

Tartronsäure (Oxy-malonsäure, $\text{COOH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$) und Mesoxalsäure (Dioxy-malonsäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{COOH}$) stehen sich bekanntlich chemisch sehr nahe, und können durch Oxydation und Reduktion unmittelbar ineinander übergeführt werden, auch sind sie als Oxydationsprodukte der Zuckerarten teils mit Bestimmtheit, teils mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen; ferner ist auch Malonsäure von mir schon 1881 in Niederschlägen aus Rübensäften¹⁾, und Mesoxalsäure 1908 von Euler im Saft von *Medicago sativa* aufgefunden worden²⁾. Das Vorkommen jener Säuren in zuckerhaltigen Restsirupen kann daher nicht für überraschend gelten; die Fragen jedoch, auf welche Weise sie im vorliegenden Falle entstanden, in welcher Form sie zugegen, und von welchen sonstigen verwandten Bestandteilen sie etwa begleitet waren, lassen sich nicht einmal vermuthungsweise beantworten.

490. A. Bach: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.

[Aus dem Privatlaboratorium des Verfassers zu Genf.]

(Eingegangen am 17. November 1913.)

Unter gleicher Aufschrift veröffentlichte H. Wieland³⁾ im letzten Hefte der »Berichte« eine Abhandlung, in der er eine umfassende Theorie der Oxydationsvorgänge entwickelt. Es sei mir gestattet, zu seiner interessanten Arbeit einige Bemerkungen zu machen, die zur Orientierung der weiteren Forschung auf diesem Gebiete beitragen mögen.

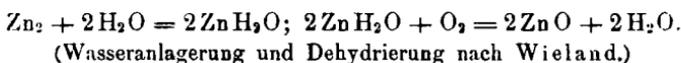
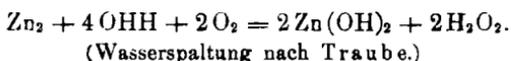
1. Seiner Theorie legt Wieland den bekannten Gedanken M. Traubes zugrunde, daß Wasser sich an jedem Oxydationsprozeß beteiligt. Während aber nach Traube die Oxydation durch Spaltung des Wassers zustande kommt, indem die oxydable Substanz Hydroxyle aufnimmt und der freiwerdende Wasserstoff durch den molekularen Sauerstoff zu Hydroperoxyd oxydiert wird, faßt Wieland den Prozeß als eine Wasseranlagerung und nachträgliche Abspaltung von Wasser-

¹⁾ B. 14, 1183 [1881]. — Nach einer mir erinnerlichen Beobachtung, deren Autor ich aber augenblicklich nicht anzugeben vermag, bildet Malonsäure auch den Hauptbestandteil der Säuren gewisser amerikanischer Erdbeerarten.

²⁾ Euler und Bolin, H. 61, 7; vergl. Eulers ausgezeichnetes Werk »Pflanzenchemie«, Braunschweig 1908, T. 2, S. 181).

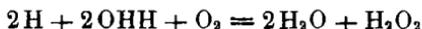
³⁾ B. 46, 3327 [1913].

stoff auf. Für die Oxydation des Zinks z. B. gelten folgende Gleichungen:



2. Gegen die Wielandsche Auffassung erhebe ich zunächst den prinzipiellen Einwand, daß sie der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und mitunter den modernen Anschauungen über das Wesen der chemischen Reaktionen keine Rechnung trägt. Betrachten wir einen einfachen Fall der Oxydation eines Körpers auf Kosten des Wassers, z. B. die Spaltung des Wassers durch Alkalimetalle. Nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation geht hier die Reaktion in der Weise vor sich, daß das Alkalimetall von den im Wasser in minimaler Menge anwesenden H^- - und HO' -Ionen letztere unter Bildung von Alkalihydroxyd aufnimmt. Dadurch wird der Gleichgewichtszustand im Wasser gestört, es erfolgt weitere Dissoziation unter Entbindung von Wasserstoff in den verbrauchten HO' -Ionen äquivalenter Menge. Nach Wieland addiert zunächst das Alkalimetall Wasser und das Additionsprodukt erfährt dann spontan eine Dehydrierung. Wie man sich den näheren Mechanismus der Reaktion vorstellen darf, ist nicht ersichtlich.

3. Ein weiterer prinzipieller Einwand, der der Verallgemeinerung sowohl der Traubeschen wie der Wielandschen Auffassung im Wege steht, ist die Oxydation des Wasserstoffs in statu nascendi. Überträgt man das Traubesche Schema auf die Oxydation des nascierenden Wasserstoffs, so gelangt man ad absurdum, da aus dem Reaktionsverlauf:



hervorgeht, daß der molekulare Sauerstoff leichter den Wasserstoff des Wassers als den nascierenden Wasserstoff oxydiert, und daß letzterer aus Wasser Wasserstoff freimacht. Ähnliches gilt auch für das Wielandsche Schema. Man muß daher annehmen, wie es auch Traube schließlich tat, daß Wasserstoff sich mit molekularem Sauerstoff ohne Vermittlung des Wassers vereinigen kann. Ist dem so, kann man nicht umhin, auch für andre ungesättigte Körper die Möglichkeit einer direkten Oxydation durch den freien Sauerstoff zuzugeben.

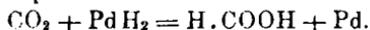
4. Das durch zahllose Versuche festgestellte, konstante Auftreten von Peroxyden bei der langsamen Verbrennung ist von Wieland in seiner Auffassung überhaupt nicht in Erwägung gezogen worden. Freilich kann man die Annahme machen, daß Peroxyde hier keine primären Oxydationsprodukte sind, sondern sekundär, durch die Einwirkung von Hydroperoxyd (aus dem Dehydrierungswasserstoff und

molekularen Sauerstoff) auf die oxydable Substanz entstehen. Für viele Fälle läßt sich die Frage nicht endgültig entscheiden. Es gibt aber Oxydationsreaktionen, für deren Erklärung die Wielandsche Auffassung sich als durchaus unzutreffend erweist. Dies ist nämlich der Fall der Oxydation des Triphenylmethyls. Bekanntlich oxydiert sich letzteres in trockner Benzollösung bei Luftzutritt rasch und quantitativ zu Triphenylmethylperoxyd, $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$. Angenommen, daß auch hier spurenweise anwesendes Wasser katalytisch zur Wirkung kommt, kann man sich keine deutliche Vorstellung von der Wasseranlagerung, der nachträglichen Dehydrierung durch den molekularen Sauerstoff und der schließlichen Umwandlung des ganzen Produktes in Triphenylmethylperoxyd machen. Die Wasseraddition an Triphenylmethyl ist nur in der Weise denkbar, daß ein Molekül durch das Hydroxyl des Wassers zu Triphenylcarbinol oxydiert wird, während ein andres durch den Wasserstoff zu Triphenylmethan reduziert wird. Aus diesen Substanzen kann aber weder durch die Einwirkung des Sauerstoffs, noch durch die des Hydroperoxyds rasch und quantitativ Triphenylmethylperoxyd entstehen. Demgegenüber gibt die von mir vertretene Peroxyd-Theorie der langsamen Verbrennung ein vollständig klares und eindeutiges Bild der Oxydation des Triphenylmethyls.

5. Wieland stützt seine Auffassung durch eine Reihe an und für sich hochinteressanter Versuche. Letztere lassen sich aber ebensogut durch die Wielandsche, wie durch die jetzt geltende Auffassung der auf Wasserspaltung beruhenden Oxydo-Reduktions-Reaktionen erklären. Nehmen wir als Beispiel die von Wieland aufgefundene Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasser in Gegenwart von Palladium:



Er deutet die Reaktion dahin, daß Kohlenoxyd unter dem Einfluß des Palladiums Wasser unter Bildung von Ameisensäure addiert und daß letztere dann durch das Palladium zu Kohlendioxyd dehydriert wird. Meine Deutung ist einfacher: Kohlenoxyd nimmt Hydroxyle auf, während Palladium als Acceptor der entsprechenden Wasserstoffmengen fungiert. Daß beide Erklärungsweisen mindestens gleichberechtigt einander gegenüber stehen, scheint mir offenbar. Einen Beweis für die Richtigkeit seiner Auffassung erblickt Wieland in der Tatsache, daß es ihm gelungen ist, das Auftreten von Ameisensäure in der Reaktionsflüssigkeit nachzuweisen. Daß aber hier die Ameisensäure wirklich ein Zwischenprodukt, und nicht ein Nebenprodukt ist, hat er noch nicht bewiesen. Es ist wohl denkbar, daß die Ameisensäure ein Reduktionsprodukt des entstandenen Kohlendioxyds ist:



Es läge hier eine völlig zulässige Umkehrung der zweiten Wieland'schen Gleichung vor.

6. Seine Dehydrierungs-Theorie überträgt Wieland auch auf das Gebiet der biologischen Oxydationsvorgänge. Er faßt die Oxydations- und Reduktions-Fermente als Dehydrasen auf und spricht die Vermutung aus, daß die Wirkung der ersteren nichts mit der Sauerstoff-Aktivierung zu tun habe. Für die meisten Substrate der Oxydasen-Wirkung (nicht für das Tyrosin und die Harnsäure) ist es ihm gelungen, die typische Oxydation auch in Abwesenheit von Sauerstoff durch die Vermittlung von Palladium zu erzielen. Durch diese Versuche ist bewiesen, daß die hier in Betracht kommenden Substanzen nicht nur durch den freien Sauerstoff, sondern auch auf Kosten des Wassers in Gegenwart von Wasserstoff-Acceptoren oxydiert werden können. Daraus geht aber keineswegs hervor, daß Oxydasen unter Sauerstoff-Ausschluß die gleichen Oxydationen herbeizuführen imstande sind.

Für die Begründung dieser Annahme sind streng durchgeführte Versuche mit den jetzt näher bekannten und leicht isolierbaren Oxydations-Fermenten (Phenolase, Tyrosinase, Peroxydase) erforderlich. Wieland hat wohl die interessante Tatsache festgestellt, daß sowohl lebende, wie durch Aceton und Äther getötete Essigbakterien in Gegenwart von Methylenblau als Wasserstoff-Acceptor unter völligem Sauerstoff-Ausschluß Alkohol zu Essigsäure oxydieren. Er glaubt hiermit die Alkohol-Oxydase ohne Vermittlung des freien Sauerstoffs zur Wirkung gebracht zu haben. Es handelt sich aber hier nicht um eine isolierte Oxydase (die Alkohol-Oxydase ist bisher noch nicht isoliert worden), sondern um die ganze Körpersubstanz der Bakterien mit sämtlichen darin enthaltenen Fermenten. Daß nun bei niederen Lebewesen Vorkehrungen getroffen sind, die den Stoffumsatz auch bei Sauerstoffmangel ermöglichen, ist eine längst bekannte biologische Tatsache. Unter aeroben Bedingungen kommen die auf die Benutzung des freien Sauerstoffs eingestellten Oxydasen zur Wirkung, unter anaeroben erfolgen die Oxydationsprozesse auf Kosten des Wassers, wobei außer dem Wasserstoff-Acceptor (hier Methylenblau) auch Reduktions-Fermente beteiligt sind. Von dem Auftreten des letzteren Oxydationsmodus auf die Nicht-Existenz des ersteren zu schließen, scheint mir unzulässig.

7. Nach Wieland's Auffassung sind Oxydations- und Reduktions-Fermente Dehydrasen, es besteht daher zwischen beiden Ferment-Klassen kein wesentlicher Unterschied. Dementsprechend versuchte Wieland, die Hydrierung des molekularen Sauerstoffs durch das in der Milch vorkommende Reduktions-Ferment zu bewirken, d. h. die

Redukase als Oxydase fungieren zu lassen. Das betreffende, von Schardinger entdeckte Ferment ist jetzt als Perhydridase bekannt. Es reduziert unter Mitwirkung der Aldehyde, die dabei auf Kosten des Wassers zu Säuren oxydiert werden, Farbstoffe zu Leukobasen. Nitrate zu Nitriten usw. Den Versuch führte Wieland in der Weise aus, daß er anstatt der letztgenannten Wasserstoff-Acceptoren molekularen Sauerstoff zur Dehydrierung des Additionsproduktes Salicylaldehyd-Wasser unter Mitwirkung von frischer, roher Milch benutzte. Er fand dabei um 33% mehr Salicylsäure als bei den Kontrollversuchen mit roher Milch in einer Stickstoff- und gekochter Milch in einer Sauerstoff-Atmosphäre. Er ließ aber die Tatsache außer acht, daß rohe Milch neben Perhydridase reichlich Peroxydase, also ein Oxydationsferment, enthält. Die Umwandlung der Redukase in Oxydase ist daher durch diesen Versuch nicht bewiesen worden.

Meine Schlußfolgerungen fasse ich folgenderweise zusammen:

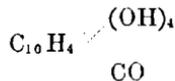
I. Die langsame Verbrennung oxydabler Substanzen erfolgt sowohl durch direkte Aufnahme von molekularem Sauerstoff als auch durch Wasserspaltung und Aufnahme von Hydroxylen unter gleichzeitiger Mitwirkung von Wasserstoff-Acceptoren¹⁾.

II. Die Traube-Engler-Bachsche Theorie der langsamen Verbrennung umfaßt sämtliche, auf das Gebiet der Oxydationsvorgänge bezügliche Tatsachen, darunter auch die von Wieland festgestellten. Die Wielandsche Dehydrierungs-Theorie versagt dagegen völlig bei der Interpretation mancher wichtigen Erscheinungen auf diesem Gebiete.

491. H. F. Dean und M. Nierenstein: Über Purpurogallin. II.

(Eingegangen am 17. November 1913.)

Wie vor kurzem gezeigt wurde²⁾, läßt sich die Bruttoformel des Purpurogallins, $C_{11}H_8O_3$, unter Zugrundelegung des Naphthalin-Kerns in



auflösen. Wir haben nun des weiteren gefunden, daß sich das Purpurogallin in alkalischer Lösung mittels Sauerstoffs zu Pyrogallol-

¹⁾ Näheres über diesen Gegenstand in meinem Aufsätze »Oxydationsprozesse in der lebenden Substanz« in C. Oppenheimers »Handbuch der Biochemie«, Ergänzungsband, Jena 1913.

²⁾ Nierenstein und Spiers, B. 46, 3151 [1913].