

# Chemische Synthesen durch die Aufnahme von Kohlensäure.

---

Von

Prof. Dr. K. Brunner.



Es könnte den Anschein haben, daß chemische Synthesen organischer Stoffe gegenwärtig, nachdem die Möglichkeit derselben, seit Wöhlers erster Synthese im Prinzip feststeht, ja nachdem sogar schon von den drei wichtigsten Stoffen des Tier- und Pflanzenlebens das Fett und der Zucker synthetisch hergestellt wurden, also nur mehr die Synthese der dritten Stoffgruppe, die der Eiweißkörper noch nicht gelungen ist, keinen wissenschaftlichen, sondern höchstens nur noch einen praktischen Wert haben, wenn sie eben nicht das Ziel der Synthese der Eiweißkörper verfolgen.

Es wäre das Erreichen dieses Zieles allerdings ein wissenschaftliches Ereignis von größter Bedeutung, besonders dann, wenn die Synthese schrittweise gelänge, so daß die Vorgänge der Synthese klar vorliegen würden.

Der Weg zu diesem Ziele ist aber noch nicht zu überblicken. Es wird dies erst dann möglich sein, wenn steile Vorberge erstiegen sind, hinter deren dreifachen Wall, welchen die Peptone, Albumosen und Albuminate bilden, endlich die Proteine liegen.

Nach den erfolgreichen Forschungen E. Fischers, welche zur Synthese von Polypeptiven führten, die den Peptonen schon sehr ähnlich sind, scheint die Höhe des ersten Vorberges erreichbar. So lange aber die sicher einfacher zusammengesetzten Peptone und Albumosen noch nicht synthetisch hergestellt und in Bezug auf ihre che-

mische Konstitution genau erforscht sind, kann ein Protein nicht synthetisch erhalten werden, gerade so wie die Traubenzuckersynthese nicht hätte ausgeführt werden können, wenn nicht vorher der Mannit und seine Oxydationsprodukte genau bekannt gewesen wären, oder die drahtlose Telegraphie vor der Entdeckung der Herz'schen Wellen unmöglich war.

Aber, selbst wenn die Synthese der Eiweißkörper dereinst gelungen sein sollte, so bliebe auch dann noch, um zur Erkenntnis zu gelangen, auf welche Art im Pflanzenleben die drei Stoffgruppen Fett, Kohlehydrate und Eiweißkörper aufgebaut werden, für die Wissenschaft auf dem Gebiete der synthetischen Chemie sehr viel zu erforschen übrig.

Abgesehen von dieser für die Naturforschung wichtigen und schwierigen Aufgabe der Biochemie haben synthetisch-chemische Untersuchungen anderer Richtungen durchaus noch nicht an wissenschaftlichem Wert verloren.

In Hochschullaboratorien, in chemischen Fabriken, die in den nach dem Muster der Hochschulen eingerichteten Laboratorien eine große Anzahl wissenschaftlich gebildeter Chemiker angestellt haben, um durch Synthese neue praktisch verwertbare Stoffe zu gewinnen, werden jährlich eine große Zahl neuer Stoffe hergestellt, so viele, daß man mit Goethe's Zauberlehrling ausrufen möchte: „Stehe! Stehe! Denn wir haben Deiner Gaben vollgemessen.“

Und doch ist diesen zahlreichen neuen Stoffen ein wissenschaftlicher Wert nicht abzusprechen, wenn sie genügend studiert und genau analysiert sind. Denn jede derartige chemische Verbindung stellt eine unumstößliche Tatsache dar, ein neuerbautes Haus, das nicht auf Spekulation beruht, nicht einstürzt, wenn die Theorie auch fällt, sondern schlimmsten Falls als zu entlegen, zeitweise unbenützt steht.

Zu derartigen Synthesen werden meist nur künstlich

herstellbare Verbindungen verwendet, an deren Vorkommen im Tier- und Pflanzenreich wir nicht einmal denken können. Ich erinnere nur an die vielen Synthesen mit Hilfe von metallorganischen Verbindungen, wie Zinkmethyl, das an die Luft gebracht, sogleich zu brennen beginnt, oder an die Synthesen nach Grignard mit Alkylmagnesiumhaloïden, an die Synthesen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, endlich an die mit Hilfe von Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester durchgeführten Synthesen.

Allgemeineres Interesse werden aber diejenigen Synthesen verdienen, bei denen Stoffe verwendet werden, die im Haushalte der Natur Verwendung finden, da nur diese mit den Vorgängen in Beziehung gebracht werden können, welche in den Pflanzen, deren Synthesen wir alles Leben verdanken, vor sich gehen.

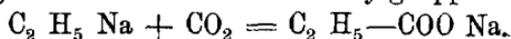
Berücksichtigt man, daß die Pflanze nur wenige Milligramme der allerdings mannigfaltigen Bestandteile des Samenkorns als Fundament, Kohlensäure, Wasser und mineralische Salze des Bodens als Baumaterial, ferner als Hilfsmittel zur Verarbeitung dieses Materials, physikalische Kräfte, das Sonnenlicht und Temperaturgrade zwischen dem Gefrierpunkte des Wassers und circa 50° C zur Verfügung hat; so müssen synthetische Versuche, die einigermaßen den natürlichen Vorgängen gleichen sollen, auch nur Kohlensäure und Wasser als Baumaterial benützen und dürfen die Versuchsbedingungen die obigen Grenzen der Temperatur nicht wesentlich überschreiten.

Synthesen mit Hilfe der Kohlensäure führte zuerst J. A. Wanklyn in Bunsens Laboratorium in Heidelberg im Jahre 1858 dadurch aus, daß er Kohlensäure auf Natriumalkyle einwirken ließ<sup>1)</sup>. Diese für die Geschichte der Chemie bemerkenswerte erste Synthese von Fettsäuren ist zum Teile dem Zufalle zu verdanken.

---

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie 1858, Bd. 107, S. 126 u. Bd. 108 S. 76

Wanklyn wollte nämlich reines Natriumaethyl darstellen, dazu benützte er einmal, um aus dem Reaktionsprodukte von metallischem Natrium auf Zinkaethyl das überschüssige Zinkaethyl abzudestillieren, statt Wasserstoff Kohlensäure. Dabei bemerkte er eine beträchtliche Wärmeentwicklung und die Bildung eines salzartigen Rückstandes, in dem er propionsaures Natrium nachwies. Es hatte sich demnach entsprechend der folgenden Gleichung Kohlensäure an die Aethylgruppe angelagert:



Ein Jahr darnach hat H. Kolbe, der eine derartige Bindung von Kohlensäure vor Wanklyns Versuchen auf Grund theoretischer Spekulationen vorausgesagt hatte, mit Hilfe von Kohlensäure aus dem Einwirkungsprodukte von Natrium auf Phenol die Salicylsäure gewonnen <sup>1)</sup>.

Bald darauf berichtet Kolbe, daß ihm die direkte Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure gelungen sei <sup>2)</sup>, indem er Kaliummetall unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten und mit Kohlensäure fortwährend gefüllt gehaltenen Glasglocke auf einer flachen Schale ausgebreitet stehen ließ. Nach 24 Stunden war das Kaliummetall in ein Gemisch von doppelt-kohlensaurem und ameisensaurem Kalium umgewandelt.

Kolbe dachte dabei an den Assimilationsprozeß der Pflanze, denn er schreibt, „er habe diese Versuche von der festen Überzeugung durchdrungen, daß die Kohlensäure, welche in der Pflanze so leicht Sauerstoff gegen Wasserstoff austauscht, auch künstlich im gleichen Sinne sich müsse reduzieren lassen, mit dem festen Vorsatze angestellt, von dem Gegenstande nicht eher abzulassen, bis das Problem gelöst sei“ und gibt schließlich der Hoffnung Ausdruck, „daß es in nicht ferner Zeit gelingen wird, auch Zucker aus Kohlensäure zu erzeugen“.

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie, 1859, Bd. 113, S. 126.

<sup>2)</sup> H. Kolbe u. R. Schmitt, Ann. der Chemie 1861, Bd. 119, S. 251.

So bedeutungsvoll aber auch die Bildung des ersten Gliedes der Fettsäurereihe ist, das als sehr allgemeines Stoffwechselprodukt in vielen Pflanzen aufgefunden wurde, so kann doch ein Vorgang, der sich nur unter der Anwendung von Kaliummetall vollzieht, der allerdings auch, wie später R. Maly<sup>1)</sup> fand und endlich eingehend Ad. Lieben<sup>2)</sup> untersuchte, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen von Bicarbonaten der Alkalien und alkalischen Erden vor sich geht, nicht mit einem in der Pflanze vor sich gehenden Prozesse verglichen werden. Mehr Ähnlichkeit mit einem natürlichen Vorgange hat eine Synthese mit Hilfe der Kohlensäure, welche E. Drechsel<sup>3)</sup> im Laboratorium des pflanzenphysiologischen Institutes in München ausführte. Derselbe erhielt nämlich, als er Phenol mit Kaliumbicarbonat und wenig Wasser im zngeschmolzenen Glasrohre mehrere Stunden hindurch auf 160° C erhitzte, Salicylsäure.

Da die Salicylsäure das Radikal COO H direkt an Kohlenstoff gebunden enthält, so war diese Reaktion die erste Synthese durch die Aufnahme von Kohlensäure, welche nicht mit Anwendung von Kalium- oder Natriummetall, sondern nur durch Vermittlung eines Bicarbonates, dessen vorübergehende Bildung in den Pflanzen nicht ausgeschlossen ist, bei allerdings hohem Druck und hoher Temperatur vor sich ging.

Diese Reaktion geriet in Vergessenheit und wurde auch zur Darstellung der Salicylsäure nie angewendet, da sich hiebei nur geringe Mengen dieser Säure bildeten und die meisten Glasröhren dem Drucke und der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeiten nicht standhielten. Dazu kam, daß bald darnach H. Kolbe<sup>4)</sup> seine Salicyl-

---

1) Ann. der Chemie, 1865, Bd. 135, S. 119.

2) Monatshefte für Chemie, 1895, Bd. 16, S. 211.

3) Zeitschrift f. Chemie, Jg. 1865, S. 580.

4) Journal f. prakt. Chemie 1874, Bd. 10, S. 89.

säuresynthese wesentlich verbesserte. Er fand nämlich, daß die Anwendung von Natriummetall entbehrlich ist und daß schon der beim Eindampfen einer Lösung von Phenol in Natronlauge zurückbleibende, trockene Rückstand durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf  $220^{\circ}$  C zur Hälfte in Salicylsäure übergehe.

Aber selbst dieses Verfahren, das nachträglich nochmals von R. Schmitt<sup>1)</sup> verbessert wurde, kann, da eben Natronlauge, die in der Natur auch nicht vorübergehend auftritt, erforderlich ist, keinem Vorgange in der Natur entsprechen.

Spätere in der chemischen Litteratur erwähnte Vorgänge, bei denen Kohlensäure sich direkt mit Kohlenstoff verbindet, die somit auch als Synthesen mit Hilfe der Kohlensäure hier Erwähnung finden sollten, will ich übergehen, weil dieselben ebenfalls nur bei Anwendung von Natriummetall oder Alkylmagnesiumhaloiden vor sich gehen. Es ist demnach Drechsels Synthese der Salicylsäure die einzige Reaktion dieser Art, welche etwa mit einem pflanzenphysiologischen Prozesse in Parallele gestellt werden könnte, wenn nicht eben die für diese Salicylsäurebildung erforderliche hohe Temperatur und der entsprechend hohe Druck Bedingungen darstellten, die im Pflanzenleben nie eintreten können.

Die Theorie läßt aber von vorneherein den Schluß zu, daß ein Prozeß, der bei höherer Temperatur vor sich geht, auch bei niedriger Temperatur, wenn auch bedeutend langsamer sich abspielt.

Die im folgenden zu erwähnenden Versuche, die ich teils mit Prof. C. Senhofer, teils allein ausführte, erbringen den Beweis, daß diese Reaktion unter gewöhnlichem Drucke und bei Stoffen, die zu Phenol in naher Beziehung stehen, sogar bei gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur vor sich gehen.

---

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie, 1885, Bd. 31, S. 397.

Es möge mir wegen der Bedeutung dieser Vorgänge gestattet sein, die allmähliche Entwicklung dieser Experimentaluntersuchung zu erwähnen. Dabei wird hervorgehen, daß ein anfänglich ziemlich umständlicher Versuch, der den beabsichtigten Erfolg allerdings erkennen ließ, durch successive Ausschaltung der einzelnen Versuchsbedingungen endlich die Ursache des Vorganges erkennen ließ.

Die Veranlassung dieser Versuche war die Absicht, eine Dioxybenzoësäure, die ich gelegentlich meiner Dissertationsarbeit über Derivate der Toluoldisulfosäure<sup>1)</sup> erhalten hatte, synthetisch herzustellen.

Ich hatte nämlich beobachtet, daß diese Dioxybenzoësäure beim Erhitzen leicht und vollständig in Kohlensäure und Resorcin zerfällt. Es schien mir nun möglich, durch geeignete Versuchsbedingungen die Umkehrung dieser Reaktion, also die Synthese der Säure aus Kohlensäure und Resorcin herbeizuführen.

Der Analogie nach war zu erwarten, daß das Kolbe'sche Verfahren der Salicylsäuresynthese zum Ziele führe. Die entsprechenden Versuche befriedigten mich nicht, da schon das hiezu erforderliche trockene Resorcinnatrium sich nicht hinreichend rein darstellen ließ. Ich suchte deshalb, die Verwendung von trockenem Resorcinnatrium dadurch zu umgehen, daß ich auf die Lösung von Resorcin in Natronlauge Kohlensäure bei 130° C einwirken ließ. Um dieser Versuchsbedingung zu entsprechen, habe ich in eine Glasröhre zur Lösung von Resorcin in Natronlauge eine zweite über die Flüssigkeit hinaufragende, unten verschlossene, oben offene Glasröhre, die mit kohlen-saurem Silber beschickt war, eingeschoben, dann die äußere Röhre zugeschmolzen und auf 130° erhitzt.

---

1) Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. i. Wien. 1878, II. Abteil. Bd. 78. Öktoberheft.

Bei dieser Temperatur gab das kohlensaure Silber Kohlensäure ab, diese konnte dann erst auf die schon über 130° C warme Lösung von Resorcinnatrium einwirken. Dadurch bildete sich, wie die nachträgliche Untersuchung des Röhreninhaltes erkennen ließ, aus Resorcin durch die Aufnahme von Kohlensäure die gewünschte Dioxybenzoësäure, jedoch war die Ausbeute an dieser Säure sehr gering. Bei weiteren Versuchen stellte es sich heraus, daß das kohlensaure Silber unmittelbar mit der Lösung von Resorcin in Natronlauge im Rohr auf 130° C erhitzt, die Bildung dieser Säure veranlaßte. Endlich fanden Senhofer und ich, daß kohlensaures Silber durch Kaliumbicarbonat oder Ammoniumcarbonat ersetzt werden konnte, daß ferner der Vorgang sich schon vollzieht, wenn eine Mischung von Resorcin, Ammoniumcarbonat und wenig Wasser in einem lose verschlossenen Gefäße einige Tage an einem von der Sonne beschienenen Ort steht <sup>1)</sup>.

Wir haben ähnlich erfolgreiche Versuche mit Pyrogallol, Orcin, Hydrochinon, Toluhydrochinon gemacht, dabei allerdings gefunden, daß in den meisten Fällen nur das Erhitzen im geschlossenen Gefäße zum Ziele führte. Dieses einfache Verfahren ließ nun aus zweifach oder mehrfach mit Hydroxyl substituierten Benzolderivaten die entsprechenden Carbonsäuren und selbst Dicarbonsäuren leicht darstellen und wurde dann später von vielen Chemikern zur Gewinnung von bisher unbekanntem oder sonst schwer darstellbarem Carbonsäuren benützt.

So stellte A. Miller <sup>2)</sup> aus Brenzkatechin zwei Carbonsäuren her, von denen er eine für Protocatechusäure hielt; W. Will und K. Albrecht führte auf diese Weise Phloroglucin in die Phloroglucincarbonsäure über <sup>3)</sup>. G. Ciampi

---

<sup>1)</sup> Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. i. Wien, 1879, II. Abt. 80. Bd. Juli-Heft.

<sup>2)</sup> Ann. der Chemie 1882, Bd. 220, S. 114.

<sup>3)</sup> Bericht d. Deutsch-chem. Gesellsch. 1884, 17. Jg. S. 2103.

cian und P. Silber<sup>1)</sup> fand, daß selbst Pyrrol nach diesem Verfahren Pyrrolcarbonsäure liefert.

St. v. Kostanecki<sup>2)</sup> bestätigte im wesentlichen die von Senhofer und mir gefundenen Ergebnisse und konnte feststellen, daß sich bei dieser Reaktion nur jene Hydroxylderivate des Benzols in offenen Gefäßen in Carbonsäuren überführen lassen, welche zwei Hydroxyle in der Meta-Stellung enthalten, außerdem stellte er auf diese Weise aus Cresorcin eine Cresorcincarbonensäure dar.

Joh. Thiele und K. Jaeger<sup>3)</sup> führte Oxyhydrochinon mit Natriumbicarbonat und Wasser unter Einleiten von Kohlensäure in die Oxyhydrochinoncarbonsäure über.

Mittlerweile wurde dieses Verfahren auch schon in chemischen Fabriken angewendet, um aus Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol die entsprechenden Carbonsäuren im großen herzustellen, da eben bei diesen Stoffen der Vorgang schon durch bloßes Kochen in offenen Gefäßen herbeigeführt wird.

Hingegen konnte bei Phenol, Naphtol, ebenso bei Kresol und Hydrochinon dieses Verfahren nicht zur Herstellung der Carbonsäuren im großen benützt werden, weil bei diesen Stoffen die Bindung der Kohlensäure nur bei Temperaturgraden oberhalb 130° C also bei wässrigen Lösungen nur unter Druck in geschlossenen Gefäßen sich erreichen ließ und auch hiebei die Ausbeute an Säuren viel geringer ist, als nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren, oder nach dem später von J. Marasse<sup>4)</sup> für die Herstellung von Salicylsäure aufgefundenem Wege.

Gerade der Umstand, daß nach dem Kolbe'schen Verfahren Phenol- und Kresol-Natrium bei gewöhnlichem Druck sich mit Kohlensäure zu Salicylsäure resp. Kresotinsäure verbinden, während nach dem von Senhofer und

---

1) Bericht d. Deutsch-chem. Gesellsch. 1884, 17. Jg. S. 1501.

2) Bericht d. Deutsch-chem. Gesellsch. 1885, 18. Jg. S. 3202.

3) Berichte d. Deutsch-chem. Gesellsch. 1901, 34. Jg. S. 2840.

4) D. R. P. Nr. 73279.

dem Vortragenden aufgefundenen Verfahren die Reaktion sich nur im geschlossenen Gefäße bei einer Temperatur oberhalb 130° C, also erst bei erheblichem Druck vollzieht, könnte der Vermutung Raum geben, daß eben ein prinzipieller Unterschied bezüglich des Vorganges bei dieser chemischen Reaktion obwaltet.

Dennoch konnte ich durch neuerlich vorgenommene Versuche, über die ich in der 77. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran berichtete, zur Erkenntnis kommen, daß die chemischen Vorgänge übereinstimmen. Bei beiden Vorgängen muß zuerst Phenolnatrium beziehungsweise Phenolkalium vorliegen, das nach Kolbe unmittelbar durch Lösen von Phenol in Natronlauge und durch Eindampfen dieser Lösung hergestellt wird, nach dem Verfahren von mir und Senhofer aber durch die Verdrängung der Kohlensäure nach der umkehrbaren Reaktion

I.  $C_6 H_5 OH + KHCO_3 \rightleftharpoons C_6 H_5 OK + H_2 O + CO_2$   
in erheblicher Menge erst oberhalb 100° C entsteht.

Phenolnatrium bezw. Phenolkalium lagert sich dann bei beiden Verfabrungsarten unter dem Einflusse der Kohlensäure erst oberhalb 130° C nach der Gleichung

II.  $2 C_6 H_5 ONa + CO_2 = C_6 H_4 \overset{ONa}{COONa} + C_6 H_5 OH$

in basisch salicylsaures Natrium und freies Phenol, oder in geschlossenen Gefäßen bei höherer Kohlensäurekonzentration, Verhältnisse, die nach dem Verfahren von Schmitt und nach dem von Marasse eintreten, nach der Gleichung

III.  $C_6 H_5 ONa + CO_2 = C_6 H_4 \overset{OH}{COONa}$ ,

in salicylsaures Natrium um.

Hingegen geht die Bildung von Resorcin-, Phloroglucin-, Pyrogallol-Kalium gemäß der stärker sauren Natur des Resorcins, des Phloroglucins und Pyrogallols schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und vollzieht sich auch die Umlagerung entsprechend der Gleichung III bei diesen Stoffen schon unter 100° C.

Da sich nun bei Gegenwart von Wasser die Temperatur ohne Erhöhung des Druckes nicht über  $100^{\circ}$  steigern läßt, so kann nach meinem und Senhofers Verfahren in offenen Gefäßen die Bildung von Salicylsäure nicht erfolgen.

Nimmt man jedoch, wie ich versucht habe, statt Wasser das erst bei  $290^{\circ}$  siedende Glycerin, so geht Pheno auch bei Anwendung von Kaliumbicarbonat in offenen Gefäßen bei  $180^{\circ}$  zur Hälfte in Salicylsäure über. Die Anwendung von Glycerin statt Wasser ermöglicht es, daß die Einwirkung von Kaliumbicarbonat in allen Fällen, bei denen dieselbe erst unter Druck vor sich ging, in offenen Gefäßen zur Bildung der Carbonsäuren führte. Dabei ist es nur notwendig, durch fortwährendes Einleiten von Kohlensäure das Gefäß stets mit Kohlensäure erfüllt zu erhalten.

Ich habe auf diese Weise und zwar durch zehnstündiges Erhitzen von Kaliumbicarbonat und Glycerin auf  $180^{\circ}$  C aus Phenol Salicylsäure und wenig Paraoxybenzoësäure, aus Hydrochinon Oxysalicylsäure neben Dioxyteterephtalsäure, aus Brenzcatechin Brenzcatechincarbonensäure, aus Resorcin  $\beta$  u.  $\gamma$  Resorcylsäure neben Resodicarbonensäure, aus Gallussäure Gallocarbonensäure, aus Pyrrol endlich  $\alpha$  Pyrrolcarbonensäure erhalten.

Phloroglucin und Kaliumbicarbonat gibt unter Anwendung von Glycerin bei fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure schon bei Zimmertemperatur eine reichliche Menge von Phloroglucincarbonensäure. Ebenso gibt Resorcin mit Ammoniumcarbonat und Glycerin beim bloßen Stehen an einem von der Sonne beschienenen Platze Resorcylsäure. Daß das Licht keine wesentliche Rolle spielt, bewies ein gleichzeitig mit derselben Mischung angestellter Versuch, bei dem ich das Gefäß mit einer Bleckbüchse bedeckt, in einem mit einer Holztüre verschlossenen Schranke stehen ließ, wobei sich ebenfalls Resorcylsäure bildete; nur betrug die Menge der entstandenen Resor-

cyssäure in dem von der Sonne zeitweilig beschienenen Gefäße wahrscheinlich nur in Folge der höheren Temperatur um ein Drittel mehr als in dem vor Licht geschützten Gefäß.

Die Bedingungen, unter denen also Resorcin und besonders Phloroglucin die Kohlensäure bindet und dabei eine Carbonsäure bildet, sind nun bei diesen Versuchen so einfache, daß ein ähnlicher Vorgang auch im Pflanzenleben vor sich gehen könnte.

Allerdings liegt im Kaliumbicarbonat ein etwas fremdartiger Stoff vor. Ich prüfte deshalb, ob das Kaliumbicarbonat entbehrlich ist, oder durch andere Salze, deren Anwesenheit in den Pflanzen eher angenommen werden kann, ersetzt werden könne. Dabei fand ich zunächst, daß trotz mehrtägigen Einleitens von Kohlensäure in eine Mischung, die nur Phloroglucin und Glycerin enthielt, bei Zimmertemperatur, auch wenn die Mischung zeitweilig von der Sonne beschienen wurde, keine Carbonsäure des Phloroglucins entstand <sup>1)</sup>.

Andererseits bewies aber ein Versuch, bei dem ich durch eine auf 135—137° C erhitzte Mischung von Phloroglucin, Glycerin und Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ) sechs Stunden lang Kohlensäure leitete, daß schon Natriumphosphat die Bildung der Phloroglucincarbonsäure, wenn auch mit bedeutend geringerer Ausbeute als bei Anwendung von Kaliumbicarbonat ermöglicht.

Die Bildung der Phloroglucincarbonsäure erfolgte sogar, wie ich bestimmt nachweisen konnte, selbst als ich durch ein Gemisch, bestehend aus 1 Teil Phloroglucin, 2 Teilen Natriumphosphat und 3 Teilen Wasser zwei

---

<sup>1)</sup> In Übereinstimmung damit steht die Bemerkung von S. Tijmstra Bz., wonach die direkte Einführung von Carboxyl in Phenole nur nach vorausgegangener Bildung der Natrium- (oder Kalium) Salze derselben gelingt. Ber. d. Deutsch.-chem. Gesellsch (1905) Bd. 38, S. 1385.

Tage lang Kohlensäure leitete und dabei die Mischung nicht erhitze, sondern nur bei Zimmertemperatur an einem zeitweilig von der Sonne beschienenen Platze stehen ließ. Auch als ich zwei Tage hindurch Kohlensäure über eine Mischung von Phloroglucin, Glycerin und Seignettesalz bei Zimmertemperatur leitete, konnte ich die Entstehung einer Phloroglucincarbonsäure feststellen.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche ist somit Phloroglucin schon bei Gegenwart von Natriumphosphat oder eines neutralen weinsauren Alkalisalzes im Stande, bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure zu binden und damit Phloroglucincarbonsäure zu bilden.

Die hiemit, wie übrigens schon vor 25 Jahren von Senhofer und mir für Ammoniumcarbonat und Resorcin, nachgewiesene schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Bindung der Kohlensäure, wobei aus der Kohlensäure Verbindungen von höherem Prozentgehalte an Kohlenstoff entstehen, hat insofern eine besondere Bedeutung als bisher kein anderer Vorgang bekannt ist, durch den schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung von indifferenten Stoffen die Kohlensäure zum synthetischen d. h. kernsynthetischen Aufbau von organischen Verbindungen verbraucht wird, wenn man nicht etwa an dem Prozeß der Kohlensäureassimilation der grünen Pflanzen denkt, bei dem, wie schon Priestley und Ingenhous erkannt, Sauerstoff frei wird und wie Senebier aussprach, Saussure aber unwiderlegbar nachwies, Kohlensäure zur Vermehrung der Trockensubstanz der Pflanze verwendet wird.

Erscheint es zwar ausgeschlossen, daß in den Pflanzen die hier herangezogenen Stoffe, wie: Phenol, Resorcin, Brenzkatechin, Phloroglucin die zur Assimilation nötige Kohlensäure binden und zum synthetischen Aufbau verwenden, weil ja Phenol oder Resorcin noch niemals in den Pflanzen nachgewiesen werden konnte und auch natives Vorkommen von Brenzkatechin noch nicht unbe-

stritten ist <sup>1)</sup>, Phloroglucin endlich wohl weit verbreitet vorgefunden wurde, aber doch gewiß nicht wie Chlorophyll als eine *condicio sine qua non* der Assimilation angesehen werden kann; so bliebe, wollte man obigen Vorgang dem Assimilationsprozesse zu Grunde legen, nur mehr übrig, anzunehmen, daß dem Chlorophyll selbst diese für Phloroglucin bei gewöhnlicher Temperatur, für Pyrrol bei höherer Temperatur nachgewiesene Fähigkeit zukommt, die Kohlensäure zu binden und zur direkten Synthese von Carbonsäuren zu verwenden.

Ausgeschlossen erscheint eine solche Funktion des Chlorophylls nach dem Wenigen, das man über die chemische Zusammensetzung des Chlorophylls ahnen kann, von vorneherein nicht.

Wir wissen durch die Untersuchungen von M. Nencki und L. Marchlewski <sup>2)</sup>, daß das aus einer Chlorophylltinktur herstellbare Phyllocyanin als Phyllocyaninkupferacetat mit Jodwasserstoff und Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, Hämopyrrol, also ein Pyrrolderivat liefert, das, nebenbei erwähnt, von M. Nencki und J. Zaleski <sup>3)</sup> auch aus einem Derivate des roten Blutfarbstoffes erhalten wurde und sich im Einklange mit W. Küsters <sup>4)</sup> Ansicht über die Konstitution der Hämaminsäuren als ein Methylpropylpyrrol erwies. Angenommen nun, es liege auch schon im nativen Chlorophyll ein Pyrrolderivat vor, so könnte dieses ja wie Pyrrol selbst die aufgenommene Kohlensäure zur direkten Synthese verwerten.

Wie dem Chlorophyll könnte auch dem Protoplasma selbst diese Funktion zukommen. Beim Assimilationsprozesse würde dann die durch Kohlensäureaufnahme zunächst entstandene Carbonsäure durch den photochemischen Prozeß, welchen das Chlorophyll bei Gegenwart

---

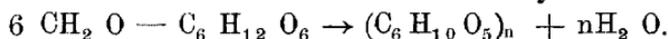
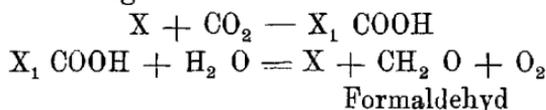
<sup>1)</sup> F. Czapek, Biochemie d. Pflanzen, II. S. 542.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch-chem. Gesellsch. (1901), 34. Jg., S. 1689.

<sup>3)</sup> Ber. d. Deutsch-chem. Gesellsch. (1901) 34. Jg., S. 997.

<sup>4)</sup> Ann. der Chemie (1901) Bd. 315, S. 174 u. f.

von Wasser auslöst, unter Regenerierung des ursprünglichen Komplexes in Sauerstoff und Formaldehyd zerfallen. Aus Formaldehyd entsteht, wie v. Baeyer bei seiner Hypothese des Assimilationsprozesses annimmt, nach dem Vorgange der Aldolbildung eine Hexose bzw. Stärke. Darnach würde der Protoplasmakomplex X und dessen um 1 Atom Wasserstoff ärmeres Radical  $X_1$  folgenden Reaktionen unterliegen:



Dieser Auffassung liegt ebenfalls die wiederholt geltend gemachte Annahme zu Grunde, daß aus den Elementen der Kohlensäure und des Wassers unter Abgabe von Sauerstoff Formaldehyd entsteht, der durch Kondensation Zucker und endlich Stärke bildet. Sie erklärt somit ebenfalls den ohne Analogie dastehenden Vorgang nicht, wonach bei der Reaktion der Kohlensäure gleichzeitig Sauerstoff frei wird.

Um die Sauerstoffabspaltung zu erklären, wird der Chemiker versucht, an die Mitwirkung von Ozon oder Wasserstoffperoxyd zu denken, wofür jedoch, da weder der Nachweis dieser Stoffe in der Pflanze erbracht werden konnte, noch auch der Versuch der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Kohlensäure eine Reduktion der Kohlensäure erkennen ließen, kein Anhaltspunkt gegeben ist. Der Vorgang selbst bleibt also wie zuvor rätselhaft.

Eine Schwierigkeit wird aber vermieden, die meines Erachtens darin liegt, daß man bei der bisherigen Auffassung des Vorganges annehmen muß, es werde die Kohlensäure mechanisch auf der Blattoberfläche bzw. im inneren Blattgewebe festgehalten und an Ort und Stelle sogleich auf Formaldehyd bzw. Stärke unter Entwicklung von Sauerstoff verarbeitet.

Die Kohlensäure für sich läßt sich ja nur sehr schwer reduzieren und konnte selbst mit Mitteln, deren Mitwirkung im Pflanzenleben nicht angenommen werden kann, nur bis zur Ameisensäure reduziert werden <sup>1)</sup>.

Die Unwahrscheinlichkeit einer sofortigen Reduktion der Kohlensäure folgt schon daraus, daß weder in der Luft noch im Wasser Reduktionsprodukte der Kohlensäure, sei

---

<sup>1)</sup> Die Reduktion der Kohlensäure (CO<sub>2</sub>) mit Metallen, wie: Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Zink erfolgt nur bei sehr hoher Temperatur, dabei tritt Kohlenoxydbildung und Abscheidung von Kohle ein.

Bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Kohlensäure bei Gegenwart von Alkalicarbonaten und Wasser mit Kaliummetall oder Natriumamalgam erreicht; hiebei wie auch bei der Elektrolyse entsteht aber kein Formaldehyd sondern nur Ameisensäure. [A. Coehn u. Stef. Jahn, Ber. d. Deutsch.-chem. Gesells. (1904) 37. Jg. S. 2836 u. f.] Mit Ferrophosphat soll Kohlensäure nach sechswöchentlicher Einwirkung im Lichte etwas Kohlenoxyd geliefert haben. [E. N. Horsford, Wiener Akad. Berichte (1873) Bd. 67, 2. S. 466.] Nach Versuchen von A. Bach soll Kohlensäure bei Gegenwart von Uranacetat durch die Einwirkung des Lichtes Formaldehyd bilden. H. Euler, welcher diesen Versuch wiederholte, hält aber den Nachweis der Bildung von Formaldehyd für eine Täuschung. [Ber. d. Deutsch.-chem. Gesellsch. 1904, Jgg. 37, S. 3414.]

Durch den Einfluß dunkler elektrischer Entladungen wird nach Berthelot Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxyd gespalten. Losanowitsch und Jovitschitsch wiesen nach, daß hiebei feuchte Kohlensäure Sauerstoff und Ameisensäure liefert. Neuerlich fand Walther Löb, daß durch dunkle elektrische Entladungen aus trockener Kohlensäure Sauerstoff und Ozon neben Kohlenoxyd, aus feuchter Kohlensäure neben Ameisensäure und Sauerstoff auch Kohlenoxyd entstehe. [Ber. d. Deutsch.-chem. Gesellsch. 1904, Jg. 37, S. 3593.] Diese Versuche wurden mit dem Assimilationsprozesse teils durch die Annahme in Beziehung gebracht, daß die in den verschiedenen Luftschichten, ebenso wie an den Oberflächen der Pflanzen vorhandenen Potentialdifferenzen sich durch dunkle elektrische Entladungen ausgleichen, teils durch die Anschauung mit dem Assimilationsprozesse in Parallele gestellt, daß die bei den dunklen elektrischen Entladungen auftretenden Strahlungen ähnlich wirken wie das Sonnenlicht.

es als Formaldehyd oder als spontane Stärkebildung nachgewiesen werden konnten, wiewohl doch in der Natur auch außerhalb der Pflanze die Kohlensäure so mannigfaltigen Einflüssen ausgesetzt ist.

Leichter als Kohlensäure lassen sich aber Carbonsäuren reduzieren, so besonders jene Oxycarbonsäuren, die gemäß ihrer Konstitution Laktone zu bilden im Stande sind. Die Reduktionsfähigkeit der Oxycarbonsäurelaktone bot E. Fischer <sup>1)</sup> die Möglichkeit aus den Glucoheptonsäuren und Glucooctonsäuren die Glucoheptosen und Glucooctose darzustellen.

Die Annahme einer dem Assimilationsprozeß vorangehenden Bildung einer Carbonsäure erklärt also einerseits die Aufnahme der Kohlensäure und bietet andererseits bezüglich der Möglichkeit des Reduktionsvorganges, welcher die Bildung von Kohlehydraten zur Folge hat, nicht mehr, sondern eher weniger Schwierigkeiten.

Bezüglich der Aufnahme von Kohlenensäure könnte übrigens auch die Bildung von Animocarbonsäuren zur Erklärung herangezogen werden. M. Siegfried<sup>2)</sup> erkannte nämlich, daß Aminosäuren und ebenso Peptone die Fähigkeit haben, Kohlensäure unter Bildung von Carbaminsäuren zu binden.

Diese Bindung der Kohlensäure führt aber nicht zur Vergrößerung des Kohlenstoffkernes des sich mit der Kohlensäure verbindenden Komplexes, sondern wird nur durch die Aminogruppe bewirkt; sie erfolgt also in ähnlicher Weise wie die Bildung von carbaminsaurem Ammonium aus Kohlensäure und Ammoniak.

Daß sich die für den Assimilationsprozeß theoretisch erforderliche Reduktion der Kohlensäure nicht unmittelbar an dem Kohlensäuremoleküle selbst vollzieht, entspricht auch der Auffassung vieler Pflanzenphysiologen.

---

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie (1892) Bd. 270, S. 64 u. f.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiolog. Chemie (1905) Bd. 44, S. 85 u. f.

So hob J. Sachs<sup>1)</sup> schon vor vierzig Jahren hervor, es sei möglich und wahrscheinlich, daß der von Sauerstoffabscheidung begleitete Prozeß ein sehr verwickelter ist, aus welchem erst durch zahlreiche chemische Metamorphosen die Bildung der Stärke resultiert. Es wäre sogar nach Sachs nicht unmöglich, daß gewisse nähere Bestandteile des grünen Plasmas selbst sich an dem Vorgang beteiligen, daß z. B. dabei Spaltungen und Substitutionen in den Molekülen des grünen Protoplasmas stattfinden.

Auch in der chemischen Literatur sind ähnliche Andeutungen zu finden, so drückt sich z. B. J. A. af Hällström<sup>2)</sup>, indem er diese Anschauung als Gedankengang seines Lehrers R. Luther zum Ausdruck bringt, in folgender Weise aus: Die eigentümliche „Sensibilatorwirkung“ des Chlorophylls bei der Photolyse der Kohlensäure läßt es nicht unmöglich erscheinen, daß primär eine Addition von Kohlendioxyd zu einem lichtempfindlichen Kohlendioxydderivat erfolgt, welches alsdann durch Licht in unverändertes Chlorophyll, Sauerstoff und Kohlehydrat gespalten wird.

Wenn es nun nach dem Vorhergehenden einigermaßen gerechtfertigt erscheint, als erste Phase des chemischen Vorganges bei dem Assimilationsprozeß die Bindung der Kohlensäure, sei es nach Siegfried unter Bildung von Carbaminosäuren, oder sei es nach der hier dargelegten Auffassung unter rein synthetischem Aufbau von Carbonsäuren, anzunehmen, so wäre es die nächste Aufgabe zu erforschen, ob sich überhaupt Carbonsäuren durch Mittel und unter Umständen, deren Zutreffen in der Pflanze vorausgesetzt werden kann, zu Produkten reduzieren lassen, aus denen, wie aus Formaldehyd, Kohlehydrate entstehen können.

---

<sup>1)</sup> Experimental-Physiologie 1865, S. 327.

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1905. Jg. 38, S. 2288.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte des naturwissenschaftlichen-medizinischen Verein Innsbruck](#)

Jahr/Year: 1907

Band/Volume: [30](#)

Autor(en)/Author(s): Brunner

Artikel/Article: [Chemische Synthesen durch die Aufnahme von Kohlensäure. 37-56](#)