

Chemische und biochemische Erkenntnisse in der frühen Photosyntheseforschung: Die Beiträge von Oscar Loew (1844-1941)

Brigitte Hoppe

Institut für Geschichte der Naturwissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Deutsches Museum, Museumsinsel 1, 8000 München 26

1. Einleitung

Nachdem die Grundvorgänge des Gasstoffwechsels der Pflanzen und einige Produkte der CO_2 -Assimilation nachgewiesen worden waren, begann man seit den sechziger Jahren des 19. Jahrhunderts, die Photosynthese eingehender zu erforschen. Dabei beteiligten sich sowohl Pflanzenphysiologen als auch Chemiker, indem gleichzeitig die biochemischen Vorgänge und die Chemie der beteiligten Substanzen untersucht wurden. Daraus entstand ein bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts erörtertes Netzwerk von chemischen und pflanzenphysiologischen Studien und Hypothesen, von denen sich hauptsächlich die empirisch begründeten Ergebnisse erhielten.

Die Frage nach der wissenschaftsgeschichtlichen Bedeutung der Aussagen der frühen Photosyntheseforschung soll aufgrund der bis jetzt nur bruchstückhaft erwähnten Beiträge von Oscar Loew erörtert werden. Er untersuchte zwischen 1885 und 1890 die damals als Schlüssel zur Deutung der Biosynthesen betrachtete Substanz Formaldehyd chemisch und pflanzenphysiologisch. Aus seinen Aussagen läßt sich Aufschluß über die empirischen Ergebnisse und die Struktur des naturwissenschaftlichen Forschens und Denkens gewinnen. Neben einer wohlbegründeten chemischen Methodik finden sich Ansätze zur Verknüpfung ihrer Ergebnisse mit der Empirie und Theorienbildung in der Biochemie. Da diese aber nicht genügend ausgearbeitet waren und Spekulationen der mechanistischen Naturdeutung zulässig schienen, wurden die Erkenntnisse wohl zunächst in der Pflanzenphysiologie mehrere Jahrzehnte lang anerkannt, dann aber in der Gegenwart durch neue Theorien ersetzt. Dagegen blieben die empirisch ermittelten Erkenntnisse von Loew für die Chemie grundlegend. Ihr Urheber geriet jedoch in der chemischen Literatur in Vergessenheit.

2. Zur Historiographie über Loews Beiträge zur chemischen und physiologischen Erforschung des Formaldehyds

Oscar Loews Beiträge zur chemischen Erforschung des Formaldehyds aufgrund der Entwicklung eines verwertbaren Herstellungsverfahrens wurden in der Chemiegeschichtsschreibung außer in dem Nekrolog von M. Klinkowski 1941 (1) und in der Kurzbiographie von B. Hoppe 1987 (2) nur hinsichtlich eines Ertrags bis jetzt beiläufig angeführt. Nachdem Paul Walden 1941 bei der Besprechung der Anfänge der Zuckerchemie, die gänzlich durch die insgesamt umfangreicheren, aber erst 1887 einsetzenden Arbeiten von Emil Fischer geprägt waren, nebenbei erwähnt hatte, daß Oscar Loew seit 1885 einen Zucker aus Formaldehyd gewonnen hatte, wurde die Darstellung der Rohformose durch Loew erst 1963 angemessen gewürdigt (3). Der zusammen mit dem Phytochemiker Thomas Bokorny (1856-1933) geführte experimentelle Nachweis, daß Formaldehyd zur Ernährung von Pflanzen beitragen kann, erscheint in sämtlichen Darstellungen zur Geschichte der Pflanzenphysiologie von J. Reynolds-Green 1909 (4) und H. Schroeder 1917 (5) über W. Stiles 1925 (6) bis zu M. Florkin 1977 (7). Nun stehen diese Ergebnisse von Loew, die eigentlich nur Teile seiner Arbeiten sind, die gerade auf die Einbeziehung der chemischen Ergebnisse in die Forschungen über Lebenserscheinungen abzielten, getrennt voneinander und von der Gesamtheit seiner Beiträge verstreut in den Darstellungen der verschiedenen Gebiete der Naturwissenschaftsgeschichte. Aufgrund der beiläufigen Erwähnungen in den historischen Übersichtsstudien kann weder in die Bedeutung der Arbeiten von Loew auf diesen Gebieten noch in das eigentliche Feld der wissenschaftlichen Erkenntnisfindung vor 100 Jahren Einblick gewonnen werden.

In der folgenden Darstellung wird daher ein Überblick über die gesamten Arbeiten von Loew über Formaldehyd in Chemie und Physiologie und zusätzlich die Analyse seiner Ermittlungen im Vergleich zu den entsprechenden Untersuchungen von Zeitgenossen erstrebt. Ferner werden über bisherige Darlegungen hinausgehend auch der Inhalt und die Grundlagen seiner Versuche zur Erklärung und Begründung seiner Aussagen erörtert, also das wissenschaftliche Feld, aus dem seine Erkenntnis erwuchs, abgesteckt.

3. Zur Bedeutung der wissenschaftlichen Umgebung von Loew für die Auswahl der Fragestellungen

Beim Einstieg in das Forschungsgebiet hatte sich Oscar Loew 1885 auf ein Feld begeben, das 15 Jahre zuvor schon erschlossen aber brach liegen gelassen worden war, obwohl es für Chemie und Pflanzenphysiologie gleichermaßen von

Bedeutung war; denn Formaldehyd war die grundlegende, hinsichtlich der Struktur damals aber noch nicht allgemein geklärte organische Substanz aus der Reihe der bereits bekannten aliphatischen Aldehyde, und die zur Bildung der Kohlenhydrate führende CO_2 -Assimilation war eines der hauptsächlichsten Probleme der Pflanzenphysiologie. Dieses sollte eigentlich jeden Angehörigen eines "Pflanzenphysiologischen Instituts und Laboratoriums" wie Loew und Thomas Bokorny (8) beschäftigen, die durch den Botaniker C. W. Nägeli an der Universität München in die Ernährungsphysiologie der Pflanzen eingeführt worden waren. Formaldehyd als chemische Substanz und die mögliche Bedeutung in der Pflanzenphysiologie waren durch einen weiteren Münchener Forscher erörtert worden, an dessen Überlegungen Loew unmittelbar anknüpfte: an Adolf von Baeyer. Auch die Ergänzungen von Emil Erlenmeyer von 1877 hat Loew wohl aufgenommen.

4. Zum Stand der Forschung in Chemie und Pflanzenphysiologie um 1885

Wie weit waren die Erkenntnisse über die Grundvorgänge und ihre chemischen Voraussetzungen bei der CO_2 -Assimilation der Pflanzen bis um 1885 gediehen? Die Photosynthese wurde bekanntlich gegen Ausgang des 18. Jahrhunderts entdeckt und durch Nicolas Théodore de Saussure am Anfang des 19. Jahrhunderts quantitativ erforscht. Nachdem Hugo von Mohl und C. W. Nägeli Stärke in Chloroplasten festgestellt hatten, wies Julius Sachs mit seiner Schule die Bildung und Ansammlung von Stärke in Laubblättern seit 1862 nach (9). Aber ungeklärt blieb die Frage: auf welchen Synthesewegen können die Kohlenhydrate von CO_2 ausgehend aufgebaut werden? Da seit den Entdeckungen von Carl Wilhelm Scheele im 18. Jahrhundert die weite Verbreitung organischer Säuren in Pflanzen nachgewiesen worden war (10), vermuteten manche Pflanzenphysiologen im Anschluß an Justus von Liebig diese als Zwischenprodukte. Weil aber, wie O. Loew wiederholt feststellte, "bei der Einwirkung der Sonnenstrahlen auf grüne Blattheile eine starke Anhäufung von Säuren" bei sämtlichen Pflanzen nie beobachtet wurde, und weil viele Säuren in reiner Form oder in größerer Menge auf lebende Gewebe toxisch wirken, bestanden Zweifel an diesen Vermutungen. Eine weitere Hypothese, die zugleich eine Synthese von chemischen und physiologischen Erkenntnissen darstellte, entwickelte Adolf von Baeyer 1870, indem er eine "Dissociation" von CO_2 in CO und O, durch Sonnenlicht und Chlorophyll vermittelt, und eine nachfolgende Reduktion annahm: die Formaldehyd-Hypothese der CO_2 -Assimilation der Pflanzen.

Der Formaldehyd war als eigentümliche Substanz erst in den unmittelbar vorangehenden Jahren 1867, 1869 bis 1870 durch August Wilhelm Hofmann analysiert und in seiner elementaren Zusammensetzung bestimmt worden (11). Mittels formaler Überlegungen erwog Baeyer möglichst einfache Aufbaustufen der Kohlenhydrate:

Die einfache Reduction des Kohlenoxyds ist die zum Aldehyd der Ameisensäure, es braucht nur Wasserstoff aufzunehmen: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{COH}_2$, und dieser Aldehyd kann sich unter dem Einfluss des Zelleninhalts ebenso wie durch Alkalien in Zucker verwandeln.

Letztere Möglichkeit stellte die einzige experimentelle Stütze der Hypothese Baeyers dar, wobei er sich auf die Bildung eines "zuckerartigen" Stoffgemischs durch A. Butlerov 1861 bezog. Formal war die Verbindung etwa von 6 Molekeln Formaldehyd unter Austritt von 5 Molekeln Wasser, durch "Condensation" nach der Definition Baeyers, zu einer Molekel Glucose, welchen Zucker A. v. Baeyer dabei in der Bruttoformel zutreffend darstellte, einfach vorstellbar. Außerdem erwog Baeyer noch weitere Möglichkeiten und Zwischenstufen (12). Offen blieben aber der wirkliche Ablauf und die Mechanismen der Vorgänge im einzelnen: "In welcher Weise der Zelleninhalt condensierend auf den Aldehyd der Ameisensäure einwirkt, lässt sich ... nicht verfolgen, ..." stellte A. v. Baeyer 1870 fest und empfahl, die Erscheinungen in mehreren Richtungen, auch an niederen Organismen wie Schleimpilzen "in verschiedenen Perioden ihres Lebens chemisch zu untersuchen". Während manche der damaligen Autoritäten der Pflanzenphysiologie wie Julius Sachs die chemische Hypothese von Baeyer wie die durch N. Pringsheim eingeführte Annahme einer Substanz "Hypochlorin" als Zwischenstufe ablehnten (13), erörterten weitere Naturforscher wie Johannes Reinke in den achtziger und neunziger Jahren (14), und auch der Chemiker Emil Erlenmeyer 1877, der als Zwischenprodukt statt Formaldehyd Ameisensäure vorschlug (15), Abwandlungen der Vermutungen von Baeyer. In vielen Experimentalstudien zwischen 1870 und 1885 wurden höhermolekulare Kohlenhydrate als Endprodukte der Assimilation (16) und eine vorangehende Synthese von Zuckern nachgewiesen. Aber die möglichen Grundvorgänge, sogar die beteiligten Substanzen selbst waren weder in chemischer noch in chemophysiologischer Hinsicht genügend erforscht worden. Daher war noch keine Entscheidung über eine der Vermutungen gefunden worden.

5. Die experimentellen Arbeiten von Oscar Loew zur Chemie des Formaldehyds

In diesen Kreis offener Fragen drang der Chemiker und

Pflanzenphysiologe Oscar Loew ab 1885 ein. Er versuchte, die vermuteten grundlegenden Erscheinungen der Photosynthese chemisch nachzuvollziehen. Zuerst gelang es ihm, das mehrere umständliche Arbeitsgänge umfassende, nur geringe Ausbeuten erbringende Verfahren der Herstellung des Formaldehyds aus Methanoldampf am Platinkontakt nach A. W. Hofmann (1867) zu verbessern. Loews Verfahren, Methanoldampf im Luftstrom am glühenden Kupferdraht zu Formaldehyd zu dehydrieren, nach dem er noch weitere Aldehyde darstellen konnte, entspricht demjenigen, das in heutigen Lehrbüchern als technisch verwertbar aufgeführt, aber allein A. W. Hofmann zugeschrieben wird (17). Der wesentliche Beitrag von Oscar Loew (18), den mehrere Zeitgenossen sogleich anerkannten (19), wird übergangen. Hierzu sei außerdem erwähnt, daß O. Loew die toxische Wirkung des Formaldehyds auf Bakterien 1886 entdeckte (20) und diesen als Desinfektionsmittel empfahl.

6. Die erste Zuckersynthese aus einfachen Substanzen

Den erhaltenen Formaldehyd unterwarf O. Loew einem "Condensationsvorgang". In Weiterführung der Versuche von A. Butlerov von 1861 ließ Loew auf eine 3,5 bis 4prozentige Formaldehydlösung Kalkmilch (Calciumhydroxyd) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur etwa fünf Tage lang einwirken bis der stechende Geruch des Formaldehyds verschwunden war (21). 1886 gelang es ihm ferner, die Kondensation allein in wässriger Lösung unter geänderten Bedingungen mit Zinn als Katalysator herbeizuführen (22). Nach Entfernung des entstandenen Calciumformiats ließ sich "der Zucker als zähe Masse" ausfällen und reinigen. Die verschiedenen Möglichkeiten und Bedingungen der Ausführung der Kondensation des Formaldehyds sowie die Reaktionskinetik untersuchte Loew zusätzlich 1888-1889 (23). Das erhaltene Produkt wurde durch die damaligen Reagenzien Fehlingsche Lösung und Phenylhydrazin ($C_6H_5-NH-NH_2$), mit welcher Substanz Osazon gebildet wird (durch Emil Fischer 1884 festgestellt und als Reagenz eingeführt), als Zucker identifiziert, dessen chemische Eigenschaften mittels weiterer Reaktionen festgestellt wurden. Insgesamt hielt Loew das Produkt "Rohformose" für der Glucose ähnlich. Er vermutete, daß darin "ein oder mehrere Zucker von der gleichen Formel $C_6H_{12}O_6$ " enthalten seien; denn durch Wasserentzug erhielt er eine Substanz der Formel $C_6H_{10}O_5$, welches "Zersetzungsprodukt" er mit dem durch Butlerov dargestellten "zuckerähnlichen" (nach Loew aber mehr sacharinartigen) "Methylenitan" gleichsetzte (24). Sicherlich gelang es O. Loew, erstmalig eine Synthese von eindeutig als solche identifizierten Zuckern auszuführen, wenn er auch aus dem erhaltenen Gemenge noch nicht einzelne bestimmbare Substanzen abtrennen konnte. Er erhielt

1887 als neuen Beweis "für die Zuckernatur" seiner "Rohformose" bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure Furfural (Furyl-(2)-aldehyd, damals "Furfurol" genannt) (25). Genauere Folgerungen zog Loew nicht aus dem Gelingen dieser Reaktion. Man kann heute jedoch daraus schließen, daß in dem durch Loew hergestellten Zuckergemenge auch ein hoher Anteil an einer Pentose, wie sie inzwischen als ein Bestandteil der Formose (Ribulose) erkannt wurde, enthalten war, welche die Furfuralreaktion ergab. O. Loew mußte 1887 bis 1889 und noch danach seine experimentellen Ergebnisse und die Deutung des Produkts als Zucker wiederholt verteidigen, da diese bis dahin einzige Synthese eines Zuckers, der nicht kristallin gewonnen wurde, wohl ungewohnt war.

Als ich zum ersten Male im Herbste 1885 Formaldehyd mit Kalkwasser erwärmte und gewahrte das plötzliche Eintreten der Gelbfärbung, Abscheiden eines gelben Niederschlages und gleichzeitiges Auftreten von Caramelgeruch, schloss ich *sofort*, dass diese Phänomene nicht auf einen *Condensationsvorgang* deuten, sondern auf die *Wiederersetzung* eines unmittelbar vorher gebildeten farblosen Körpers von Zuckernatur. Warum haben denn weder *Butlerow* noch *Wurtz*, noch *Kopp* und *Michael*, noch *B. Tollens* diesen Schluss gezogen ...? ... Als ich dann schliesslich Erfolg hatte, konnte ich mich von der auffallend leichten Zersetzlichkeit des Zuckers überzeugen ... Nachdem ich die wichtigsten Charaktere der Zuckerarten an meinem Condensationsproducte aufgefunden hatte, bestritt man mir auf untergeordnete Merkmale hin die Zuckernatur desselben, und jetzt, nachdem man die Richtigkeit meiner Folgerungen zugeben muss, wird mir bestritten, dass ich den Zucker entdeckt habe.

Die Gegenstimmen verstummten aber, als Emil Fischer seit 1887 Loews Ergebnisse bestätigte und seine eigenen Arbeiten mit vielen Zuckersynthesen zu veröffentlichen begann. Emil Fischer vermochte 1889 aus der Rohformose über die Bildung von "Acrosazon" DL-Fructose und DL-Sorbose abzutrennen. Damit bestätigte sich Loews Vermutung des Gehalts an Hexosen. Loew selbst machte 1888-89 weitere Versuche über die Vorgänge der Kondensation und über die Substanzen der "Rohformose". Er konnte mehrere Zuckerarten hinsichtlich der Löslichkeit voneinander unterscheiden und die Fraktion mit einem synthetischen gärungsfähigen Zucker konzentrieren. Diesen nannte er 1889 "Methose". Ferner wies er das aus dieser "Methose" bei Hefegärung gebildete Ethanol nach(26), womit wiederum ein Beweis für das Vorliegen eines Zuckers als gärungsfähiger Substanz gewonnen worden war. Bei weiteren Experimenten konnte Loew bis 1893 ferner einen Zuk-

ker in der Rohformose feststellen, der zur Milchsäuregärung fähig war. Ferner wies er zutreffend nach, daß "die Formose, ganz wie die Fruktose und Sorbose ... als eine Ketose aufgefasst werden" muß. Durch zusätzliche Umsetzungen ließ sich das Gelingen der Zuckersynthese untermauern (27).

7. *Kann Formaldehyd ein Zwischenprodukt bei der Photosynthese der Pflanzen sein?*

In Weiterführung der von Baeyer 1870 aufgestellten Formaldehyd-Hypothese für die Photosynthese der Pflanzen deutete Oscar Loew seine empirischen Ergebnisse 1886 als "wenn auch noch nicht einen vollgültigen Beweis, so doch offenbar eine wesentliche Stütze" derselben (28), indem er annahm, daß "logischerweise" Formaldehyd, aus dem er 1885 einen "wahren Zucker" chemisch gewonnen hatte, das wichtigste Zwischenprodukt sein müsse (29). Er erkannte, daß nur physiologische Versuche mit Pflanzen beweiskräftig sein könnten. Aber ein direkter Nachweis des grundlegenden Assimilationsprodukts, entweder durch experimentelle Isolierung in größerer Menge oder durch histologische Beobachtung war, wenn es Formaldehyd war, schon wegen dessen toxischer Wirkung auf Protoplasma, nicht möglich. Außerdem entsprach es mehr einem physiologischen Vorgang, wenn dieser nicht auf der Stufe eines reaktionsfähigen, fortlaufend gebildeten Stoffes unterbrochen würde, sondern in Richtung auf sein Ziel, nämlich eben eine isolierbare Substanz wie ein Zucker, weiterginge. Dagegen wurden nach Vorversuchen Experimente zu einem indirekten Beweis durch "Verfütterung" von Formaldehyd an Grünalgen im Februar 1886 angekündigt (30).

Zunächst stellte Loew nochmals die möglichen physiologischen Bedeutungen des Formaldehyds heraus, indem er seine Folgerungen hauptsächlich aus Analogieschlüssen zog, die sich auf empirische Ergebnisse und Überlegungen über theoretisch mögliche chemische Umsetzungen stützten. Schon in den ersten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet vom Januar und Februar 1886 erschien Loew ein einfach strukturiertes Assimilationsprodukt wie Formaldehyd eine mögliche Ausgangssubstanz für viele weitere wichtige Biosynthesen sein zu können, in welchen Vermutungen ihm mehrere Chemiker bis in die ersten Jahrzehnte des 20. Jahrhunderts hinein folgten (31): außer den Kohlenhydraten sollten daraus vor allem Eiweißsubstanzen unter verschiedenen Bedingungen aufgebaut werden - auch in der Chemosynthese bei niederen Pilzen (32). Die Biosynthesen der Proteine zu ergründen, erschien damals als ein Hauptproblem, da die Proteine als die Grundsubstanzen des Protoplasmas, die sämtliche notwendigen Lebensvorgänge ver-

mitteln sollten, angesehen wurden. Doch trotz vieler Erörterungen waren die Biosynthesewege noch unbekannt.

Die mittelbare experimentelle Bestätigung für die pflanzenphysiologische Bedeutung des Formaldehyds versuchte Oscar Loew 1886-1887 zusammen mit Thomas Bokorny, der damals ebenfalls Mitarbeiter am Pflanzenphysiologischen Institut der Universität München war, zu erbringen. Ihre Versuchspflanzen waren grüne Jochalgen (Zygnemaceae). Diese ließen sie nach Entstärkung unter Ausschluß von CO₂ in Nährlösungen mit anorganischen Salzen wie Natriumnitrat, mit Organika wie Asparaginsäure, Äthylurethan und Harnstoff vegetieren und stellten dabei unterschiedliche Reaktionsmöglichkeiten fest; neben schädlicher Wirkung zeigte sich ein Fehlen der Stärkebildung, sogar aus Zuckerlösung, aber auch eine Stärkebildung. Solche war jedoch mit Formaldehydlösung, die stets schädlich wirkte, und mit einer Verbindung, die mit verdünnter Mineralsäure Formaldehyd abspaltet, nämlich mit Methylacetal (genannt "Methylal" $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{<OCH}_3 \\ \text{>OCH}_3 \end{matrix}$) zunächst nicht zu erzielen (33). Erst weitere Experimente im November und Dezember 1887 von Bokorny führten unter bestimmten Bedingungen zum Erfolg. Während im Dunkeln keine Assimilation stattfand, ergab sich im Licht in Gegenwart von geringen Mengen Luft eine vermehrte Stärkebildung aus Methylacetal, außerdem eine solche aus Methanol, Äthylenglykol und Glycerin (34). Da sich aus Methylacetal sowohl Formaldehyd als auch Methanol abspalten, erläuterte Bokorny seine Folgerungen folgendermaßen (35):

Durch die Thatsache der Stärkebildung aus Methylal gewinnt die BAEYER'sche Hypothese von der Umwandlung der Kohlensäure in Formaldehyd und dieses [sic!] in Kohlehydrat (durch Condensation von Formaldehyd) an Wahrscheinlichkeit; denn Methylal ist eine leicht Formaldehyd abspaltende Substanz und mit demselben gelingt die Stärkebildung sehr gut. ...

Man darf aus dieser Thatsache [der Stärkebildung aus Methanol] nicht schliessen, dass der gleichzeitig aus Methylal sich abspaltende Formaldehyd *nicht* zur Stärkebildung verwendet werde, sondern ausschliesslich der Methylalkohol des Methylals. Denn wenn das der Fall wäre, würde Formaldehyd sich in einer schädlichen Menge binnen Kurzem ansammeln und müssten die Spirogyren bald absterben. Das tritt aber nicht ein; vielmehr leben Spirogyren sogar in 1 pCt. Methylal-lösung *mehrere Tage* ungestört fort, während die Stärkebildung fortschreitet.

Obwohl die Experimente, bei denen neben Formaldehyd mehrere Substanzen im Gemenge der reagierenden Stoffe zur Stärkebildung beitragen konnten, nicht mit äußerster Genauigkeit die entscheidende Bedeutung des Formaldehyds für die Assimilation bewiesen und auch durch weitere Versuche von Johannes Reinke, 1881, 1882, 1899, etc.; und andern nicht eindeutig bestätigt werden konnten, ließen viele frühere Pflanzenphysiologen ihre Ergebnisse gelten und hielten einen Syntheseweg über Formaldehyd für die wahrscheinlichste Annahme. Die Ergebnisse blieben ebenso wie die Formaldehyd-Hypothese der Photosynthese bis ins 20. Jahrhundert hinein anerkannt, obwohl etwa J. Reinke 1899 auf die Unsicherheit einer experimentellen Bestätigung hinwies (36). Sowohl die physiologischen als auch die chemischen Experimente waren durch Oscar Loew und die übrigen Naturforscher mit der nach damaliger Gepflogenheit größtmöglichen Sorgfalt ausgeführt worden, wobei sämtliche erkannten Möglichkeiten der Abwandlung der Anordnung und der Versuchsbedingungen unter Wahrung konstanter Faktoren und unter Vermeidung von störenden Einflüssen ausgearbeitet wurden. Während die Ergebnisse der chemischen Experimente auch in das Lehrgebäude eingingen, konnte in pflanzenphysiologischer Hinsicht nur ein Teil der früheren Annahmen bestätigt werden, nämlich der Verlauf der Biosynthesen von den niedermolekularen zu den höhermolekularen Kohlenhydraten. Auf diesem Gebiet vereinfachten die damaligen Vorstellungen von biochemischen Veränderungen und der Zustand der Methodik zu ihrer Erforschung die Prozesse und die Anzahl und Struktur der beteiligten Substanzen viel zu sehr, als daß annehmbare Einsichten erlangt werden konnten. Für solche fehlte um 1890-1900 auch noch die notwendige Stütze der Theorie der organischen Chemie. Das läßt sich deutlich an den durch Oscar Loew wiederholt dargelegten Erläuterungen zu den biochemischen Vorgängen im molekularen Bereich ablesen.

8. Hypothesen über physikochemische Reaktionsweisen

Für den Ablauf der Umsetzung des Methanols zu Formaldehyd war der Zusatz des Kupfers, das selbst unverändert aus der Reaktion hervorging, unerlässlich. Dessen Wirkung, die Loew mit der Entwicklung von naszierendem Wasserstoff aus Formaldehyd mit konzentriertem Natriumhydroxyd und Kupferoxyd sowie mit der Kondensation von Formaldehyd mittels Zinn und ähnlichen Reaktionen, die durch Vermittlung von Platin ablaufen, verglich, kennzeichneten nicht erst H. und A. Euler 1906, sondern schon Loew zutreffend als Katalyse (37). Er erkannte insbesondere in seinem vereinfachten Herstellungsverfahren, bei dem der Zucker aus verdünnter wässriger Formaldehydlösung durch Kochen

am Rückflußkühler während 12-15 Stunden mit granuliertem Zinn gewonnen wurde, 1886 eine Katalyse (38):

Was nun die Condensation durch den Contact mit Zinn betrifft, so liegt hier eine *katalytische* Wirkung vor. Die Menge des Zinns muss zum Gelingen eine bedeutende sein, was für die Flächenwirkung des Metalles spricht. Kupfer kann das Zinn *nicht* ersetzen, ebensowenig Quecksilber.

Die bei der Formaldehyd- Kondensation zusätzlich auftretende Autokatalyse wurde erst seit 1927 erkannt (39).

Oscar Loew versuchte den Prozess einer Katalyse näher zu erläutern. Dabei benützte er ein mechanisches Erklärungsmodell, das er in gleicher Weise auf die biochemischen Prozesse bei der Photosynthese in lebenden Zellen anwandte. Die Erklärung entsprach der damaligen physikalischen "kinetischen" Materiethorie, nach der Atomen, Atomgruppen und Molekülen auch in Verbindungen Bewegungs- und Schwingungszustände zugeschrieben wurden, und die auch der Botaniker Johannes Reinke 1880 zur Erklärung der Vorgänge der Photosynthese mit heranzog (40). Loews Interpretation war außerdem von einer Hypothese abgeleitet, die Carl Wilhelm Nägeli wenige Jahre zuvor 1879 in seiner molekularphysikalischen Theorie der Gärung entwickelt hatte (41). Nach dieser Vorstellung konnten sich im anorganischen wie im organischen Bereich – mit dieser einheitlichen Deutung lehnte sich O. Loew an Carl Ludwig an (42) – Atome, Atomgruppen in Molekülen, Molekeln, Biomoleküle, Protoplasma und einzelne Bestandteile dieser höher organisierten Komplexe in "Schwingungszuständen" befinden (43), bei deren Änderungen eigentümliche Wirkungen auftraten. Bei der Katalyse mittels Kupferoxid sollte "zuerst metallisches Kupfer in äusserst feiner Vertheilung gebildet" werden und dieses dann "durch einen spezifischen Schwingungszustand" wirken (44). Wenn biochemische Prozesse im lebenden Protoplasma abliefen, bedeutete das, daß "die Atombewegungen in den activen Eiweissmolekülen beschleunigt werden" (45). Derartige Atom- oder Molekülbewegungen sollten in lebenden Zellen auch die Kondensation des Formaldehyds zu Zuckern bewirken (46), wobei hauptsächlich Eiweiß, nach Loew "ein äusserst labiler Körper", der durch "die labil gelagerten Atome" zur "chemischen Bewegung" besonders fähig sein sollte (47), wirksam zu sein schien. Damals betrachtete man nämlich die Proteine überhaupt als die wesentlichsten Bestandteile des Protoplasmas (48). Die biochemischen Vorgänge bei der angenommenen Kondensation von Formaldehyd zu Zucker in Protoplasten grüner Pflanzen erläuterte Oscar Loew 1889 folgendermaßen (49):

Ich stelle mir vor, dass der Formaldehyd im Momente seiner Bildung mit den Hydroxylgruppen des activen Eiweisses des Protoplasmas des Chlorophyllkornes reagirt und durch irgend eine Vorrichtung verhindert wird, mit den Amidogruppen desselben zu reagiren. Sind 6 Moleküle Formaldehyd dann mit 6 einander nahestehenden Hydroxylgruppen in Reaction getreten, so erfolgt durch Stösse aus dem lebenden Protoplasma des Chlorophyllkornes die Condensation, ...

Einige empirische Ergebnisse in mehreren Gebieten der Naturforschung und die allgemeine, damals in Physik und Chemie weithin anerkannte Materietheorie stützten sich gegenseitig und ließen eine mehr oder minder einheitliche naturwissenschaftliche Deutung der verschiedenen Erscheinungen der unbelebten und der belebten Natur zu. Die in sich verhältnismäßig schlüssigen, ziemlich einfache chemische Vorgänge annehmenden Erklärungen trugen mit dazu bei, daß die Formaldehyd-Hypothese der Photosynthese noch bis um 1940 erörtert wurde.

Die vom Ausgang des 19. Jahrhunderts stammenden Annahmen genügten aber eigentlich nur der damals verbreiteten mechanistischen Naturdeutung. Sie vermochten nicht, biochemische Reaktionen in lebenden Organismen angemessen zu erhellen. Auch diese Interpretationen zeigen, daß man weit davon entfernt war, die komplexe Mannigfaltigkeit der lebenden Strukturen zu verstehen. An ihnen wurden erst einzelne Stücke ihrer chemischen Fähigkeiten wahrgenommen. Dazu steuerte einige Beiträge, die wenigstens nach einwandfreier chemischer Methodik ausgearbeitet worden waren, Oscar Loew bei.

- (1) Maximilian Klinkowski, "Oscar Loew 1844-1941," *BDChG* 74 (1941) Abt. A, 115-136.
- (2) Brigitte Hoppe, "Loew, Oscar, Chemiker, Pflanzen- und Ernährungsphysiologe," *Neue Deutsche Biographie* 15 (1987), 72-74.
- (3) Paul Walden, *Geschichte der organischen Chemie seit 1880* (Berlin 1941), S. 497-500; Roland Mayer, Klaus Runge und Henry Drechsel, "Zur Umwandlung von Formaldehyd in Kohlenhydrate und der gegenwärtige Stand

- der Arbeiten," *z. Chem.* 3 (1963), 134-142, 134: "Umfassend und energisch widmete sich dann O. Loew [13] dem Problem, der das aus verdünnter Formaldehydlösung und überschüssiger Kalkmilch erhaltene Zuckergemisch *Formose* nannte, ... Loew stellte fest, daß eine große Anzahl von Alkalien, Oxyden und Metallen die Formosebildung bewirken, machte Beobachtungen über Beschleuniger und Verzögerer der Reaktion und postulierte bereits einen intermediären Zwischenkomplex aus Base und Aldehyd sowie einen schrittweisen Aufbau der Hexosen." Die weiteren Ergebnisse von Loew, dem zusätzlich ein Zuckernachweis auf Pentosen gelang, und der den Reaktionsvorgang als Katalyse deutete, wurden auch in diesem Forschungsbericht erst späteren Forschern zugeschrieben. - Die in dem genannten Bericht enthaltene Würdigung der Beiträge von Loew zur Formose-Herstellung übernahm Hans Beyer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 18. Aufl. überarbeitet von Wolfgang Walter (Stuttgart 1976/1978), S. 367.
- (4) J. Reynolds-Green, *A History of Botany 1860-1900* (Oxford 1909, repr. New York 1967), S. 308.
 - (5) Heinrich Schroeder, *Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäure-Assimilation und ihre Grundlagen* (Jena 1917), S. 12, 66-69, 95, 105-109.
 - (6) Walter Stiles, *Photosynthesis: The Assimilation of Carbon by Green Plants* (London, etc. 1925), S. 198.
 - (7) Marcel Florin, *A History of Biochemistry: Part IV. Early Studies on Biosynthesis*, *Comprehensive Biochemistry*, 32 (Amsterdam, etc. 1977), S. 150.
 - (8) Biographische Angaben über "Thomas Bokorny" enthält: J. C. Poggendorffs *Biographisch-Literarisches Handwörterbuch* 4, Abth. 1 (1904), 151; ebd. 6, Tl. 1 (1936), 269.
 - (9) Karl Mägdefrau, *Geschichte der Botanik: Leben und Leistung großer Forscher* (Stuttgart 1973), S. 84-92, 206-208; Julius Sachs, *Lehrbuch der Botanik*, 4. Aufl., Leipzig 1874, S. 674-689; Ders., *Vorlesungen über Pflanzen-Physiologie*, Leipzig 1882, S. 370-389; Julius Sachs und die Pflanzenphysiologie heute: *Festschrift zum 150. Geburtstag des Würzburger Botanikers und Pflanzenphysiologen*, hrsg. von H. Gimmler (Würzburg 1984), S. 119-124.
 - (10) Otto Zekert, *Carl Wilhelm Scheele: Apotheker, Chemiker, Entdecker, Große Naturforscher*, 27 (Stutt-

- gart 1963), S. 100-106.
- (11) August Wilhelm Hofmann, "Über Methylaldehyd" [d. i. Formaldehyd], *Monatsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (1867), 665-669; (1869), 362-372; (1870), 525-530.
 - (12) Adolf Baeyer, "Ueber die Wasserentziehung und ihre Bedeutung für das Pflanzenleben und die Gährung", *BDChG* 3 (1870), 63-75, 64 und 68 wörtliche Zitate.
 - (13) Sachs, *Vorlesungen über Pflanzen-Physiologie*, S. 383: "Wäre also auch, was ja nicht der Fall ist, der Formaldehyd oder das pflanzliche Myelin, ich meine PRINGSHEIM's Hypochlorin, wirklich ein früheres Assimilationsprodukt, aus welchem sich die Stärke im Chlorophyll entwickelt, so wäre dadurch doch an meinen seit 1862 gemachten Angaben nicht das Geringste zu ändern."
 - (14) Johannes Reinke, "Ueber aldehydartige Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen," *BDChG* 14 (1881), 2144-2150; Ders., "Theoretisches zum Assimilationsproblem," *Botan. Zeitung* 40 (1882), Sp. 289-297, 305-314.
 - (15) Über Emil Erlenmeyers Hypothese vgl. Schroeder, *Hypothesen über die chemischen Vorgänge*, S. 7f.
 - (16) Arthur Meyer, "Ueber die Assimilationsproducte der Laubblätter angiospermer Pflanzen," *Botan. Zeitung* 43 (1885), Sp. 417-423, 433-440, 449-457, 465-472, 481-491, 497-507.
 - (17) Beyer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. 183.
 - (18) Oscar Loew, *Ueber Formaldehyd und dessen Condensation: Habilitationsschrift* (der Universität München) (Leipzig 1886), S. 5-7; Unter demselben Titel wurde der gleichlautende Text publiziert in: *Journal für prakt. Chemie*, N. F. 33 (1886), 321-351.
 - (19) Oscar Loew, "Einige Bemerkungen über Formose," *BDChG* 20 (1887), 141-144, vgl. bes. S. 144.
 - (20) Loew, *Ueber Formaldehyd*, S. 32.
 - (21) Loew, *Ueber Formaldehyd*, S. 8-11; dass. in *Journ. prakt. Chemie*, N. F. 33, S. 326-329.
 - (22) Oscar Loew, "Weiteres über die Condensation des Formaldehyds," *Journ. prakt. Chemie*, N. F. 34 (1886), 51-55.

- (23) Oscar Loew, "Ueber die Condensation des Formaldehyds unter verschiedenen Bedingungen," *BDChG* 21 (1888), 270-275; Ders., "Ueber Bildung von Zuckerarten aus Formaldehyd," *BDChG* 22 (1889), 470-478.
- (24) Loew, *Ueber Formaldehyd*, S. 11-17; Ders., "Zur Klarstellung der Beziehungen zwischen Formose und Methylenitan," *Journal prakt. Chemie*, N. F. 37 (1888), 203-206; Ders., "Nachträgliche Bemerkungen über Formose," *BDChG* 22 (1889), 478-482; zur Osazonbildung vgl. Beyer, *Lehrbuch*, S. 364 f.
- (25) Oscar Loew, "Ein neuer Beweis für die Zuckernatur der Formose," *BDChG* 20 (1887), 3039-3043.
- (26) Loew, *BDChG* 22 (1889), S. 481.
- (27) Loew, *BDChG* 22 (1889), S. 475-478; Ders., "Ueber die Formose," *Zymotechnisches Centralblatt*, hrsg. von Ernst Wein, 2 (1893), 3.
- (28) Oscar Loew, "Ueber die Formose in pflanzenchemischer Hinsicht," *Botanische Zeitung* 45 (1887), Sp. 813f.
- (29) Loew, *Ueber Formaldehyd*, S. 28; Ders., "Ueber Assimilation," *Botanisches Centralblatt* 25 (=Jg. 7) (1886), 385: Bericht vom 13. Januar 1886.
- (30) Loew, *Ueber Formaldehyd*, S. 27-29.
- (31) Schroeder, *Hypothesen über die chemischen Vorgänge*, S. 55f.
- (32) Loew, *Ueber Formaldehyd*, S. 29-32; Ders., "Physiologische Notizen über Formaldehyd," *Sitzungsberichte Ges. Morphol. Physiol. München* 4 (1888), 39-41; Ders., "Ernährung von Pflanzenzellen mit Formaldehyd," *Botanisches Centralblatt* 44 (=Jg. 11) (1890), 315-319.
- (33) Oscar Loew und Thomas Bokorny, "Chemisch-physiologische Studien über Algen," *Journal prakt. Chemie*, N. F. 36 (1887), 272-291.
- (34) Thomas Bokorny, "Ueber Stärkebildung aus verschiedenen Stoffen," *Berichte dt. bot. Ges.* 6 (1888), 116-120; Ders., *Studien und Experimente über den Vorgang der Assimilation*, *Philos. Habilitationsschrift* (Erlangen 1888).
- (35) Bokorny, *Berichte dt. bot. Ges.* 6 (1888), S. 118f.
- (36) Johannes Reinke und E. Braummüller, "Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes auf den Gehalt grüner Blätter an Aldehyd," *Berichte dt. bot. Ges.* 17 (1899), 7-12.

- (37) Oscar Loew, "Ueber einige katalytische Wirkungen," *BDChG* 20 (1887), 144f.
- (38) Oscar Loew, "Weiteres über die Condensation des Formaldehyds," *Journal prakt. Chemie*, N. F. 34 (1886), 51-55, 54f. Zitat und hierzu Anm. 2; als weitere "wahre" katalytische Prozesse werden zutreffend genannt: "die Bildung von Aldol durch Zink, die Bildung von Aether aus Alkohol durch HgJ_2 bei 240° , die Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff durch fein vertheiltes Rhodium u. a. m."
- (39) Mayer, Runge und Drechsel, *Z. Chem.* 3, S. 134f.
- (40) Vgl. Ferdinand Rosenberger, *Die Geschichte der Physik* (Braunschweig 1890, repr. Hildesheim 1965), Bd. 3, S. 532-536, 542-546, 592-613; A. G. M. van Melsen, *Atom, gestern und heute: Die Geschichte des Atombegriffs von der Antike bis zur Gegenwart*, dt. Ausgabe von H. Dolch, *Orbis academicus*, II/10 (Freiburg i. Br., München 1957), S. 207-213. - Johannes Reinke, *Lehrbuch der Allgemeinen Botanik mit Einschluss der Pflanzenphysiologie* (Berlin 1880), S. 470: "Während die eigentliche Arbeit der Assimilation, welche in Ueberwindung der Affinität des Sauerstoffs besteht, durch das Licht verrichtet wird, so ist doch auch der Schwingungszustand der Protoplasma- und Kohlendäuremolecüle, d. h. die Temperatur, nicht ohne Einfluss auf diesen Process, indem bei sehr niedriger Temperatur der Medien meistens keine Assimilation beobachtet wird."
- (41) Carl Wilhelm von Nägeli, *Theorie der Gärung: Ein Beitrag zur Molekularphysiologie* (München 1879), S. 26-30.
- (42) Loew, *Journal prakt. Chemie*, N. F. 34, 1886, S. 55: "... der grosse Physiologe C. Ludwig hatte vollkommen Recht, wenn er einmal aussprach: "Es kann leicht dahin kommen, dass ein grosser Theil der physiologischen Chemie ein Theil der katalytischen würde." - Die Vermutungen wurden anschließend durch "die Entdeckungen von Biokatalysatoren" bestätigt und verdeutlicht; vgl. Alwin Mittasch, *Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen* (Berlin 1935).
- (43) Loew, *Ueber Formaldehyd*, S. 33.
- (44) Loew, *BDChG* 20, S. 145.
- (45) Loew, *Ueber Formaldehyd*, S. 32.

- (46) Loew, *Journal prakt. Chemie*, N. F. 34, S. 55: "Offenbar hat dieser [katalytische] Process die meiste Aehnlichkeit mit solchen, die in Pflanzen vor sich gehen; auch hier handelt es sich sehr oft lediglich um Uebertragung von Bewegungszuständen (aus dem lebenden Protoplasma) auf das zu Synthesen oder Spaltungen bestimmte Material ..."
- (47) Oscar Loew, "Chemische Bewegung," *Biol. Centralblatt* 9 (1889-1890), 489-498: hierin wurden Vorgänge der Katalyse und die Kondensation von Aldehyden als "chemische Prozesse, welche durch *chemische Schwingungen* labiler organischer Verbindungen herbeigeführt werden" gedeutet.
- (48) Robert Olby, "The Macromolecular Concept and the Origin of Molecular Biology," *Journ. chem. Education* 47 (1970), 168-174.
- (49) Oscar Loew, "Ueber die Rolle des Formaldehyds bei der Assimilation der Pflanzen," *BDChG* 22 (1889), 482-484, 484 Zitat.