

Über die Oxydationswirkung verdünnter Salpetersäure im Sonnenlicht;

von

Alfred Benrath.

Als ich vor einiger Zeit die Oxydationswirkung von Eisenchlorid im Lichte¹⁾ besprach, wies ich darauf hin, daß Eisennitrat in salpetersaurer Lösung viel kräftiger zu oxydieren vermöge, da es nicht nur Wasserstoff entziehe, sondern auch Sauerstoff übertrage. Ich habe einige Versuche darüber angestellt, die deshalb von Interesse sind, weil sie zugleich mit den Versuchen von Baudisch²⁾ einiges Licht auf die Nitratassimilation in den Pflanzen zu werfen scheinen.

Die zu untersuchende Substanz wurde in doppelt-normaler Salpetersäure, die mit etwas Ferrinitrat versetzt war, aufgelöst, und die Lösung insoliert.

Wenn auch diese Versuchsanordnung nicht völlig derjenigen entspricht, die man in den Pflanzen anzunehmen hat, so ist sie doch nicht ohne Berechtigung. Da nämlich in den Pflanzen hauptsächlich Säuren oxydiert werden, so wird stets aus dem Kaliumnitrat eine beträchtliche Menge Salpetersäure in Freiheit gesetzt, so daß man annehmen kann, daß die oxydierende Substanz die leicht zersetzliche Salpetersäure und nicht das verhältnismäßig stabile Nitrat ist.

Da Eisenchlorid Fettsäuren nicht angreift und Oxysäuren zu Aldehyden und Ketonen oxydiert, so suchte ich zunächst zu ermitteln, in welcher Weise diese Substanzen von Ferrinitrat in salpetersaurer Lösung verändert werden.

Aus den Lösungen von Essigsäure, Amidoessigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Malonsäure, Bern-

¹⁾ Benrath, Ann. Chem. Jahrgang 1911. Vergl. C. Neuberg, Biochem. Ztg. 29, 279 (1910).

²⁾ Baudisch, Ber. 44, 1009 (1911).

steinsäure und Brenzweinsäure entwickelten sich nach kurzer Zeit im Licht kontinuierlich Gasblasen, und die Flüssigkeiten färbten sich zuerst hellrosa, dann kirschrot. Dieselbe Färbung nehmen Lösungen von Aldehyden in eisenhaltiger Salpetersäure beim Stehen im Dunkeln an. Nach Baudischs Untersuchungen kann man sie wohl als Hydroxamsäurefärbung ansprechen.

Das Gas bestand aus Stickoxydul und etwas Kohlensäure. Stickoxyde entstanden nur in verschwindender Menge.

Alle untersuchten Säuren lieferten Formaldehyd. Bei der Essigsäure und der Malonsäure ist das ohne weiteres klar, weil man als erstes Oxydationsprodukt der ersteren Glyoxylsäure, der letzteren Mesoxalsäure annehmen muß, die im Lichte leicht Kohlendioxyd abspalten und in Formaldehyd übergehen. Formaldehyd wird dann zu Ameisensäure weiter oxydiert. Amidoessigsäure wird zunächst zu Glykolsäure verseift¹⁾, welche zu Glyoxylsäure oxydiert wird. Die dabei entstehende salpetrige Säure liefert durch Diazotierung des Glykokolls neue Mengen von Glykolsäure.

Bei der Oxydation der Bernsteinsäure, die unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Propionsäure übergeht, sollte man, ebenso wie bei der Oxydation dieser Säure selbst, Acetaldehyd erwarten, der aus intermediär gebildeter Brenztraubensäure durch Abspaltung von Kohlensäure entsteht. Tatsächlich geht bei der Destillation der neutralisierten Lösung ein Aldehyd über, der mit Jod Jodoform liefert, also die Gruppe CH_3CO enthält. Es gelang aber nicht, ihn einwandfrei zu identifizieren. Er entsteht nur in kleinen Mengen, da er leicht weiter zu Glyoxylsäure und Glyoxal oxydiert wird.

Isobuttersäure lieferte, wie vorauszusehen war, Aceton, welches mittels der Nitroprussidreaktion leicht nachzuweisen war, und welches seinerseits zu Formaldehyd und Essigsäure oxydiert wird.

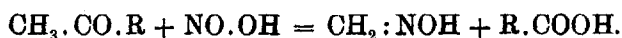
Brenzweinsäure und die aus ihr entstehende normale Buttersäure werden gleichfalls bis zum Formaldehyd abgebaut. Außer diesem waren noch andere Aldehyde, aber kein

¹⁾ Vergl. Neuberg a. a. O.

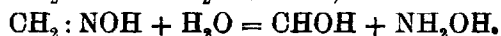
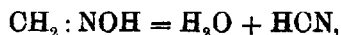
Aceton, in dem Destillat vorhanden. Es gelang nicht, sie zu isolieren. Der Mechanismus der Reaktion ist wohl der, daß die dem Carboxyl benachbarte CH_2 -Gruppe in Carbonyl verwandelt wird, worauf sich Kohlendioxyd absplattet, und der nächst niedrige Aldehyd entsteht, der dann zur Säure weiter oxydiert wird.

Außerdem liefern mit Ausnahme der Essigsäure alle die genannten Säuren Blausäure in großen Mengen. Damit ist ein anderes Beispiel für die photochemische Bildung stickstoffhaltiger Substanzen gegeben.

Daß bei der Oxydation organischer Stoffe mit Salpetersäure in der Hitze Blausäure oder Nitrile entstehen, ist eine häufig beobachtete Erscheinung. Tollens¹⁾ fand Blausäure unter den Oxydationsprodukten der Lävulinsäure. Hantzsch²⁾ gab eine Erklärung für ihre Entstehung: Salpetrige Säure, das erste Reduktionsprodukt der Salpetersäure, lagert sich an Stoffe an, deren Formel die Konfiguration $\text{CH}_3\cdot\text{COR}$ aufweist. Es bildet sich dabei Oximidomethan und die nächst niedrige Säure:



Oximidomethan zerfällt in zweierlei Weise; entweder spaltet es Wasser ab und geht in Blausäure über, oder es nimmt Wasser auf und bildet Formaldehyd und Hydroxylamin:



Wenn demnach Blausäure bei einer photochemischen Oxydation auftritt, kann man auch Formaldehyd erwarten. Alle bisher angestellten Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermutung dargetan.

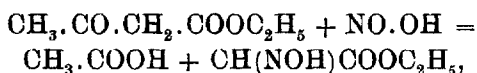
Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern Blausäure alle Ketone und Ketosäuren, welche die Gruppe $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ enthalten, also Aceton, alle Methyl-Alkyl-Ketone und alle

¹⁾ Ann. Chem. 206, 257 (1880).

²⁾ Dasselbst 222, 65 (1884).

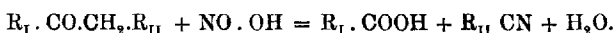
Substanzen, die Aceton bei der Oxydation geben, wie Isopropylalkohol, Isobuttersäure, Citronensäure usw., außerdem Lävulinsäure, Brenztraubensäure und alle Säuren, die in diese durch Oxydation übergehen, wie Milchsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure usw. Bemerkenswert ist es, daß Acetessigester nicht zu Blausäure oxydiert wird.

Nach Pröppers¹⁾ Untersuchungen greift die salpetrige Säure bei dieser Säure die CH_2 -Gruppe an, derart, daß Oximidoessigsäure gebildet wird:



aus der unter Abspaltung von Wasser das Halbnitril der Oxalsäure entsteht.

Ganz allgemein gibt nach Hells²⁾ Beobachtungen salpetrige Säure mit Ketonen von der Konfiguration $\text{R}_I \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}_{II}$ Nitrile im Sinne der Gleichung:



Hochmolekulare Fettsäuren gehen in ähnlicher Weise in Nitrile mit geringerem Kohlenstoffgehalt über.³⁾ Ob die Nitrilbildung auch im Lichte stattfindet, ist noch nicht nachgewiesen. Jedenfalls ist es wahrscheinlich, daß die Blausäurebildung nur ein spezieller Fall dieser allgemeinen Reaktion ist.

Aus der vorliegenden Arbeit geht hervor, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure alle aliphatischen Säuren Aldehyde und Ketone und zuletzt Formaldehyd geben, und daß die salpetrige Säure auf Ketone von der Konfiguration $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ unter Bildung von Blausäure und Formaldehyd einwirkt. Aus der Rotfärbung der eisenhaltigen Lösungen kann man außerdem entnehmen, daß die bei der Oxydation entstehenden Aldehyde im Sinne der von Baudisch aufgefundenen Reaktion in Hydroxamsäuren verwandelt werden.

¹⁾ Ann. Chem. 222, 46 (1884).

²⁾ Hell u. Kitrosky, Ber. 24, 979 (1891).

³⁾ Wahlfors, Ber. 23. Ref. 404 (1890). Hell u. Kitrosky a. a. O.

Wenn sich auch Hydroxamsäuren und Blausäure aus ihren Komponenten auch im Dunkeln bilden, so wird die Reaktion doch im Lichte stark beschleunigt. Die Komponenten aber — salpetrige Säure, Aldehyde, Ketone — entstehen unter den in den Pflanzen gegebenen Bedingungen nur im Licht. Die Vermutung Schimpers und Baudischs, daß die Stickstoff-assimilation eine Lichtreaktion sei, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Königsberg i. Pr., Chemisches Laboratorium der Universität.
