

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

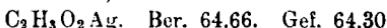
(Eingegangen am 25. April 1913.)

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. Neuberg<sup>1)</sup> und Benrath<sup>2)</sup> 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 Oxsäuren; 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  $2\frac{1}{2}$  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 Zusammeln sterilisiert. Beim Öffnen beobachtete man ein leichtes Ansauen. 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 umkristallisiert wurde, stellte goldgelbe, bei 127—128° schmelzende Nadeln dar. Hyde<sup>3)</sup> 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.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> A. 382, 222 [1911]. <sup>3)</sup> B. 32, 1813 [1899].

Mandelsäure. Es erschien uns interessant zu sehen, ob auch diese Säure für sich ein der Milchsäure<sup>1)</sup> 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. Koblensäure 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 ersten charakterisierten wir ferner noch durch das bei 216° schmelzende Semicarbazone. Thiele<sup>2)</sup> 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 Benzoësäure neben geringen Mengen von Salicylsäure. Als wir nämlich den Auszug in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid versetzten, erhielten wir die charakteristische Fällung von benzoësaurem 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

<sup>1)</sup> Siehe Benrath, I. c. 226. <sup>2)</sup> A. 270, 34.

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



Bei einem zweiten Versuch wurde das anfangs erhaltene Destillat seinerseits wieder einer nochmaligen Destillation unterworfen und in zwei Teilen besonders aufgefangen. 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 unangegrillten gebliebenen 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 essigsaurem **Phenylhydrazin** versetzt, wodurch sich nach kurzer Zeit in reicherlicher 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 orangegelbes Pulver, das nach mehrmaligem Krystallisieren aus Benzol sich in zwei Produkte zerlegen ließ.

Der weniger lösliche Anteil, der seinerseits noch weiter durch Umkristallisieren 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 Will<sup>1)</sup>, der es bei der Behandlung des Kollodiums mit Alkali erhielt, und dann von Nastvogel<sup>2)</sup> beschrieben wurde; Neuberg<sup>3)</sup> 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, orangegelben 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 Aldhyd-ketonsäure als um die Oxsäuren handelte:



Der in Benzol löslichere Anteil der ursprünglichen Fällung wurde zunächst aus Äther und dann wieder aus Benzol umkristallisiert. 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 abgesunkenen 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 nur 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

<sup>1)</sup> B. 24, 413 [1891]. <sup>2)</sup> A. 248, 87. <sup>3)</sup> I. 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,  $2\frac{1}{2}$  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 trübe. 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  $92^\circ$  schmelzende Blätter dar. Neufeld<sup>1)</sup> gibt für diese Verbindung den Schmp.  $93^\circ$  an.

Sowohl Seekamp<sup>2)</sup> beobachtete bei Gegenwart von Uranylinitrat, wie auch Benrath<sup>3)</sup> bei Gegenwart von Eisenchlorid dieselbe Zersetzung.

Chinasäure: Es interessierte uns zu sehen, ob auch diese Oxy säure, 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  $169^\circ$ . Dies ist der Schmelzpunkt des Hydrochinons,

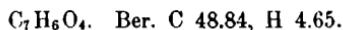
<sup>1)</sup> A. 248, 95.

<sup>2)</sup> A. 278, 373.

<sup>3)</sup> A. 382, 226.

dessen Eigenschaften die Krystalle alle besaßen: Reduktion von Silbernitrat und von Fehlingscher Lösung; mit Eisenchlorid Chinon.

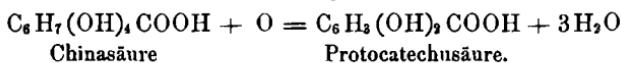
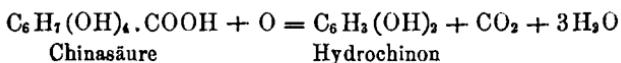
Aus der alkalischen Lösung erhielten wir hingegen nach dem Ansäuern Protocatechusäure, die aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert wurde. Sie schmolz bei 197°<sup>1)</sup>.



Gef. » 48.71, » 4.49,

und gab die bekannte Reaktion mit Eisenchlorid und kohlensaurem Natrium.

Die stattgehabten Reaktionen ließen sich in folgender Weise darstellen:



Von diesen beiden Reaktionen überwiegt die letztere. Noch möchten wir hinzufügen, daß nicht auszuschließen ist, daß bei der Autooxydation der Chinasäure auch Chinon sich gebildet hat, denn es ist bekannt, wie ungemein leicht veränderlich dieser Körper am Licht ist.

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,  $\text{CHO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , bildet, der zuerst nach Limprecht<sup>3)</sup>), und dann mittels verbessertem Verfahren von H. Fecht<sup>3)</sup> erhalten wurde.

Es wurden 4 Kolben von je  $2\frac{1}{2}$  l Inhalt, beschickt mit je 5 g Säure, gelöst in 100 ccm Wasser und mit Sauerstoff gefüllt, von Ende Mai bis Anfang November belichtet. Beim Öffnen derselben machte sich ein schwaches Ansaugen bemerkbar; Kohlensäure war mit Kalkwasser nachweisbar. Die hellgelbe, klare Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung; mit Baryhydrat gekocht gab sie, wie schon Limprecht beobachtete, eine reichliche gelbe Fällung, mit Phenylhydrazin nach kurzer Zeit einen gelben voluminösen Niederschlag.

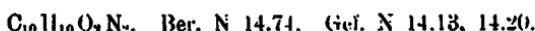
Konzentriert man die Lösung durch Eindampfen im Vakuum, so erhält man ein Destillat, das mit Phenylhydrazin nicht fällt, sauer reagiert und in der Wärme Silbernitrat reduziert: eine Eigenschaft, die auf das Vorhandensein von Ameisensäure hindeutet.

<sup>1)</sup> Siehe Beilstein, II, 1739.

<sup>2)</sup> A. 165, 285 [1873].

3) B. 38, 1272 [1905].

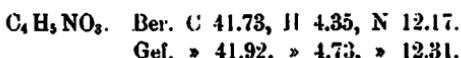
Um den bei der Autoxydation entstandenen Aldehyd zu fassen, haben wir aus des von Fecht beschriebenen Hydrazons und des Oxims bedient. Die im Vakuum auf ca.  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volums konzentrierte Lösung wurde mit essigsaurer Phenylhydrazin versetzt; der orangegelbe, nach kurzer Zeit 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 Ansäubern mit Essigsäure wiedererhalten, wurde nach dem Trocknen wiederholt aus Benzol umkristallisiert. So erhielten wir lanzettförmige, citronengelbe Krystalle vom Schmp. 157°. Fecht gibt den Schmp. 158—159° an. Trotz wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol erhielten wir jedoch bei der Analyse nicht genügend stimmende Zahlen:



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 abzuscheiden.

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 salzaurem 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 Vierkohle, weiter umkristallisiert. Die weißen, durchaus homogenen Krystalle verpufften bei 130°.



Schließlich haben wir auch noch nach den Angaben von Fecht das Oxim in den Dimethyl-fumarsäureester — Beckmanische 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, bio und wieder bräunlich gefärbt.

Durch Filtration getrennt, bestanden sie zum Teil aus der unverändert gebliebenen Säure, zum Teil aus  $\alpha$ -Truxillsäure vom Schmp. 277—278°, deren Bildung sowohl wir<sup>1)</sup> als auch Riiber<sup>2)</sup> 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 Benzoësäure und Ameisensäure.

Wir möchten zum Schluß diese Gelegenheit benutzen, um einige Bemerkungen bezüglich einer Arbeit von Hrn. G. Ing hilleri zu machen die vor zwei Jahren veröffentlicht wurde und die Bildung einer zuckerartigen Substanz (Sorbose) unter Einwirkung des Lichts<sup>3)</sup> betrifft.

Da es uns schien, daß die betreffende Arbeit einige Unwahr-scheinlichkeiten enthielt, haben wir sie zu unserer Belehrung seinerzeit sogleich wiederholt, ohne ihr jedoch eine besondere Bedeutung beizulegen. Wir sehen aber, daß die Ing hillerischen Angaben bereits in die photochemische Literatur übergegangen sind, und auch in einem jüngst erschienenen Lehrbuch der Biochemie<sup>4)</sup> ausführlich erwähnt werden; deshalb glauben wir erklären zu müssen, daß wir seine Versuche nicht haben bestätigen können.

Den Versuch führten wir aus wie Hr. Ing hilleri angibt: 200 ccm 10-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.

<sup>1)</sup> B. 35, 4129 [1902].

<sup>2)</sup> B. 35, 2908 [1902]; siehe auch Bertram-Kürsten, B. 28, 387 [1893].

<sup>3)</sup> H. 71, 105 [1911].

<sup>4)</sup> Victor Gräfe. Einführung in die Biochemie 1913, 34 ff.