

Mitteilungen.

119. Wilhelm Traube: Die Autoxydation aliphatischer Amino- und Polyhydroxylverbindungen.

(1. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 28. Februar 1910.)

Von Schönbein¹⁾ wurde vor längerer Zeit die bemerkenswerte Tatsache aufgefunden, daß bei der Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit und Luft auf metallisches Kupfer gleichzeitig mit der Auflösung des Metalls eine Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure erfolgt.

Diese Beobachtung Schönbeins wurde später von O. Loew²⁾ durch die Feststellung wesentlich erweitert, daß auch eine fertige Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak Sauerstoff aus der Luft aufnimmt unter Nitritbildung durch Ammoniak-Oxydation.

Die Aufnahme des Luftsauerstoffs durch die Kupferlösung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, erheblich rascher, wie O. Loew feststellte, bei gelinder Erwärmung.

Wie ich³⁾ vor einiger Zeit berichtete, wird die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption auch durch Anwesenheit freien fixen Alkalis gesteigert, desgleichen⁴⁾, wenn der Kupferoxyd-ammoniak-flüssigkeit statt des Luftsauerstoffs elektrolytisch sich entwickelnder Sauerstoff zugeführt wird.

In Gemeinschaft mit A. Schönewald⁵⁾ habe ich sodann gefunden, daß ebenso wie Ammoniak auch die wäßrigen Lösungen primärer Amine und Aminosäuren bei Gegenwart von Sauerstoff metallisches Kupfer aufzulösen vermögen, indem während dieses Lösungsprozesses die Aminverbindungen zu Aldehyden sich oxydieren.

Wie in Ammoniakflüssigkeit und in Lösungen primärer Amino-körper löst sich nun Kupferhydroxyd auch in den Lösungen fixer Alkalien, sofern sie Polyhydroxylverbindungen enthalten, und es lag daher nahe, zu versuchen, ob auch metallisches Kupfer

¹⁾ Schönbein, Berichte d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1856, S. 580.

²⁾ O. Loew, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 18, 298 [1878].

³⁾ Diese Berichte 38, 830 [1905].

⁴⁾ W. Traube und A. Biltz, diese Berichte 37, 3130 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 39, 178 [1906].

von derartigen Lösungen bei Zutritt von Sauerstoff aufgelöst werden würde.

Wie diesbezügliche Versuche zeigten, findet in der Tat eine mehr oder minder rasche Auflösung von Kupfermetall statt, wenn man es bei Gegenwart kali- oder natronhaltiger Lösungen von Glycerin, Mannit oder Glykol dem molekularen Sauerstoff aussetzt, indem zur selben Zeit eine weitgehende Oxydation der genannten, gegen Luftsauerstoff und Alkalien sonst bekanntlich indifferenten Hydroxylverbindungen erfolgt, die in allen bisher untersuchten Fällen zur Ameisensäure führt.

1. In einer mit einem Sauerstoff-Gasometer verbundenen, sonst geschlossenen Flasche wurden 12 g Glycerin, gelöst in 200 cem 10-proz. Natronlauge, mit ca. 80 g Kupferspänen 38 Stunden lang geschüttelt, nachdem vorher die über der Flüssigkeit stehende Luft durch Sauerstoff verdrängt worden war. Der während des Versuchs absorbierte Sauerstoff ergänzte sich durch Nachströmen aus dem Gasometer von selbst; auch wurde einige Male während des Versuchs ein kräftiger Sauerstoffstrom durch das Schüttelgefäß geschickt, um die in dem letzteren allmählich sich ansammelnden, dem käuflichen Sauerstoff beigemengten, fremden Gase zu entfernen.

Nach Verlauf der angegebenen Zeit waren annähernd 3 l feuchter Sauerstoff, entsprechend etwa 4 g Sauerstoff, von der Flüssigkeit absorbiert worden. Die entstandene blaugrüne Lösung wurde von dem unangegriffenen Kupfer abgossen, letzteres mit Wasser abgespült, dann die dem angewandten Kali genau entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure zugegeben und in die Flüssigkeit, in der nunmehr ein Niederschlag entstanden war, Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Das Filtrat vom ausfallenden Schwefelkupfer wurde destilliert und das stark saure Destillat in reiner Natronlauge aufgefangen. Als keine sauren Dämpfe mehr übergingen, wurde die Destillation unterbrochen und die vorgelegte alkalische Flüssigkeit nach dem Übersättigen mit Schwefelsäure abermals destilliert. Dieses zweite Destillat wurde mit reinem, überschüssigem Calciumcarbonat behandelt, der nicht in Lösung gegangene Teil des letzteren abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Hierbei schieden sich 2.5 g eines Calciumsalzes aus, welches sich durch seine Eigenschaften und die Analyse als Calciumformiat erwies.

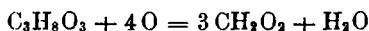
0.2162 g des Salzes ergaben 0.0925 g CaO; daraus berechnet sich ein Calciumgehalt des Salzes von 30.57 %, während der theoretische Wert für Calciumformiat 30.74 % ist.

Das, wie oben angegeben, durch Schwefelwasserstoff ausgefällte Schwefelkupfer wurde in Salpetersäure gelöst und in der Lösung das Kupfer quantitativ bestimmt. Die Menge desselben, d. h. also auch die Menge des bei dem Versuch in Lösung gegangenen Metalles betrug 5.6 g.

Um 5.6 g Kupfer in Oxyd überzuführen, sind etwa 1.4 g Sauerstoff erforderlich; von den während des Versuchs verbrauchten ca. 4 g

Sauerstoff sind also ca. $4 - 1.4 = \text{ca. } 2.6 \text{ g}$ zur Oxylation des Glycerins bezw. Bildung von Ameisensäure verbraucht worden.

Wenn diese Oxydation ausschließlich unter Bildung von Ameisensäure, etwa nach der Gleichung:



verlaufen wäre, so hätten bei Verbrauch von ca. 2.6 g Sauerstoff erheblich mehr als 1.7 g Ameisensäure entstehen müssen, welche letztere Menge, entsprechend der zur Wägung gebrachten Menge von 2.5 g Calciumformiat, in dem Versuch tatsächlich entstanden war. Jedenfalls treten, wie hieraus zu schließen ist, außer Ameisensäure noch andere Oxydationsprodukte auf, deren Natur noch festgestellt werden soll.

Daß die Oxydation des Glycerins unter den angegebenen Bedingungen indessen auch nicht partiell bis zur Kohlensäure gegangen war, ergibt sich aus Folgendem:

2. In einem dem eben beschriebenen sonst gleichenden Versuch wurde aus der verwendeten Kalilauge durch längeres Behandeln mit Bariumhydrat das Carbonat völlig entfernt und der zur Absorption gelangende Sauerstoff ebenfalls von Kohlendioxyd befreit. Als nach Beendigung der Sauerstoff-Absorption die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen wurde, entstand in vorgelegtem Barytwasser keine nennenswerte Trübung, ein Beweis, daß Kohlensäure nicht gebildet worden war.

3. Schneller als im obigen Versuch verlief die Sauerstoff-Absorption, wenn das Kupfer statt in Gestalt von Drehspänen als Kupferwolle zur Verwendung kam.

Als 12 g Glycerin, in 200 ccm 10-prozentiger Kalilauge gelöst, mit etwa 50 g Kupferwolle und mit Sauerstoff geschüttelt wurden, gelangten bereits in 16 Stunden etwa 4.5 l Gas zur Absorption. Dabei hatte sich in der Flüssigkeit ein blaugrüner Niederschlag gebildet, und es hatten sich 12.5 g Metall gelöst und waren 2.2 g Ameisensäure entstanden.

4. 5 g Mannit wurden mit 100 ccm 10-prozentiger Kalilauge und etwa 50 g Kupferwolle in einer Flasche in derselben Weise, wie in Versuch 1 beschrieben ist, etwa 16 Stunden mit Sauerstoff geschüttelt. Die Absorption ging ziemlich schnell vonstatten, indem während der angegebenen Zeit etwa 5 l Sauerstoff aufgenommen wurden. In der Flüssigkeit hatte sich währenddessen eine große Menge braunes Kupferoxyd ausgeschieden. Die Menge des oxydierten Metalles betrug 17 g , die Menge der entstandenen Ameisensäure: 1.15 g .

5. 5 g Äthylenglykol wurden mit 75 ccm 8-prozentiger Kalilauge und mit Kupferwolle in einer Sauerstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich blau, entfärbte sich dann aber wieder, indem sich Kupferoxyd ausschied. Nach 20 Stunden waren 2.2 l Sauerstoff aufgenommen und waren 0.8 g Ameisensäure entstanden.

6. Zur Prüfung der Frage, ob die Oxydation der organischen Hydroxylverbindungen an die Bedingung der gleichzeitigen Oxyda-

tion von Kupfermetall geknüpft sei, wurden in einer Lösung von 10 g Glycerin in 70 ccm 10-prozentiger Kalilauge 1.2 g Kupfer in Gestalt des Hydroxydes aufgelöst und die Flüssigkeit längere Zeit mit Sauerstoff geschüttelt. Die Absorption des letzteren war jedoch, wenn auch unverkennbar stattfindend, nur gering, und beim Verarbeiten der Lösung konnten nur Spuren einer flüchtigen Säure erhalten werden.

Daß Glycerin, Mannit, Weinsäure und ähnliche Substanzen im Stande sind, Luftsauerstoff aufzunehmen, wenn sie in einer mit Natronlauge versetzten Kupfersulfatlösung gelöst sind, war bereits vor längerer Zeit von Moritz Traube qualitativ festgestellt worden¹⁾.

7. Wesentlich bessere Resultate als in Versuch 6 wurden gewonnen, als die Kali und Kupfer enthaltende Glycerinlösung während des Versuches auf 60—70° erwärmt wurde.

Durch einen Vorversuch war zunächst erst festgestellt worden, daß auch bei dieser Temperatur Glycerin in alkalischer Lösung selbst bei stundenlangem Schütteln mit Sauerstoff nicht angegriffen bzw. in Ameisensäure übergeführt wurde²⁾.

Von einer Anzahl gleichartiger Versuche sei der folgende angeführt:

9 g Glycerin, gelöst in 150 ccm 6-prozentiger Natronlauge, wurden eine Stunde lang mit Sauerstoff geschüttelt, ohne daß die geringste Absorption eintrat.

Fügte man nunmehr aber der Flüssigkeit 2.5 g Kupfersulfat zu, so setzte eine schnelle Sauerstoff-Absorption ein — und es wurden innerhalb von 3½ Stunden etwa 1½ l des Gases verschluckt. Hierbei entstanden 1 g Ameisensäure.

9. Ähnliche Resultate, jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur, ergaben sich bei Verwendung der Fehlingschen Lösung, von der es ja längst bekannt war, daß sie Sauerstoff aus der Luft aufnimmt.

Als 100 ccm Fehlingscher Lösung (enthaltend 3.4 g Kupfersulfat, 17.5 g Kaliumnatriumtartrat und 5 g Natriumhydroxyd) 24 Stunden lang mit Sauerstoff geschüttelt worden waren, hatte die Flüssigkeit 0.4 l Sauerstoff aufgenommen, und beim Verarbeiten derselben wurden circa 0.3 g Ameisensäure in Gestalt von 0.5 g Calciumformiat erhalten.

Im Anschluß an diese letzten Versuche, sowie an die früheren, in Gemeinschaft mit A. Schönewald angestellten, wurde nun fest-

¹⁾ Moritz Traube, Gesammelte Abhandlungen, Berlin 1899, S. 394. Wie von M. Traube bereits beobachtet wurde, scheidet sich bei diesen Reaktionen etwas Kupferoxydul aus. Dies dürfte, wie ich glaube, dadurch verursacht werden, daß das Glycerin und die analogen Stoffe, die sie sich zu Ameisensäure oxydieren, zunächst in Aldehyde übergeführt werden, die ihrerseits die alkalische Kupferlösung zu reduzieren vermögen.

²⁾ Ebenso wenig entstand Ameisensäure beim längeren Kochen einer alkalischen kupferhaltigen Glycerinlösung bei Abhaltung des Luftsauerstoffs.

gestellt, daß auch fertige Lösungen von Kupferhydroxyd in Methylamin und in alkalischer Glykokoll-Lösung Luftsauerstoff aufnehmen unter Oxydation der organischen Verbindung. Die Versuche gelingen am besten bei Einhaltung einer Temperatur von etwa 60°, bei welcher, wie festgestellt wurde, Sauerstoff ohne Kupfer eine Einwirkung auf die genannten Lösungen nicht ausübt.

10. 8 g Methylamin, in 200 ccm Wasser gelöst, wurden bei ca. 60° mit Sauerstoff geschüttelt, wobei keinerlei Aufnahme des letzteren zu konstatieren war. Erst als der Lösung Kupferhydroxyd zugefügt wurde, setzte die Absorption ein, und es wurde innerhalb von 7 Stunden etwa 1 l Sauerstoff von der Flüssigkeit gebunden. Als die letztere darauf nach Zusatz überschüssiger Schwefelsäure destilliert wurde, war im Destillat Formaldehyd durch Geruch, Verhalten zu ammoniakalischer Silberlösung und Bildung von Hexamethylenetetramin nachzuweisen. Es ließen sich etwa 0.1 g reines, kristallisiertes Hexamethylenetetramin gewinnen.

Das Kupfer hatte sich am Ende des Versuches als braunes Oxyd fast völlig abgeschieden.

Bei Zusatz von fixem Alkali nimmt Kupferhydroxyd enthaltende Methylaminlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff auf, ebenfalls unter Bildung von Formaldehyd.

11. Als 5 g Glykokoll, in 200 ccm etwa 3-prozentiger reiner Natronlauge gelöst, mit Sauerstoff bei 60–70° geschüttelt wurden, erfolgte innerhalb längerer Zeit keine Sauerstoff-Absorption. Wurde nunmehr die Lösung mit Kupferhydroxyd gesättigt und wiederum in einer Sauerstoff-Atmosphäre geschüttelt, so wurde in 6 Stunden etwa 1 l Gas aufgenommen. Dabei hatten sich in der Flüssigkeit etwa 0.7 g Oxalsäure (auf wasserfreie Säure berechnet) gebildet; die Lösung gab nach dem Übersättigen mit Essigsäure einen Niederschlag von Calciumoxalat im Gewichte von ca. 1 g.

Ohne Zusatz von Alkali nahm Glykokoll-Kupfer auch bei 70° Sauerstoff nicht auf.

Nachdem O. Loew dies für eine Kupferoxyd-ammoniak-flüssigkeit bewiesen hatte, geht aus den vorstehend unter 6–11 mitgeteilten Versuchen, sowie teilweise auch aus den bereits erwähnten älteren Versuchen Moritz Traubes mit Sicherheit hervor, daß die auffälligen Oxydationserscheinungen, die die Auflösung des Kupfers, wie in Ammoniakflüssigkeit, so auch in den Lösungen der Amine, Aminosäuren und Polyhydroxyilverbindungen begleiten, mit dem Lösungsprozeß als solchem nichts zu tun haben, vielmehr ganz unabhängig von demselben verlaufen. Dafür spricht besonders auch die von Moritz Traube festgestellte Tatsache¹⁾, daß Kupfer in einer Ammoniumsalze enthaltenden

¹⁾ Moritz Traube: Gesammelte Abhandlungen, Berlin 1899, S. 394.

Ammoniakflüssigkeit sich ebenso gut auflöst wie in reinem Ammoniak, daß aber bei Gegenwart von Ammoniumsalzen die Nitritbildung gänzlich ausbleibt.

Es ist allerdings nicht zu verkennen, daß die Oxydation des Ammoniaks, der Amine, Aminosäuren, des Glycerins rascher erfolgt, wenn diese Körper bei Gegenwart sich oxydierenden Kupfers dem Sauerstoff ausgesetzt werden, als bei Gegenwart bereits gelösten Metalles.

So entstehen, wie aus dem oben Angeführten ersichtlich ist, Nitrit aus Ammoniak, Aldehyde aus Aminen, Ameisensäure aus Glycerin ergiebig schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn gleichzeitig in derselben Flüssigkeit durch den Luftsauerstoff sich oxydierendes Kupfer sich auflöst, während die gleichen Stoffe in Gegenwart bereits gelösten Kupfers bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und erst bei etwas gesteigerter Temperatur rascher sich bilden.

Dies läßt sich aber vielleicht folgendermaßen deuten:

Die Auflösung metallischen Kupfers in Ammoniak und den andern ähnlichen Lösungen ist ein unter Wärmeentwicklung erfolgender chemischer Prozeß. An den Stellen der Flüssigkeit, an denen die Oxydation des Metalles erfolgt, wird also sicher eine erhebliche Steigerung der Temperatur eintreten, die sich bald über die ganze Flüssigkeit verbreitet und so im ganzen weniger fühlbar wird. An den einzelnen Stellen aber, an denen sie unmittelbar auftritt, genügt diese Temperatursteigerung, um die Oxydation der öfters genannten Stoffe ebenso zu beschleunigen, als wenn der ganzen Flüssigkeit von außen Wärme zugeführt wird.

Um die an der Kupferoxyd-ammoniak-flüssigkeit beobachteten Oxydationserscheinungen zu erklären, hatte man bisher immer dem freien Kupferhydroxyd als solchem die Rolle eines Sauerstoff-Überträgers zuzuweisen versucht.

Nach den auf zahlreiche Untersuchungen sich stützenden neueren Anschauungen enthalten aber die Kupferoxyd-ammoniak-flüssigkeit und ebenso die kupferhaltigen wäßrigen bzw. wäßrig-alkalischen Lösungen der Amine, Aminosäuren und Polyhydroxylverbindungen kein Kupferhydroxyd als solches mehr. Allen diesen Lösungen ist vielmehr gemeinsam, daß in ihnen komplexe Kupferverbindungen der betreffenden Amino- und Hydroxylkörper vorhanden sind. Die Auflösung des Kupferhydroxydes in Ammoniak z. B. enthält die Base $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$, das Cupri-ammoniak-hydroxyd¹⁾.

¹⁾ Dawson und Mac Crae, Journ. Chem. Soc. **77**, 2139 [1900]. Bonsdorf, Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 132 [1904]. Bouzat, Compt. rend. **134**, 1216, 1310.

Aus dieser Feststellung folgt unmittelbar, daß eben gerade diese Kupferkomplexverbindungen es sind, die sich oxydieren, indem die der Autoxydation selbst nicht fähigen Amino- und Hydroxylverbindungen durch den Eintritt des komplex gebundenen Kupferatoms die Fähigkeit, gasförmigen Sauerstoff aufzunehmen, erlangen.

Durch die Bindung des Kupfers wird die chemische Aktivität des Ammoniaks, der Amine, Aminosäuren, Polyhydroxylverbindungen gesteigert, so daß diese Verbindungen nunmehr der langsamen Verbrennung durch molekularen Sauerstoff unterliegen können in ähnlicher Weise, wie etwa bei Gegenwart von Platinschwarz oder im lebenden Organismus.

Damit die Kupferkomplexverbindungen sich autoxydieren können, ist, wie sich aus den Versuchen ergibt, noch nötig, daß die Derivate des Ammoniaks und der Amine in freiem Zustande in Lösung sich befinden, während zum Zustandekommen der Autoxydation der Kupferverbindungen der Hydroxylkörper und Aminosäuren die Gegenwart freien Alkalis erforderlich ist, d. h. für alle diese Autoxydationen ist eine gewisse Hydroxylionen-Konzentration erforderlich.

Im Falle des Kupfer-ammoniak-hydroxyds und der Kupfer-aminhydroxyde werden die Hydroxylionen von diesen Körpern selbst geliefert, indem sie in freiem Zustande in einer Lösung befindlich, als starke Basen ziemlich weitgehend elektrolytisch dissoziiert sind, während bei der Autoxydation der Kupferverbindungen des Glykols, Glycerins, Mannits, Glykokolls und der Weinsäure zur Bildung von Hydroxylionen jedesmal ein Alkali in genügender Menge zugesetzt werden muß.

Vermehrung der Hydroxylionen steigert die Energie der Autoxydation.

So wird, wie schon erwähnt wurde, nach meinen Beobachtungen¹⁾ durch Alkalizusatz die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme durch die Kupferoxyd-ammoniak-flüssigkeit um das Mehrfache erhöht.

Durch die hier gegebene Auffassungsweise der Oxydationerscheinungen in kupferhaltigen Lösungen der Amino- und Hydroxylverbindungen als einer, der Gegenwart von Hydroxylionen bedürftenden, Autoxydation von Kupferkomplexverbindungen können einige Tatsachen auf diesem Gebiete der Erklärung näher gebracht werden, die vorher kaum zu verstehen waren.

So löst sich Kupfer, wie schon erwähnt wurde, nach M. Traubes Versuchen in Ammoniaksalze enthaltender Ammoniakflüssigkeit auf

¹⁾ Diese Berichte **38**, 830 [1905]. Vergl. auch A. Schönewald, Inauguraldissertation, Berlin 1905, S. 24.

ohne gleichzeitige Nitritbildung, und eine Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniaksalze enthaltendem Ammoniak nimmt ebenso wenig Sauerstoff auf, bezw. bildet ebenso wenig Nitrit wie, nach O. Loew, eine mit Ammoniak übersättigte Kupfersulfatlösung.

In diesen Fällen bildet sich nämlich wohl ein Kupfer-ammoniakkomplex; da das Cupri-ammoniak-hydroxyd aber eine viel stärkere Base ist als Ammoniak, befindet es sich in der Lösung fast ausschließlich als Salz bezw. als dessen Ionen, indem es aus den Salzen durch das schwächere Ammoniak nicht in solchem Betrage verdrängt wird, daß eine genügende Anzahl Hydroxylionen in Lösung gesandt werden kann. Sobald man nun aber, wie O. Loew ebenfalls feststellte, einer mit Ammoniak übersättigten Kupfersulfatlösung Alkali zufügt, beginnt die Sauerstoff-Aufnahme, nachdem nunmehr durch den Alkalizusatz die Konzentration der Hydroxylionen auf die nötige Höhe gebracht worden ist.

Kupfer löst sich nach O. Loew, ähnlich wie in Ammoniak, auch in Salmiaklösung bei Gegenwart von Sauerstoff auf. In diesem Falle entsteht ein Doppelsalz von Kupferchlorid und Ammoniumchlorid, ohne daß gleichzeitig Nitrit sich bildet. Die Nitritbildung kann in diesem Falle nicht eintreten, da hier weder ein Kupferoxyd-ammoniakkomplex, noch auch Hydroxylionen vorhanden sind.

Die Gegenwart von Hydroxylionen allein, in Gestalt selbst größerer Mengen freien Alkalis, vermag, wie nochmals hervorgehoben sei, Körper wie Ammoniak, Amine, Aminosäuren und Polyhydroxyverbindungen selbst bei Temperaturen von 60—70° nicht zur Autoxydation zu veranlassen. Erst wenn die genannten Körper durch Zusatz von Kupferhydroxyd in die Metallkomplexverbindungen übergeführt sind, gewinnen sie, wie die betreffenden Versuche überzeugend dartun, die Fähigkeit zur Autoxydation.

Es darf an dieser Stelle vielleicht hervorgehoben werden, daß auch bei anderen Stoffen deren chemische Aktivität in einem gewissen Zusammenhang mit den in ihnen vorhandenen, komplex gebundenen Metallatomen zu stehen scheint, wie z. B. beim Blutfarbstoff und Chlorophyll.

Was den Mechanismus der Autoxydation der Kupferkomplexverbindungen anbetrifft, so liegt es am nächsten, anzunehmen, daß sie in analoger Weise vor sich geht wie diejenige vieler Metalle und organischer Verbindungen, d. h. nach der von M. Traube entwickelten Anschauung unter Beteiligung des Wassers und Zwischenbildung von Wasserstoffhyperoxyd oder nach der neueren Englerschen Theorie unter primärer Entstehung eines Hyperoxyds (Moloxys). Bei Zugrundelegung dieser letzteren Anschauungsweise könnte man anneh-

men, daß die Oxydation in der Weise verläuft, daß die Kupferverbindung zunächst am Kupfer Sauerstoff aufnimmt unter Bildung eines Derivates des Kupfersuperoxyds, das dann seinen Sauerstoff auf den anderen Teil des Moleküls überträgt. Es würde hier die komplexe Kupferverbindung gewissermaßen zugleich Autoxydator und Akzeptor im Sinne der Englerschen Theorie sein

Die intermediäre Bildung von Kupfersuperoxyd, allerdings freien Superoxyds, hatte schon O. Loew angenommen, um die Nitritbildung in der Kupferoxyd-ammoniak-flüssigkeit zu erklären.

Wie bemerkt sei, ist mir der Nachweis der Zwischenbildung von Wasserstoffhyperoxyd, das natürlich auch einem Moloxyd entstammen könnte, bei den hier beschriebenen Oxydationen allerdings nicht gelungen, indem es in den alkalischen Lösungen wahrscheinlich sehr bald der Reduktion bezw. Zersetzung anheimfällt.

Damit man einen tieferen Einblick in den Mechanismus des Autoxydationsprozesses der Kupferkomplexverbindungen gewinnt, muß derselbe jedenfalls noch eingehender, besonders nach der quantitativen Seite, studiert werden.

Weiter soll untersucht werden, ob außer den hier behandelten Kupferkomplexverbindungen auch andere ähnliche Verbindungen des Kupfers, sowie entsprechende Verbindungen anderer Metalle der Autoxydation fähig sind.

Nach O. Loew ¹⁾ soll die Kupferoxyd-ammoniak-flüssigkeit auch instande sein, molekularen Sauerstoff auf andere Körper zu übertragen. Er fand, daß Harnsäure, Glykokoll, Asparagin, Kreatin, Thioschwefelsäure oxydiert werden, sobald man sie bei Gegenwart von Sauerstoff mit einer Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak zusammenbringt.

Es ist nun aber bei diesen Versuchen sehr leicht möglich, daß die genannten Substanzen durch Umsetzung mit dem Kupferammoniak-hydroxyd zunächst selbst in Kupferverbindungen übergeführt werden und als solche dann Sauerstoff aufnehmen.

Bezüglich der Kupferverbindungen der Aminosäuren, von welchen letzteren gerade sich einige Repräsentanten unter den von O. Loew gewählten Beispielen befinden, ist ja in vorliegender Abhandlung gezeigt worden, daß sie der Autoxydation fähig sind.

Die Frage nach der Sauerstoff-Übertragung durch die Kupferoxyd-ammoniak-flüssigkeit bedarf hiernach einer nochmaligen Prüfung unter

¹⁾ O. Loew, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 18, 298 [1878].

Anwendung von Substanzen, bei denen die Bildung von Kupferkomplexverbindungen von vornherein ausgeschlossen ist.

Hrn. Dr. E. Appenzeller, der mich bei der Ausführung der obigen Versuche mit großem Eifer und Geschick unterstützt hat, sage ich hierfür auch an dieser Stelle besten Dank.

120. A. Bistrzycki und Martin Fellmann: Kohlenoxyd aus Aldehyden.

[1. Mitteilung.]

(Eingeg. am 26. Februar 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Nachdem festgestellt worden war, daß die aus Benzilsäure und Phenol darstellbare *p*-Oxy-triphenylelessigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, quantitativ Kohlenoxyd entwickelt¹⁾, wurden im unterzeichneten Laboratorium zahlreiche andere Phenole mit Benzilsäure kondensiert und die erhaltenen tertiären Säuren der Kohlenoxyd-Abspaltung unterworfen²⁾.

Unter anderem wurde auch Salicylaldehyd mit Benzilsäure gepaart und das Produkt, die 4-Oxy-3-aldehydo-triphenylelessigsäure, $(C_6H_5)_2C(COOH).C_6H_3(CHO).OH + \frac{1}{2}C_6H_6$, auf seine Fähigkeit, Kohlenoxyd zu liefern, quantitativ geprüft. Zu diesem Zweck wurde die Säure, über die wir später eingehend berichten werden, zunächst durch Trocknen bei 80° von ihrem Krystallbenzol befreit. Wird sie nun in dem früher geschilderten Apparate³⁾ und in der damals angegebenen Weise mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so löst sie sich darin mit grünstichig-orangeroter Farbe unter starkem Aufschäumen. Schon bei Zimmertemperatur entweicht der größte Teil des Kohlenoxyds, der Rest beim Erwärmen. Bei 100° tritt Konstanz des erhaltenen Gasvolumens ein, und dieses entspricht dann einem Molekül Kohlenoxyd auf ein Molekül Aldehydosäure, die sich also bis zu

¹⁾ Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **34**, 3073 [1901]; vergl. auch **39**, 63 Anm. 3.

²⁾ Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte **36**, 3558 [1903]; Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 65 [1906]. Vergl. auch die Dissertation der HHrn. v. Tarczyński (1904), Landtwing (1906) und Wohlleben (1909), sämtlich Freiburg (Schweiz).

³⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 53 [1906]. Eine Abbildung des Apparates findet sich bei Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. II. Aufl., Berlin 1909, S. 567.