

Die Substanz wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1902 g Sbst.: 0.3671 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₅N₂S. Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 52.21, » 4.36.

Das β -Naphthalinsulfo-*l*-asparagin ist in Wasser und Alkohol auch in der Hitze recht schwer löslich, leicht löslich in wäßriger Sodalösung. Es krystallisiert in feinen Blättchen vom Schmp. 192—193° (korr.).

Carbäthoxyl-*l*-asparagin.

5 g wasserhaltiges Asparagin werden in 34 ccm *n*-Natronlauge gelöst und mit 3.7 g Chlorkohlensäureäthylester kombiniert, indem man zum Abstumpfen der bei der Reaktion sich bildenden Salzsäure 1.7 g Soda zufügt. Die wäßrige Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Dieser scheidet beim Erkalten 5 g des Carbäthoxyl-*l*-asparagins ab.

Zur Analyse wurde es nochmals aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1363 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 17.0 ccm ¹/₁₀-*n*. Ammoniak.

C₇H₁₂O₅N₂. Ber. C 41.18, H 5.93, N 13.72.

Gef. » 40.96, » 5.92, » 13.30.

Das Carbäthoxyl-*l*-asparagin ist leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, nur mäßig löslich in Aceton, überaus schwer löslich in Äther. Aus Alkohol krystallisiert es in schön ausgebildeten, meist langen, schmalen Prismen. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es bei 169—171° (korr.).

692. G. W. Heimrod und P. A. Levene: Die anodische Oxydation der Aldehyde.

[Aus dem Rockefeller Institute for Medical Research, New-York.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Durch Versuche über die Oxydation von Aminosäuren an blanken Platin-Anoden wurden wir veranlaßt, entsprechende Versuche an Aldehyden zu machen, da sich in Analogie mit der rein chemischen Oxydation gezeigt hatte, daß die Aldehyde der nächst tieferen Kohlenstoffgruppe als erste Oxydationsprodukte der Aminosäuren auftreten.

Die Literatur über die elektrolytische Oxydation von Aldehyden ist bislang sehr spärlich. Dony-Hénault¹⁾ hat zwar die elektrischen Verhältnisse bei Verwendung einer 20-prozentigen Acetaldehydlösung in 0.9-%/1 Schwefelsäure untersucht, dabei jedoch gefunden, daß die Potentialstromkurve fast identisch ist mit der der entsprechenden Schwefelsäurelösung. Hieraus wäre zu folgern, daß unter den dort eingehaltenen Bedingungen Acetaldehyd kein Depolarisator ist, also die Entwicklung anodischen Sauerstoffs nicht zu verhindern vermag. Demgegenüber hat Slaboszewicz²⁾ bewiesen, daß das Potential des Acetaldehyds in saurer Lösung um etwa 0.2 Volt höher liegt, als dasjenige des Alkohols, eines sehr guten Depolarisators. Mit anderen Worten, Aldehyd kann mit Sauerstoff von niedrigerem Druck oxydiert werden als Alkohol und stellt in saurer Lösung einen starken Depolarisator dar. Ähnlich hat Baur³⁾ die Potentiale von Acetaldehydlösungen in ca. $\frac{1}{1}$ -Natronlauge gemessen, wobei sich ergab, daß Acetaldehyd auch in alkalischer Lösung ein starker Depolarisator ist.

In Übereinstimmung hiermit konnte Law⁴⁾, der die aliphatischen Aldehyde in schwefelsauren Lösungen an blanken Platin-Anoden oxydierte, die entsprechenden Fettsäuren isolieren, während sich nebenher geringe Mengen von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff bildeten.

So entstand bei einem fast quantitativen Verbrauch des Sauerstoffs aus Formaldehyd Ameisensäure, aus Acetaldehyd Essigsäure usw.

In unseren eigenen Versuchen mit Aminosäuren hatten wir stets eine merkliche Oxydation des Aldehyds zu den entsprechenden Fettsäuren beobachtet. Da wir jedoch in alkalischer Lösung arbeiteten, hielten wir es für nötig, auch in diesem Sinne unsere Beobachtungen zu ergänzen.

Zur Ausführung unserer Versuche benutzten wir als Anodenraum ein kleines Glasgefäß, dessen eine vertikale Seite eine mit Gummibändern luftdicht angeschlossene, poröse Tonplatte bildete. Durch dieses Gefäß trat die Anodenflüssigkeit von unten ein; sie wurde oberhalb der Anode mitsamt den jeweils entwickelten Gasen abgesogen. Die gasförmigen und flüssigen Produkte traten in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß über, in welchem durch langsames Auslaufen des Quecksilbers genügend Unterdruck zur Aufrechterhaltung der Zirkulation erzeugt wurde. Von Zeit zu Zeit konnten dann die Gase in eine mit Wasser gefüllte Flasche übergedrückt werden, von

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 534 [1900].

²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **42**, 343. ³⁾ Diese Berichte **34**, 3732 [1901].

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 198 [1905].

wo sie zur Analyse gelangten. Das Anodengefäß war in ein größeres, mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure gefülltes Standgefäß eingehängt, in welchem die Flüssigkeit durch eine gleichzeitig als Kathode dienende bleierne Kühlschlange auf jeder gewünschten Temperatur gehalten werden konnte. Als Anode selbst diente ein 23.6 cm langer und 1.45 mm dicker, spiralig aufgewundener Platindraht. Bei 1 Ampere berechnet sich die Stromdichte an der der porösen Zellwand zugekehrten Seite zu $D_A = 0.186$ amp/ccm.

Als Maß des durch die Zelle geschickten Stromes diente das Gewicht des Wassers, welches durch die Gase eines in den Stromkreis geschalteten Knallgas-Coulometers verdrängt wurde.

Der verwendete Acetaldehyd war ein Kahlbaumsches Präparat, das unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure destilliert war. Zur Herstellung der neutralen Aldehydlösung wurden 30 g des Destillats mit Natriumsulfatlösung zu 200 ccm verdünnt, so daß die Lösung an $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ gesättigt war.

Bei den Versuchen mit sauren Lösungen wurde eine gleiche Menge Acetaldehyd mit ca. normaler Schwefelsäure zu 200 ccm Lösung verdünnt, wodurch der Titer auf ca. 0.85- $\frac{n}{1}$ fiel.

Zur Herstellung alkalischer Lösungen verwendeten wir ungefähr 10 g Aldehyd mit der entsprechenden Menge *n*-Natronlauge, welche zuvor auf 0° abgekühlt war. Aber selbst dann war die Aldol-Kondensation und Harzbildung beträchtlich: während der Elektrolyse bedeckte sich die Elektrode mit einem zähen, braunen Aldehydharz.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit bei neutraler und saurer Lösung mit Magnesia versetzt und zur Vertreibung des Überschusses an Aldehyd abgedampft. Dann wurde unter Zusatz von Schwefelsäure die organische Säure abdestilliert und in Bariumhydroxydlösung von bekanntem Titer aufgefangen. Die Titration ergab dann die Menge der überdestillierten Säure. Bei den alkalischen Lösungen wurde vor dem Abdampfen Magnesiumsulfat zugesetzt, um die Hydroxylionen-Konzentration möglichst zu verringern. Auch mußte hier die gebildete und in Barythydrat aufgefangene Kohlensäure durch Bestimmung des in Lösung verbliebenen Barium-Ions berechnet werden.

Waren die quantitativen Zahlen ermittelt, so wurde die organische Säure als Silbersalz identifiziert, was indessen nur mit Schwierigkeiten geschehen konnte, da das entstandene Aldol sehr hartnäckig am Bariumsalz haftete. Durch wiederholtes Eindampfen der schwach alkalischen Lösung im Vakuum und Ausfällen mit Bariumcarbonat, an dem Aldehydharz haftet, war es jedoch möglich, auch bei neutralen und sauren Elektrolysen ein Salz zu gewinnen, daß die Aldehyd-Reaktion

mit Tollenschem Reagens nur sehr schwach zeigte. Das Bariumsalz konnte dann mit Schwefelsäure zersetzt werden, die Säure mit Äther ausgeschüttelt und das Silbersalz in bekannter Weise hergestellt und zur Analyse durch Umkrystallisation gereinigt werden.

Die Ergebnisse unserer Elektrolysen waren die folgenden:

1. C_2H_4O und Na_2SO_4 . Anodenflüssigkeit schwach sauer durch Elektrolyse.

	Amp.	Temp.	D_A	O_2 korr.	Anodengase	Gesamtsäure
1.	1	5°	0.186	425.4 ccm	6 ccm	34.1 ccm $\frac{3}{1}$
2.	1.2	4— 5°	0.223	395 »	8.8 »	

Die Anodengase bestanden aus:

	O_2	CO_2	CO	N_2
1.	1 ccm	1	2.1	1.9
2.	2.3 »	2.6	2	1.9

wobei der Stickstoff wohl daher rührte, daß der Apparat und die Lösung nicht völlig luftfrei waren. Vernachlässigen wir die kleineren Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd, so ergibt sich aus der Gleichung $2CH_3.CHO + O_2 = 2CH_3.COOH$, daß 425.4 ccm Sauerstoff 38.27 ccm $\frac{3}{1}$ -Säure liefern müssen. In Anbetracht einiger unvermeidlicher Verluste und Unzulänglichkeiten der Bestimmungsmethode erscheinen die gefundenen 34.1 ccm der Säure als in genügender Übereinstimmung mit der Theorie stehend. Aus dem Produkt der zweiten Elektrolyse wurden reichliche Mengen Silbersalz hergestellt, welches die folgenden Analysenzahlen ergab:

0.0956 g Silbersalz hinterließen bei der Verbrennung 0.0622 g Silber = 65.06 % Ag (Silberacetat = 64.65 % Ag).

Demnach folgt, daß fast 100 % Sauerstoff zur Oxydation aufgenommen werden, von dem nur geringe Mengen für die Verbrennung zu Kohlenoxyd und Kohlensäure dienen. Die Reaktion führt demnach beinahe quantitativ nach obiger Gleichung zur Bildung von Essigsäure.

2. Dasselbe Resultat ergibt sich bei schwefelsaurer Anodenflüssigkeit (ca. 0.85- $\frac{3}{1}$. Schwefelsäure).

Amp.	Temp.	D_A	O_2 korr.	Anodengase
1	5°	0.186	454	6 ccm

Die Anodengase bestanden aus:

O_2 0.8 ccm	CO_2 1.3	CO 2.2	N_2 1.7
---------------	------------	--------	-----------

Das umkrystallisierte Silbersalz gab folgende Analysenresultate:

0.2546 g Salz hinterließen	0.1632 g Ag = 64.10 %.
0.2491 » » »	0.1602 » » = 64.43 %.

Die Oxydation führt demnach auch hier fast quantitativ zur Bildung von Essigsäure. Minimale Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd entstehen als Nebenprodukte.

In allen Fällen konnte Essigsäure außerdem durch die Kakodyl- und Essigätherprobe nachgewiesen werden. Ameisensäure war durch die Quecksilberreaktion nicht nachweisbar.

3. In alkalischer Anodenflüssigkeit (ca. 0.9-%₁ Natronlauge) ergab sich dagegen ein wesentlich anderes Bild.

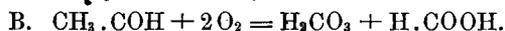
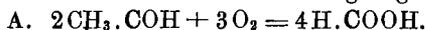
Amp. Temp.	D _A	O ₂ korr.	Anodengase (nicht korr.)	Gesamt- säure	H ₂ CO ₃	Organ. Säure	
1—1.5	5°	0.186—0.28	365.9	82.8 ccm	19.95 ccm ² / ₁	5.78 ccm	14.7 ccm

Die Anodengase bestanden aus:

O ₂	CO ₂	CO	Rückstand (nicht bestimmt)
25.2 ccm	—	53.8 ccm	3.8 ccm

Hieraus folgt, daß 92.2 % des Sauerstoffs absorbiert waren; mit Berücksichtigung dieser Korrektur berechnet sich aus der Reaktion $2\text{CH}_3.\text{COH} + \text{O}_2 = 2\text{CH}_3.\text{COOH}$ ein Gesamttiter von 32.68 ccm ²/₁-Säure, eine Zahl, die mit der experimentell gefundenen (19.95) sehr wenig im Einklang steht.

In Übereinstimmung mit der Esterprobe mittels Alkohol und Schwefelsäure, die mehr auf den Geruch von Ameisensäureester deutete, ergab die Quecksilberreaktion große Mengen von Ameisensäure. Betrachten wir die Reaktionen, die sonst noch möglich sind, so finden wir, daß Ameisensäure nach zwei Gleichungen gebildet werden kann:



Schema A würde aus der aufgenommenen Sauerstoffmenge 21.79 ccm ²/₁-, B 24.51 ccm ²/₁-Säure bilden. Nach B aber müßten ²/₃ 16.34 ccm ²/₁ H₂CO₃ primär gebildet werden, während wir nur 5.78 ccm gefunden haben. So ist demnach wohl anzunehmen, daß A das richtige Bild des Anodenvorganges darstellt, und daß folglich Kohlensäure nur sekundär gebildet wird.

Unter dieser Annahme können wir für die sekundären Vorgänge (Oxydation zu Kohlenoxyd und Kohlensäure) Korrekturen anbringen. So würden 53.8 ccm CO = 47.8 ccm korr., wenn aus CH₃.CHO entstanden, 35.9 ccm O₂, 5.78 ccm ²/₁-H₂CO₃ = 80.88 ccm O₂ erfordern. Die sekundären Vorgänge verlangten also 116.78 ccm O₂, wonach 294.1 ccm O₂ zur primären Oxydation verblieben, welche nach Schema A 14.8 ccm ²/₁-Ameisensäure bilden sollten. Diese Zahl ist in guter Übereinstimmung mit den oben gefundenen 14.7 ccm. Da ein Silber-salz nicht zu erhalten war, so ist es wahrscheinlich, daß Essigsäure, wenn überhaupt, nur in kleinen Mengen entsteht.

Demnach scheint es also wenig zweifelhaft, daß in alkalischer Lösung, wenigstens unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, Acetaldehyd an blankem Platin glatt zu Ameisensäure oxydiert wird, wobei das Ameisensäure-Ion leicht weiter zu Kohlenoxyd und

Kohlensäure oxydiert werden kann. Im Gegensatz dazu führt die Oxydation in neutraler (resp. schwach saurer) oder in ca. $\frac{1}{10}$ -saurer Lösung quantitativ zur Bildung von Essigsäure. In beiden Fällen jedoch ist nur ein Bruchteil des vorhandenen Polarisators oxydiert, und ohne Zweifel ist es nur dadurch möglich, die Reaktion ziemlich einheitlich verlaufen zu lassen.

An dieser Stelle wollen wir nicht unerwähnt lassen, daß Renard¹⁾ im Jahre 1875 bei der anodischen Oxydation von Äthylalkohol in schwefelsaurer Lösung neben Aldehyd, Essigester und Äthylschwefelsäure auch Ameisenester als Reaktionsprodukt gefunden hat. Da aber über die elektrischen Verhältnisse nichts bekannt ist, so ist es schwer, diese Angabe zu prüfen. Wahrscheinlich aber muß, wenn Äthylformiat wirklich bei der Elektrolyse reinen Äthylalkohols in saurer Lösung entsteht, seine Bildung nach unseren Resultaten als sekundäres Oxydationsprodukt des primär entstandenen Acetaldehyds aufgefaßt werden.

Was nun die Analogie unserer Aldehyd-Oxydation zu Essigsäure und zu Ameisensäure mit der auf rein chemischem Wege betrifft, so ist es ja bekannt, daß normaler Weise immer die erstere leicht durchzuführen ist. Dagegen scheint die Bildung von Ameisensäure direkt von Acetaldehyd aus bis jetzt nicht gelungen zu sein. Zwar haben Hammelmeyer²⁾ und Nef³⁾ gefunden, daß sie bei der Oxydation von Natriumalkoholat in trockenem Sauerstoff neben größeren Mengen Kohlensäure und Oxalsäure entsteht. Doch konnte Dennis⁴⁾ bei der Oxydation von Aldehyd mit alkalischem Permanganat keine Ameisensäure, sondern nur Oxalsäure und Kohlensäure erhalten.

Ohne auf den wahrscheinlichen Mechanismus dieser Reaktion hier näher einzugehen, wollen wir nur kurz erwähnen, daß es uns bis jetzt nicht gelungen ist, bei anderen aliphatischen Aldehyden einen dem beim Acetaldehyd aufgefundenen entsprechenden Abbau zu beobachten. So gaben Butyraldehyd und Isobutyraldehyd in ca. $\frac{1}{10}$ -Natronlauge neben großen Mengen Kohlensäure nur geringe Mengen der entsprechenden Fettsäuren. Beim Isobutyraldehyd wurden jedoch außerdem beträchtliche Mengen Aceton gebildet. In keinem Fall war dagegen Ameisensäure nachzuweisen. Da aber beide Aldehyde in Wasser nur spärlich löslich sind, so waren die Bedingungen für die totale Verbrennung zu Kohlensäure infolge Mangels an einem Depolarisator sehr günstig. Wir hoffen, auf die vielen unerledigten Fragen, die sich uns im Anschluß an unsere Resultate aufdrängen, bald in ausführlicher Weise näher eingehen zu können.

¹⁾ Compt. rend. **80**, 105.

²⁾ Monatsh. für Chem. **12**, 151.

³⁾ Ann. d. Chem. **318**, 177.

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. **38**, 561 [1907].