

190. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen. XXVI. Autooxydationen. IV.

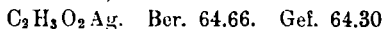
(Eingegangen am 25. April 1913.)

Die Versuche, welche wir in unserer heutigen Mitteilung beschreiben, beziehen sich auf das Verhalten einiger organischer Säuren bei der freiwilligen Oxydation im Lichte, und zwar unter Ausschluß anderer Substanzen. Neuberg¹⁾ und Benrath²⁾ haben hingegen in jüngster Zeit interessante Beobachtungen über die Oxydation einiger Säuren im Lichte in Gegenwart von Uran- und Eisensalzen veröffentlicht.

Die von uns bisher untersuchten Säuren sind fast ausschließlich Oxysäuren; sie verändern sich am Licht in Gegenwart von Sauerstoff, und unter Ausschluß anderer Substanzen, mehr oder weniger relativ leicht. Auch bezüglich des Verhaltens der eigentlichen Fettsäuren haben wir schon einige Beobachtungen gemacht und gefunden, daß auch sie, wenngleich in ungleich geringerer Menge, von Sauerstoff angegriffen werden. Auf diese Versuche gedenken wir in einer unserer nächsten Mitteilungen zurückzukommen.

Milchsäure. Drei 2½ l haltende Kolben, mit Sauerstoff gefüllt, die je 5 g Milchsäure in 100 g Wasser enthielten, waren von Ende April bis Anfang November belichtet worden. Die Kolben wurden nach dem Zerschmelzen sterilisiert. Beim Öffnen beobachtete man ein leichtes Ansaugen. Außer Sauerstoff, der nicht in Wirkung getreten war, ließ sich Kohlensäure nachweisen.

Die Lösung, die einen ausgesprochenen Geruch nach Acetaldehyd aufwies, wurde destilliert. Die ersten Anteile des Destillats enthielten den Aldehyd, der mittels *p*-Nitro-phenylhydrazin nachgewiesen wurde. Das *p*-Nitro-phenylhydrazon, das aus Petroläther umkrystallisiert wurde, stellte goldgelbe, bei 127—128° schmelzende Nadeln dar. Hyde³⁾ gibt für diese Verbindung den Schmp. 128.5° an. Die späteren Anteile des Destillats enthielten Essigsäure, die durch das Silbersalz,



nachgewiesen wurde.

Neuberg erhielt mittels Uransalzen, Benrath mit Eisenchlorid aus Milchsäure Kohlensäure und Aldehyd. Wie man sieht, oxydiert sich die Milchsäure am Licht auch unter Ausschluß fremder Körper.

¹⁾ Bio. Z. 13, 305 [1908]. Siehe auch die Versuche von Fay, R. Meyers Jahrbuch d. Chemie 1906, 504—508 und von Wisbar, A. 262, 232.

²⁾ A. 382, 222 [1911]. ³⁾ B. 32, 1813 [1899].

Mandelsäure. Es erschien uns interessant zu sehen, ob auch diese Säure für sich ein der Milchsäure¹⁾ analoges Verhalten aufweisen würde; dem ist in der Tat so; indessen ist zu bemerken, daß der Benzaldehyd zum Teil sich weiter zu Salicylaldehyd oxydiert.

Der Versuch wurde in analoger Weise ausgeführt. Zwei Kolben, die je 3 l Sauerstoff und je 5 g Mandelsäure, gelöst in 100 ccm Wasser, enthielten, wurden von Ende Mai bis Anfang November belichtet. Der Inhalt bestand nach dieser Zeit aus einer gelben Lösung und enthielt in geringer Menge ein braunes Harz. Beim Öffnen der Kolben machte sich ein geringes Ansaugen bemerkbar. Kohlensäure ließ sich leicht mit Kalkwasser nachweisen.

Der Inhalt der Kolben wurde nun zunächst mit Wasserdampf destilliert und dann das Destillat (ca. 200 ccm) mit kohlensaurem Natrium neutralisiert. Bei wiederholtem und jedesmal getrenntem Behandeln mit Äther ließ sich in dem ersten Auszug vorwiegend Benzaldehyd nachweisen, die späteren Auszüge waren reicher an Salicylaldehyd. Den ersteren charakterisierten wir ferner noch durch das bei 216° schmelzende Semicarbazon. Thiele²⁾ gibt für diese Verbindung den Schmp. 214° an.

Der Salicylaldehyd machte sich bemerkbar durch seinen charakteristischen Geruch und durch die Färbung mit Eisenchlorid. Beim Ansäuern der neutralen Lösung mit Schwefelsäure und abermaligem Behandeln mit Äther erhielten wir Benzoessäure neben geringen Mengen von Salicylsäure. Als wir nämlich den Auszug in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid versetzten, erhielten wir die charakteristische Fällung von benzoesaurem Eisen, während das Filtrat stark violett gefärbt war.

Äpfelsäure. In 5 5 l haltenden Kolben wurden je 10 g Säure in 200 ccm Wasser während der Monate Mai bis November belichtet. Beim Öffnen der Kolben machte sich ein starker Druck von Kohlensäure bemerkbar. Als wir 25 ccm der ursprünglichen Lösung, die also 1.25 g angewandter Äpfelsäure entsprechen würden, verdampften, erhielten wir einen Rückstand, der über Schwefelsäure getrocknet 0.6 g betrug. Die Hälfte der verwandten Äpfelsäure war also durch Oxydation im Lichte in flüchtige Produkte verwandelt worden.

Der flüchtige Anteil wurde in zwei besonderen Versuchen bestimmt. 150 ccm der Lösung, entsprechend 7.5 angewandter Äpfelsäure, wurden einer Destillation unterworfen, bis das zuletzt übergehende Destillat keine Säure mehr enthielt. Dieses Destillat erforderte zur völligen Neutralisation 23 ccm n-kohlensaures Natrium. Die

¹⁾ Siehe Benrath, l. c. 226.

²⁾ A. 270, 34.

Salzlösung wurde durch Eindampfen auf ein kleines Volumen reduziert und dann mit Silbernitrat fraktioniert gefällt. Die einzelnen Fraktionen, aus Wasser umkrystallisiert, schwärzten sich stark; sie wurden gekocht bis zum Aufhören der Reduktion, die als Anzeichen der Gegenwart von Ameisensäure aufzufassen ist. Die schließlich erhaltenen Silbersalze ergaben bei der Analyse Werte, die mit dem für das essigsäure Silber berechneten in Einklang stehen.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. 64.66. Gef. erste Frakt. 64.15, letzte Frakt. 64.23.

Bei einem zweiten Versuch wurde das anfangs erhaltene Destillat seinerseits wieder einer nochmaligen Destillation unterworfen und in zwei Teilen besonders aufgefungen. Der flüchtigere Anteil hatte einen deutlichen Geruch nach Acetaldehyd; es ließ sich daraus unschwer das *p*-Nitro-phenylhydrazon vom Schmp. 128—129° abscheiden.

Der Rückstand von der Destillation hingegen, der ebenfalls mit *p*-Nitro-phenylhydrazin versetzt wurde, lieferte eine reichliche Fällung, die nach entsprechender Krystallisation aus Methylalkohol bei 180° schmolz und dem *p*-Nitro-phenylhydrazon des Formaldehyds entsprechen würde. Nach E. Bamberger schmilzt diese Verbindung bei 181—182°.

Der nicht flüchtige Anteil des belichteten Produkts, der noch die ganze Menge der unangegriffenen Äpfelsäure enthielt, gab sowohl mit Phenylhydrazin, wie auch mit *p*-Nitro-phenylhydrazin Fällungen, indessen die Menge einerseits, andererseits das Verhalten dieser Niederschläge ließen uns von einer weiteren Untersuchung Abstand nehmen.

A. Benrath beobachtete, daß bei Gegenwart von Eisenchlorid im Licht die Äpfelsäure hauptsächlich in Kohlensäure und Acetaldehyd zerfällt, Neuberg erhielt bei Anwesenheit von Uransalzen Reaktionen, die auf die Bildung von Ketosäuren hinwiesen.

Aus unseren Versuchen geht also hervor, daß die Äpfelsäure auch für sich allein in reichlicher Menge unter dem Einfluß des Lichts oxydiert wird.

Weinsäure. Die Belichtung wurde ausgeführt in 5 l enthaltenen Flaschen, die Sauerstoff enthielten, und mit je 20 g Weinsäure und 100 ccm Wasser beschickt waren. Dauer der Belichtung: Mitte Februar bis Anfang November.

Die Flaschen enthalten ziemlich starken Druck: vorgelegtes Kalkwasser wird sogleich stark getrübt. Der Inhalt von im ganzen 8 Flaschen wurde nun ohne weiteres mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit in reichlicher Menge ein krystallinischer, ziegelroter Niederschlag absetzte, der nach Abfiltrieren, Auswaschen und scharfem Abpressen 28 g wog. Es wurde zunächst in der Kälte mit wenig Alkohol digeriert, dann

wieder abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet; so erhielten wir ein orangefarbenes Pulver, das nach mehrmaligem Krystallisieren aus Benzol sich in zwei Produkte zerlegen ließ.

Der weniger lösliche Anteil, der seinerseits noch weiter durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde, stellte schließlich rotbraune, bei 208—209° schmelzende Prismen dar. Die Verbindung ist das Oxy-brenztraubensäure-osazon, das zum ersten Mal von Will¹⁾, der es bei der Behandlung des Kollodiums mit Alkali erhielt, und dann von Nastvogel²⁾ beschrieben wurde; Neuberg³⁾ hat es aus den Oxydationsprodukten der Asparaginsäure und der Äpfelsäure bei Gegenwart von Uransalzen abgeschieden.

$C_{15}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 63.83, H 5.00, N 19.85.

Gef. » 63.95, » 5.41, » 19.96.

Wir haben auch noch das Natriumsalz dargestellt, das in großen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 239° krystallisiert.

$C_{15}H_{13}O_2N_4Na$. Ber. Na 7.56. Gef. Na 7.18.

Über die dem Osazon zugrunde liegende Säure läßt sich mit Sicherheit nichts aussagen, bevor man sie nicht im freien Zustand unter Händen hat: unsere dahingehenden Versuche waren leider ohne Erfolg; es scheint uns indessen, als ob es sich hier eher um die Aldehyd-ketonsäure als um die Oxy-säuren handelte:



Der in Benzol löslichere Anteil der ursprünglichen Fällung wurde zunächst aus Äther und dann wieder aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen hellgelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 175° bestehen aus dem Glyoxal-osazon, das nach E. Fischer den Schmp. 177° hat.

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. C 70.59, H 5.88, N 23.53.

Gef. » 70.53, » 6.27, » 23.35.

Die beiden Produkte bilden sich in nahezu gleicher Menge. Um festzustellen, ob außer ihnen noch etwa andere Körper in der ursprünglichen Fällung vorhanden waren, haben wir die bei der Krystallisation abgefallenen Laugen nochmals einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Nach Entfernung des Lösungsmittels behandelten wir die ganze Masse mit kohlensaurem Natrium. Äther entzieht dieser Lösung das Glyoxal-osazon, und nach späterem Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure waren wir imstande, das Oxy-brenztraubensäure-osazon daraus abzuscheiden.

Außer der Gegenwart von größeren Mengen von Ameisensäure, die wir in einem besonderen Versuch bestimmten, war es uns nicht

¹⁾ B. 24, 413 [1891]. ²⁾ A. 248, 87. ³⁾ l. c. 308 und 318.

möglich, andere Produkte als die oben beschriebenen in den belichteten Lösungen nachzuweisen.

A. Benrath erhielt bei Gegenwart von Eisenchlorid aus Weinsäure: Formaldehyd, Glyoxal und Glyoxylsäure; C. Neuberg, indem er als Katalysator Uransalze verwendete, Glyoxal und nicht näher bestimmte Ketosäuren.

Citronensäure: In zwei, 2½ l haltenden Kolben wurden je 5 g Citronensäure in 100 ccm Wasser gelöst in Gegenwart von Sauerstoff von Mitte Mai bis Anfang November belichtet. Die Kolben waren vor der Belichtung sterilisiert worden.

Beim Öffnen der Kolben zeigte sich ein mäßiger Druck; es entwich Kohlensäure, die vorgelegtes Kalkwasser sogleich stark trübte. Der Inhalt der Kolben wies einen ausgesprochenen Geruch nach Aceton auf: Dies sind die beiden einzigen Oxydationsprodukte, die wir nachweisen konnten.

Das Aceton wiesen wir im Destillat mittels *p*-Brom-phenylhydrazin nach. Das erhaltene *p*-Brom-phenylhydrazon stellte, aus Petroläther krystallisiert, große seidenglänzende, nahezu farblose, bei 92° schmelzende Blätter dar. Neufeld¹⁾ gibt für diese Verbindung den Schmp. 93° an.

Sowohl Seekamp²⁾ beobachtete bei Gegenwart von Uranylнитrat, wie auch Benrath³⁾ bei Gegenwart von Eisenchlorid dieselbe Zersetzung.

Chinasäure: Es interessierte uns zu sehen, ob auch diese Oxyssäure, so spezieller Natur, bei der Belichtung sich als autooxydierbar erwies. Dem ist in der Tat so, und die Oxydationsprodukte sind die, welche auch anderweitig erhalten wurden: Hydrochinon und Protocatechusäure.

Die Belichtung wurde ausgeführt in 6 je 3 l haltenden Kolben, die je 5 g Chinasäure in 50 ccm Wasser gelöst und Sauerstoff enthielten; sie dauerte von Mitte Mai bis Anfang November. Die Kolben waren vorher sterilisiert worden.

Beim Öffnen machte sich ein leichtes Ansaugen bemerkbar. Der Inhalt, eine rotbraune klare Lösung, wurde wiederholt mit Äther behandelt. Die Auszüge, eine krystallinische, zimtbraune Masse, betragen, auf 30 g Chinasäure, nur 1.8 g. Wir haben sie mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium aufgenommen und ihrerseits wieder mit Äther behandelt.

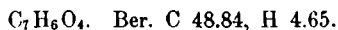
Der aus der ätherischen Lösung erhaltene, geringe Rückstand wurde aus Benzol umkrystallisiert. Die daraus erhaltenen Nadeln schmolzen, bei 169°. Dies ist der Schmelzpunkt des Hydrochinons,

¹⁾ A. 248, 95.

²⁾ A. 278, 373.

³⁾ A. 382, 226.

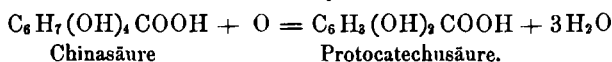
Aus der alkalischen Lösung erhielten wir hingegen nach dem Ansäuern Protocatechusäure, die aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Sie schmolz bei 197^o).



und gab die bekannte Reaktion mit Eisenchlorid und kohlensaurem Natrium.

$$\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4\cdot\text{COOH} + \text{O} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$

Chinasäure Hydrochinon



Brenzschleimsäure: Es war uns interessant, das Verhalten dieses Körpers, als erstes Beispiel einer ungesättigten Säure, näher zu untersuchen. Wir wollen gleich erwähnen, daß sich hierbei der Halbaldehyd der Maleinsäure, $\text{CHO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, bildet, der zuerst nach Limpricht²⁾, und dann mittels verbessertem Verfahren von H. Fecht³⁾ erhalten wurde.

Konzentriert man die Lösung durch Eindampfen im Vakuum, so erhält man ein Destillat, das mit Phenylhydrazin nicht fällt, sauer reagiert und in der Wärme Silbernitrat reduziert: eine Eigenschaft, die auf das Vorhandensein von Ameisensäure hindeutet.

*) A. 165, 285 [1873].

*) B. 38, 1272 [1905].

Um den bei der Autooxydation entstandenen Aldehyd zu fassen, haben wir uns des von Fecht beschriebenen Hydrazons und des Oxims bedient. Die im Vakuum auf ca. $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volums konzentrierte Lösung wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt; der orangegelbe, nach kurzer Zeit ausfallende, voluminöse Niederschlag wog nach dem Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure 2.8 g (aus 5 g Brenzschleimsäure). In kohlensaurem Natrium löste er sich nicht vollständig; der unlösliche Anteil ist gering und stellt ein orangerotes Pulver dar. Das Hauptprodukt, aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure wiedererhalten, wurde nach dem Trocknen wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. So erhielten wir lanzettförmige, citronengelbe Krystalle vom Schmp. 157°. Fecht gibt den Schmp. 158—159° an. Trotz wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol erhielten wir jedoch bei der Analyse nicht genügend stimmende Zahlen:

$C_{10}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.13, 14.20.

Vergleichsweise haben wir uns nach den Angaben von Fecht durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Brenzschleimsäure den Halbaldehyd der Maleinsäure dargestellt; das aus dem Reaktionsprodukt direkt erhaltene Hydrazon hatte ebenfalls den Schmp. 157°. Gemischt mit unserem Produkt trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Zur größeren Sicherheit schien es uns indessen wünschenswert, noch den Aldehyd in Form des Oxims abzuschcheiden.

Zu dem Inhalt eines Kolbens, der auf ca. $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volums durch Konzentration im Vakuum eingedampft worden war, gaben wir eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (3 g). Nach einigen Stunden hatten sich aus der gelben Lösung gelblich gefärbte Warzen (1.3 g) abgeschieden. Aus dem wäßrigen Filtrat erhielten wir durch Ausziehen mit Äther eine weitere Menge des Produkts, das sich leicht von der begleitenden Brenzschleimsäure mittels heißen Benzols, worin das Oxim ganz unlöslich ist, trennen ließ. Dieses letztere wurde schließlich aus Äther, unter Zugabe von Tierkohle, weiter umkrystallisiert. Die weißen, durchaus homogenen Krystalle verpufften bei 130°.

$C_4H_5NO_3$. Ber. C 41.73, H 4.35, N 12.17.

Gef. » 41.92, » 4.73, » 12.31.

Schließlich haben wir auch noch nach den Angaben von Fecht das Oxim in den Dimethyl-fumarsäureester — Beckmanusche Umlagerung —, der bei 102° schmolz, verwandelt.

Zimtsäure: Es wurden 40 g dieser Säure in 4 » 5 Liter haltenden Flaschen, deren jede 50 ccm Wasser enthielt und mit Sauerstoff gefüllt war von Ende April bis Anfang November belichtet. Der Inhalt be-

stand nach dieser Zeit aus einer licht-gelb gefärbten Lösung, darin suspendiert Krystalle, bin und wieder bräunlich gefärbt.

Durch Filtration getrennt, bestanden sie zum Teil aus der unverändert gebliebenen Säure, zum Teil aus α -Truxillsäure vom Schmp. 277—278°, deren Bildung sowohl wir¹⁾ als auch Riiber²⁾ bei Belichtung von Zimtsäure schon beobachtet hatten. Aus 10 g Zimtsäure erhielten wir 6.5 g Truxillsäure.

Das licht-gelbe Filtrat enthielt Benzaldehyd, den wir in Gestalt seines Phenylhydrazons vom Schmp. 152° abscheiden konnten, ferner Benzoesäure und Ameisensäure.

Wir möchten zum Schluß diese Gelegenheit benutzen, um einige Bemerkungen bezüglich einer Arbeit von Hrn. G. Inghilleri zu machen die vor zwei Jahren veröffentlicht wurde und die Bildung einer zuckerartigen Substanz (Sorbose) unter Einwirkung des Lichts³⁾ betrifft.

Da es uns schien, daß die betreffende Arbeit einige Unwahrscheinlichkeiten enthielt, haben wir sie zu unserer Belehrung seinerzeit sogleich wiederholt, ohne ihr jedoch eine besondere Bedeutung beizulegen. Wir sehen aber, daß die Inghillerischen Angaben bereits in die photochemische Literatur übergegangen sind, und auch in einem jüngst erschienenen Lehrbuch der Biochemie⁴⁾ ausführlich erwähnt werden; deshalb glauben wir erklären zu müssen, daß wir seine Versuche nicht haben bestätigen können.

Den Versuch führten wir aus wie Hr. Inghilleri angibt: 200 cem 40-prozentigen Formaldehyds und 12 g krystallisierte Oxalsäure wurden in zwei Röhren von Ende Mai bis Anfang November belichtet; es gelang uns indessen nur 0.4 g eines gummiartigen Rückstandes, wie man ihn wenn auch in etwas geringerer Menge, beim Eindampfen einer Formollösung bekommt, zu erhalten.

Auch bei dieser Arbeit wurden wir von Hrn. Dr. Bernardis eifrigst unterstützt.

Bologna, 22. April 1913.

¹⁾ B. 35, 4129 [1902].

²⁾ B. 35, 2908 [1902]; siehe auch Bertram-Kürsten, B. 28, 387 [1895].

³⁾ H. 71, 105 [1911].

⁴⁾ Victor Grafe. Einführung in die Biochemie 1913, 34 ff.