säure, die recht verbreitet in den Pflanzen vorkommt.

Die Weinsäure unterliegt nun als α -Oxysäure weiter der Spaltung und geht in Glyoxal und Ameisensäure über

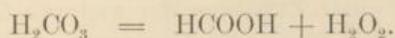


Weise verlaufen kann, geht noch daraus hervor, daß auch bei der Oxydation von Zucker mit Salpetersäure ein großer Teil der eben aufgeführten Körper entsteht.

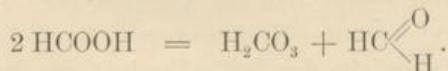
Die Ameisensäure ist aber nicht nur ein Produkt des oxydativen Abbaues der Zuckerarten, der Dissimilation, sondern wahrscheinlich auch ein Zwischenprodukt ihres Aufbaues, der Assimilation. Nach der BAEYER'schen Assimilationshypothese nimmt man im allgemeinen an, daß die Kohlensäure direkt in Formaldehyd übergeht



ERLENMEYER glaubt aber, und das wohl mit Recht, daß sich zwischen die Kohlensäure und den Formaldehyd noch ein Zwischenprodukt, die Ameisensäure, einschleibt, daß die Kohlensäure zunächst in Ameisensäure und Wasserstoffsperoxyd zerfällt



Weiter spalten sich dann 2 Mol. Ameisensäure, analog der CANNIZZARO'schen Reaktion, in 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Formaldehyd



Die Auffassung von ERLENMEYER, daß die Ameisensäure das erste Umwandlungsprodukt der Kohlensäure im Pflanzenorganismus sei, ist nicht ohne Widerspruch geblieben; namentlich REINKE teilt diese Auffassung nicht und glaubt, daß die Ameisensäure lediglich ein Produkt der Dissimilation sei. BERGMANN³⁰⁾ hat nun versucht, eine Entscheidung zwischen diesen beiden entgegengesetzten Ansichten zu treffen. Er argumentiert folgendermaßen: Ist die Ameisensäure ein Produkt des aufbauenden Stoffwechsels, der Assimilation, so muß sie, wenn ich die Pflanzen hungern lasse, sich vermindern oder ganz verschwinden; ist sie dagegen ein Produkt des abbauenden Stoffwechsels, der Dissimilation, so muß sie sich beim Hungern der Pflanzen vermehren.

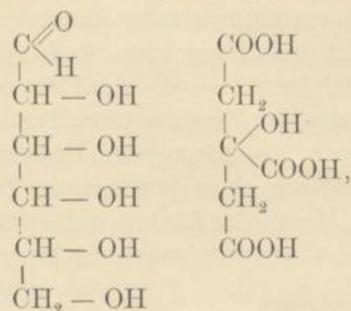
Zur Entscheidung der Frage wurden bestimmte Pflanzen bei einer Temperatur von 20—22° zwecks Hungern längere Zeit im Dunkeln gehalten. Nach einer bestimmten Zeit wurde dann in diesen Pflanzen die Menge der flüchtigen Säuren bestimmt; gleichzeitig wurde auch ihre Menge in solchen Pflanzen ermittelt, welche

³⁰⁾ *Botan. Ztg.*, 1882, 731.

im Lichte gewachsen waren. Es stellte sich nun heraus, daß die Menge der flüchtigen Säuren in den Pflanzen, welche im Dunkeln gestanden hatten, ganz bedeutend größer war als in denen, welche im Tageslicht gewachsen waren. Hieraus wird dann der Schluß gezogen, daß die Ameisensäure ein Produkt des abbauenden Stoffwechsels sei.

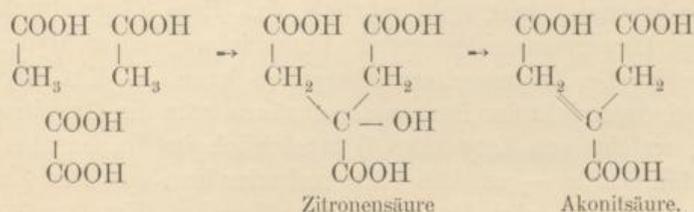
Gegen diese Folgerung lassen sich nun manche Einwände erheben, vor allem der schwerwiegende Einwand, daß nicht die Zunahme der Ameisensäure allein bestimmt wurde, sondern die Zunahme der flüchtigen Fettsäuren insgesamt, wobei von der Voraussetzung ausgegangen wurde, daß den homologen flüchtigen Fettsäuren eine gleiche Bedeutung im Stoffwechsel zukomme. Nun ist es aber sehr wohl möglich, daß die anderen flüchtigen Fettsäuren außer der Ameisensäure Produkte des abbauenden Stoffwechsels sind; eine Zunahme der Gesamtacidität kann also sehr gut nur auf einer Zunahme der anderen flüchtigen Säuren beruhen, während die Menge der Ameisensäure geringer geworden oder dieselbe geblieben sein kann. Die BERGMANN'sche Schlußfolgerung ist jedenfalls nicht stichhaltig. Richtig ist wohl, wie schon weiter oben gesagt, daß die Ameisensäure, ebenso wie sie das erste Produkt nach der Kohlensäure beim aufbauenden Stoffwechsel ist, sie ebenfalls das letzte Produkt vor der Kohlensäure beim abbauenden Stoffwechsel, bei der Atmung, ist.

Nach diesem Exkurs über Ameisensäure kehre ich zu der Bildung der anderen Pflanzensäuren zurück. Eine andere im Pflanzenreiche weitverbreitete Pflanzensäure ist die Zitronensäure. Sie enthält, ebenso wie die einfachen Zuckerarten, sechs Kohlenstoffatome, und die Bildung dieser Säure bei der Zitronensäuregärung der Citromyceten aus Zucker beweist, daß sie tatsächlich aus diesem Körper entsteht. Schreibt man aber die Formel der Glukose und der Zitronensäure nebeneinander



so bemerkt man, daß bei der Zitronensäurebildung die normale Kette der Glukose in eine verzweigte übergegangen ist; durch einfache Oxydation des Zuckers kann die Zitronensäure nicht entstanden sein.

CLAISEN und HORI³¹⁾ stellen sich die Zitronensäurebildung in den Pflanzen in folgender Weise vor. Der nach WISLICENUS durch Einwirkung von Essigester auf Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat als Katalysator entstehende Oxalessigester läßt sich durch verhältnismäßig einfache Operationen in die Akonitsäure, eine der Zitronensäure sehr nahestehende Säure, verwandeln. Am einfachsten kann man den Prozeß, unter Weglassung der Zwischenprodukte, durch folgende Gleichung ausdrücken



CLAISEN und HORI glauben, daß sich die Bildung der Zitronensäure in den Pflanzen in analoger Weise vollzieht, da ihnen ja Oxalsäure und Essigsäure in genügender Menge zur Verfügung steht.

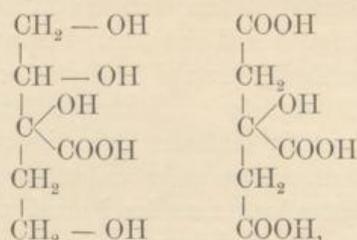
BUCHNER und WÜSTENFELD³²⁾ haben diese Hypothese von CLAISEN und HORI gelegentlich ihrer Studien über die Zitronensäurevergärung einer experimentellen Prüfung unterzogen. Ist die Hypothese richtig, so müssen die Citromyceten den Zucker zunächst in Essigsäure und Oxalsäure umwandeln und dann aus diesen Körpern die Zitronensäure wieder aufbauen. Sie müssen also, wenn ihnen in einer Nährlösung Essigsäure und Oxalsäure geboten werden, Zitronensäure bilden; das ist nun aber nicht der Fall, und deshalb ist diese Hypothese hinfällig. Da nun die Citromyceten die Zitronensäure wohl in ganz analoger Weise bilden werden wie die höheren Pflanzen, so gilt auch für diese die Hypothese von CLAISEN und HORI nicht.

Am wahrscheinlichsten erscheint BUCHNER und WÜSTENFELD eine Erklärung der Zitronensäurebildung, welche auf eine Be-

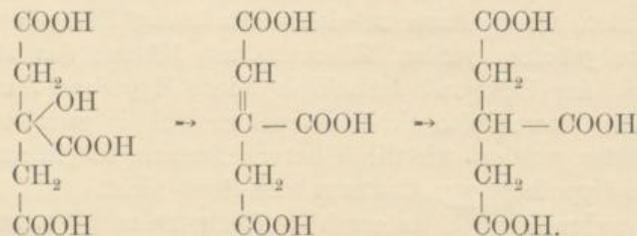
³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24^I (1891), 120.

³²⁾ Biochem. Ztschrift. 17 (1909), 395.

obachtung von KILIANI³³⁾ beruht. Dieser Forscher fand, daß Milchzucker in wäßriger Lösung in Berührung mit Kalk neben anderen Körpern auch die Parasaccharinsäure liefert. Die Parasaccharinsäure enthält nun schon das Skelett der Zitronensäure



und es erscheint sehr wohl möglich, daß diese Säure durch geeignete Oxydationsmittel unter Verschiebung einer Hydroxylgruppe in die Zitronensäure übergehen kann. — Ein direktes Oxydationsprodukt der Parasaccharinsäure wäre die Oxyzitronensäure, welche von LIPPMANN³⁴⁾ tatsächlich im Rübensafte aufgefunden wurde — wie die Parasaccharinsäure aus dem Zucker gebildet wird — eine Hypothese hierüber hat WINDAUS³⁵⁾ aufgestellt —, ist zunächst gleichgültig. BUCHNER und WÜSTENFELD glauben nun, daß die Citromyceten den Zucker zunächst in Parasaccharinsäure umwandeln und diese dann in Zitronensäure überführen; einen analogen Verlauf der Zitronensäurebildung kann man auch bei den höheren Pflanzen voraussetzen. In naher genetischer Beziehung zu der Zitronensäure stehen noch zwei weitere in den Pflanzen nachgewiesene Säuren, die Akonitsäure und die Trikarballylsäure. Akonitsäure entsteht aus der Zitronensäure durch Abspaltung von Wasser und Trikarballylsäure durch Reduktion der Doppelbindung der letzteren

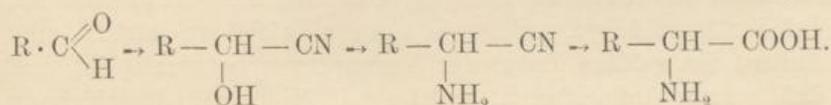


³³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37¹ (1904), 1201.

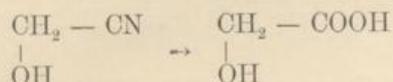
³⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16¹ (1883), 1078.

³⁵⁾ Chem. Ztg. 29 (1905), 564.

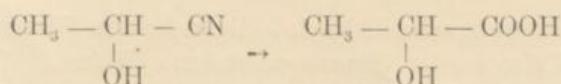
Es ist wohl wahrscheinlich, daß diese beiden Säuren auch in analoger Weise in der Pflanze entstehen. Während Weinsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure Produkte eines direkten oxydativen Abbaues der Zuckerarten sind, ist die Zitronensäure, und damit auch Akonitsäure und Trikarballylsäure, ein Produkt des indirekten oxydativen Abbaues. Nun fehlt aber unter den durch oxydativen Abbau der Zuckerarten erhaltenen Säuren eine ganze Reihe von Säuren, welche ebenfalls in den Pflanzen vorkommen. Namentlich ist hier an die Äpfelsäure, den Ausgangskörper der Acetaldehydbildung, zu denken, welche ja außerordentlich verbreitet im Pflanzenreiche vorkommt. Um für die Entstehung dieser und einiger anderer Säuren zu einer zureichenden Erklärung zu gelangen, müssen wir auf die Bildung der Aminosäuren zurückgreifen. Als Entstehungsweise der Aminosäuren war ja im allgemeinen angenommen worden, daß sich zunächst ein Aldehyd mit Cyanwasserstoff zu einem Oxynitril zusammenlagert, welches letzteres dann weiter durch Einwirkung von Ammoniak und verseifenden Mitteln in die α -Aminosäuren übergeht



Wenn nun das Aminonitril der Einwirkung von verseifenden Mitteln unterliegt und dabei eine Aminosäure bildet, so ist es doch wohl höchstwahrscheinlich, daß auch ein Teil des anderen Zwischenproduktes, das Oxysäurenitril, ebenfalls verseifenden Einflüssen unterliegt und in eine Oxysäure übergeführt wird; es müssen dann also als Nebenprodukte der Aminosäurebildung die entsprechenden Oxysäuren auftreten. Es ist also zu erwarten, daß bei der Bildung von Glycocoll aus Formaldehyd und Cyanwasserstoff, welche ja über das Glycolsäurenitril verläuft, auch Glycolsäure als Nebenprodukt auftreten wird

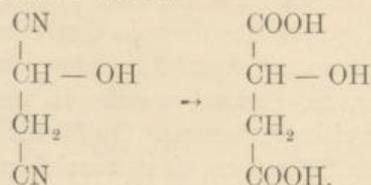


und Glycolsäure ist denn ja auch tatsächlich in Pflanzen aufgefunden worden. Ebenso ist bei der Bildung des Alanins, welche über das α -Milchsäurenitril erfolgt, die Entstehung von Milchsäure zu erwarten

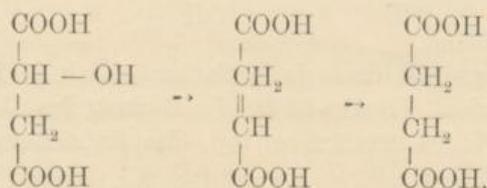


und Milchsäure ist ebenfalls in Pflanzen nachgewiesen worden.

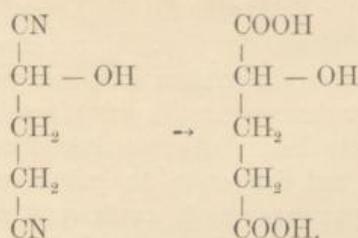
Die Bildung der Asparaginsäure erfolgte bei allen drei diskutierten Möglichkeiten über das Äpfelsäurenitril, und dieses wird zum Teil zu Äpfelsäure verseift



Damit wäre auch eine Erklärung für das Auftreten der Äpfelsäure, des Grundkörpers des Acetaldehyds, in den Pflanzen gegeben. Wie kann man sich nun aber erklären, daß die Äpfelsäure im Vergleich mit den anderen Säuren so überaus reichlich und so weit verbreitet im Pflanzenreiche vorkommt? Um hierfür eine zureichende Erklärung zu erlangen, muß man sich daran erinnern, daß der Acetaldehyd, welcher ja aus der Äpfelsäure entsteht, zum Aufbau des größten Teiles der Aminosäuren notwendig ist, und daß gerade Aminosäuren, welche mit Hilfe des Acetaldehyds aufgebaut werden, wie z. B. die Glutaminsäure, am reichlichsten in Eiweißkörpern vorkommen. Wenn nun die Pflanzen so großer Mengen Acetaldehyd zum Aufbau der meisten Aminosäuren bedürfen, so ist es weiter nicht verwunderlich, daß sein Grundkörper, die Äpfelsäure, so allgemein verbreitet vorkommt. Formaldehyd und Acetaldehyd sind die beiden Körper, aus denen sich die am reichlichsten vorkommenden Aminosäuren ohne Schwierigkeiten aufbauen lassen, Aceton spielt daneben nur eine ganz untergeordnete Rolle. — In nahem genetischen Zusammenhang mit der Äpfelsäure steht noch die Fumarsäure und die Bernsteinsäure; Fumarsäure entsteht aus Äpfelsäure durch Abspaltung von Wasser, und letztere geht durch Reduktion in Bernsteinsäure über



Es ist wohl zu erwarten, daß diese Säuren in den Pflanzen auch auf analoge Weise gebildet werden. Bei der Bildung der Glutaminsäure war als Zwischenprodukt das α -Oxyglutarsäurenitril angenommen worden; durch Verseifung des letzteren muß α -Oxyglutarsäure entstehen



Oxyglutarsäure ist ebenfalls in den Pflanzen nachgewiesen worden.

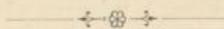
Dieser Hypothese der Bildung einer Reihe von α -Oxysäuren wäre entgegenzuhalten, daß ja lange nicht alle die α -Oxysäuren, deren Entstehung man bei der Aminosäurebildung erwarten muß, in den Pflanzen nachgewiesen worden sind. Darauf ist aber zu erwidern, daß die Pflanzen auch ja noch gar nicht in systematischer Weise auf solche Säuren untersucht worden sind. Wenn nun auch tatsächlich eine Reihe dieser zu erwartenden Säuren nicht in den Pflanzen aufgefunden werden sollten, so ist immer noch die Möglichkeit vorhanden, daß ein Teil dieser Säuren, sobald sie gebildet werden, den in den Pflanzen vor sich gehenden chemischen Reaktionen unterliegt und schnell weiter verändert wird, während ein anderer Teil von der Pflanze zu irgendwelchen Zwecken aufgehäuft wird, wie z. B. Äpfelsäure in manchen Früchten und den Crassulaceen.

Auch andere Säuren werden wohl noch mit der Aminosäuresynthese in Zusammenhang stehen; so ist zu erwarten, daß ein Teil der zur Aminosäurebildung verwendeten Aldehyde oxydierenden Einflüssen unterliegt und dabei in die entsprechenden Säuren übergeht; so wäre an die Entstehung der Essigsäure aus Acetaldehyd, der Isovaleriansäure aus Isovaleraldehyd usw. zu denken.

Soviel scheint mir jedenfalls sicher zu sein, daß man die Entstehung der sogenannten Pflanzensäuren nicht auf eine Ursache, nicht ausschließlich auf den oxydativen Abbau der Zuckerarten, zurückführen darf. Wahrscheinlich ist, daß Weinsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure Produkte des direkten oxydativen

Abbaues und Zitronensäure, Akonitsäure und Trikarballylsäure Produkte des indirekten Abbaues der Zuckerarten sind, während ein großer Teil der anderen jedenfalls synthetischen Prozessen seinen Ursprung verdankt.

Durch diese Hypothese der Bildung der Pflanzensäuren ist auch eine zureichende Erklärung für die Entstehung der Zitronensäure und der Äpfelsäure, der Grundkörper des Acetons und des Acetaldehyds, aus den einfachsten Körpern gegeben, und damit ist die Bildung aller der so verschiedenartigen Aminosäuren konsequent auf das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure, den Formaldehyd, und auf das erste Assimilationsprodukt der Salpetersäure, den Cyanwasserstoff, zurückgeführt worden. Diese Hypothese ist im allgemeinen, jedenfalls in ihrem rein chemischen Teil, der experimentellen Prüfung zugänglich, und ich habe, um wenigstens einen kleinen Teil einer solchen Prüfung auszuführen, zunächst die Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd untersucht.



e
l
n
t
s
t
-
n
-
e
r
n
e
l

