

416. Wilhelm Traube: Über die Autoxydation aliphatischer Amino- und Hydroxyl-Verbindungen. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1910.)

Nachdem Schönbein vor längerer Zeit beobachtet hatte, daß beim Behandeln metallischen Kupfers mit Ammoniakflüssigkeit und Sauerstoff neben der Lösung des Kupfers eine Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure erfolgt, stellte später O. Loew fest, daß auch eine fertige Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak gasförmigen Sauerstoff absorbiert unter Bildung von Ammoniumnitrit.

Diese Feststellung Loews habe ich kürzlich¹⁾ dadurch erweitert, daß ich zeigte, daß, wie die Lösung des Kupfers in Ammoniak, auch die Lösungen des Metalles in den wäßrigen Auflösungen der aliphatischen Amine und Aminosäuren Luftsauerstoff absorbieren. Gleiches Verhalten zeigten ferner die Fehlingsche Lösung, die Auflösung des Kupfers in alkalischer Glycerinlösung und ähnliche Kupferlösungen. Der aufgenommene Sauerstoff wird in allen Fällen zur weitgehenden Oxydation der organischen Verbindungen verbraucht.

Da nach den neueren Untersuchungen alle die genannten Lösungen das Kupfer unzweifelhaft als Komplexverbindung, also verbunden mit Ammoniak bzw. den Amino- oder Hydroxyl-Körpern, enthalten, so ergab sich als Schlußfolgerung, daß das Kupferoxyd-Ammoniak und ebenso die komplexen Kupfersalze der aliphatischen Amino- und Hydroxyl-Verbindungen autoxydabel sind, resp. daß die letzteren Verbindungen, die für sich der Autoxydation nicht fähig sind, ebenso wie das Ammoniak die Fähigkeit dazu erlangen, sobald sie sich mit Kupfer zu Komplexverbindungen vereinigen. Für das Zustandekommen der Autoxydation ist, wie sich weiterhin ergab, eine gewisse Hydroxylionen-Konzentration erforderlich.

Zur Ergänzung der früheren Resultate seien hier die folgenden, nach der quantitativen Seite besser durchgearbeiteten Versuche mitgeteilt, bei denen die Versuchsanordnung gegenüber der damaligen etwas abgeändert ist, und welche die Oxydation des Glycerins, der Glycerinsäure, Gluconsäure, Glykolsäure, Milchsäure und des Glykokolls betreffen.

Der zur Ausführung der Versuche dienende Apparat war der früher beschriebene; an Stelle des damals verwendeten Kalihydrates

¹⁾ B. 43, 763 [1910].

wurde jetzt jedoch Bariumhydrat gewählt, weil dies die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes sehr erleichterte. Die Oxydation verlief bei Anwesenheit des Baryts insofern anders, als jetzt fast immer die Entstehung bedeutender Mengen Kohlensäure festgestellt werden konnte, was früher nicht der Fall gewesen war; daneben traten wie vordem Ameisensäure und in vielen Fällen Oxalsäure auf. Für die Autoxydation der meisten Verbindungen ergaben sich aus der quantitativen Bestimmung der Oxydationsprodukte einfache Formeln für den Reaktionsverlauf.

1. 10 g Glycerin wurden mit 300 ccm heißem, 26 % Baryt enthaltendem, völlig klarem Barytwasser versetzt, die Lösung mit Kupferhydrat gesättigt und die Mischung 5 1/2 Stdn. bei einer Temperatur von 70° in einer von Kohlensäure völlig freien Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Hierbei wurden etwa 8.1 g Sauerstoff absorbiert.

In der Flüssigkeit war im Verlaufe des Versuches ein starker, Kupfer und Barium enthaltender Niederschlag entstanden, während die Flüssigkeit sich nahezu entfärbt hatte. Das Gewicht des Niederschlages betrug nach dem Trocknen rund 29 g. Seine Analysen ergaben:

0.9542 g Sbst.: 0.0318 g CO₂ = 14.78 % BaCO₃. — 1.4847 g Sbst.: 0.0497 g CO₂ = 14.92 % BaCO₃. — 0.4358 g Sbst.: 0.0766 g CaO = 70.66 % BaC₂O₄. — 0.5149 g Sbst.: 0.0918 g CaO = 71.67 % BaC₂O₄. — 0.4474 g Sbst.: 0.0460 g CuO = 10.52 % CuO.

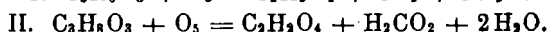
Die Bestimmung der Kohlensäure wurde in üblicher Weise im Bunsenschen Apparat vorgenommen.

Für die Oxalsäure bzw. Bariumoxalat-Bestimmungen wurde eine abgewogene Menge des Niederschlages mit einem geringen Überschuß stark verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates das in Lösung gegangene Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Essigsäure und Natriumacetat versetzt und mit Calciumchlorid-Lösung die Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wurde als Calciumoxyd zur Wägung gebracht und aus seinem Gewichte die in der Analysensubstanz enthaltene Menge Bariumoxalat berechnet.

Das Filtrat des oben erwähnten, beim Oxydationsversuch entstandenen, kupfer- und bariumbaltigen Niederschlages wurde mit Kohlensäure in der Wärme behandelt, um den überschüssigen Baryt zu entfernen, und das Filtrat vom Bariumcarbonat eingedampft, wobei 8.1 g Bariumformiat erhalten wurden.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß von den 10 g Glycerin, die für den Versuch angewendet wurden, 8.4 g oxydiert worden sind, und zwar etwa 2 g unter Bildung von Oxalsäure und Kohlen-

säure nach Gleichung I, der Rest nach Gleichung II unter Entstehung von Oxalsäure und Ameisensäure.



Diesem Reaktionsverlauf entspricht recht gut auch der Verbrauch an Sauerstoff.

2. 10 g Glycerin wurden mit 300 ccm heißem Wasser vermischt, in welchem 48 g Baryt (wasserfrei) gelöst waren, die klare Lösung mit Kupferhydrat gesättigt und die Mischung sodann bei etwa 67° in einer von Kohlensäure freien Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Innerhalb 7 Stunden wurden dabei etwa 8.9 g des Gases aufgenommen. Das Gewicht des entstandenen Niederschlages betrug nach dem Trocknen 30 g. Aus dem Filtrat wurden nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure und Eindampfen der vom Bariumcarbonat getrennten Flüssigkeit 9.9 g Bariumformiat erhalten.

Die Analyse des ersten, Barium und Kupfer enthaltenden Niederschlages ergab:

1.2208 g Sbst.: 0.0344 g $\text{CO}_2 = 12.63\%$ BaCO_3 . — 0.5720 g Sbst.: 0.1104 g $\text{CaO} = 76.71\%$ BaC_2O_4 . — 0.7371 g Sbst.: 0.0648 g $\text{CuO} = 8.80\%$ CuO .

Hieraus berechnet sich, daß, was auch in leidlicher Übereinstimmung mit der absorbierten Sauerstoffmenge steht, etwa 9.5 g Glycerin oxydiert worden sind, davon 8.8 g nach der obigen Gleichung II, der Rest nach Gleichung I.

3. 10 g Glycerinsäure wurden mit 190 ccm heißem, klarem Barytwasser (enthaltend 27 g wasserfreien Baryt) versetzt, die Mischung mit 4 g Kupferhydrat versetzt, das sich nicht völlig löste, und das Ganze mit Sauerstoff 6—7 Stunden bei 67° geschüttelt. Hierbei gelangten 3.1 g Sauerstoff zur Absorption, und es entstand ein grauer Niederschlag im Gewicht von 31 g. Aus dem Filtrat vom letzteren konnte Ameisensäure nicht isoliert werden. Die Analyse des Niederschlages ergab:

1.5374 g Sbst.: 0.0792 g $\text{CO}_2 = 23.00\%$ BaCO_3 . — 0.5982 g Sbst.: 0.0510 g $\text{CaO} = 34.28\%$ BaC_2O_4 . — 0.8064 g Sbst.: 0.0684 g $\text{CaO} = 34.09\%$ CaC_2O_4 .

Außerdem enthielt der Niederschlag 10.1% Kupferoxyd und wahrscheinlich auch auskrystallisiertes Bariumhydroxyd resp. andere, nicht bestimmbare Bariumverbindungen. Aus den Zahlen ergibt sich jedenfalls, daß 4—5 g Glycerinsäure nach der Gleichung $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 + \text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ oxydiert worden sind.

4. 15 g gluconsaures Barium wurden mit 220 ccm klarem, 26.6 g wasserfreien Baryt enthaltendem Barytwasser vermischt, zur

Flüssigkeit 2 g Kupferhydrat gefügt und die blaue Flüssigkeit bei etwa 65° während 7 Stunden in einer kohlenstofffreien Sauerstoffatmosphäre geschüttelt, wobei ca. 3.5 g Sauerstoff aufgenommen wurden und etwa 23 g eines blaugrün gefärbten Niederschlages entstanden.

1.2319 g Sbst.: 0.0658 g CO₂, entsprechend 23.7% BaCO₃. — 0.6768 g Sbst.: 0.0516 g CaO, entsprechend 30.65% BaC₂O₄.

In dem außerdem noch 6.6% Kupferoxyd enthaltenden Niederschlag konnten bestimmte andere Bariumsalze nicht nachgewiesen werden, ebensowenig in der Mutterlauge.

5. 6 g Glykolsäure wurden mit 190 ccm 26-prozentigem, heißem, klarem Barytwasser gemischt und zur Mischung 4 g Kupferhydrat gefügt, die sich teilweise in der Flüssigkeit lösten. Beim darauffolgenden Schütteln der Mischung im Sauerstoffstrom wurden im Verlauf von etwa 6¹/₂ Stunden ungefähr 1.8 g Sauerstoff absorbiert, und es entstand ein grauer, alles Kupfer enthaltender Niederschlag, dessen Gewicht nach dem Trocknen 16 g betrug. Derselbe war frei von Kohlen-säure.

1.0284 g Sbst.: 0.1852 g CaO, entsprechend 73.37% BaC₂O₄.

Außerdem enthielt der Niederschlag 20.35% Kupferoxyd. Als Oxydationsprodukte waren außer Oxalsäure nur Spuren von Ameisen-säure nachzuweisen. Von den angewendeten 6 g Glykolsäure sind demnach 3.9 g entsprechend der Gleichung $C_2H_4O_3 + O_2 = C_2H_2O_4 + H_2O$ vom Luftsauerstoff oxydiert worden.

6. Eine mit Kupferhydrat gesättigte Lösung von 10 g Milch-säure in 190 ccm klarem, 22.1% Baryt enthaltendem Barytwasser absorbierte im Verlauf von 7 Stunden bei einer Temperatur von 63° etwa 0.7 g Sauerstoff.

Der dabei entstandene Niederschlag, dessen Gewicht nach dem Trocknen etwa 16 g betrug, enthielt neben 20% Kupferoxyd 51.07% Bariumcarbonat; charakterisierte andere Oxydationsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

2.1850 g Sbst.: 0.2500 g CO₂.

7. 7.5 g Glykokoll wurden mit 400 ccm klarem, 18.8 g Baryt enthaltendem Barytwasser und 2 g Kupferhydrat versetzt und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur in kohlenstofffreiem Sauerstoff geschüttelt. Hierbei wurden etwa 1.6 g Sauerstoff absorbiert, und es entstanden 12 g eines grünlich gefärbten Niederschlages.

0.8977 g Sbst.: 0.0226 g CO₂, entsprechend 11.20% BaCO₃. — 1.2151 g Sbst.: 0.2124 g CaO, entsprechend 70.42% BaC₂O₄.

Außerdem enthielt der Niederschlag 13.58% Kupferoxyd. Aus den Zahlen ergibt sich, daß etwa 3 g Glykokoll oxydiert worden sind

und zwar 2.8 g unter Bildung von Oxalsäure, der Rest unter Bildung von Kohlensäure.

8. Bei einem dem vorigen sonst völlig gleichenden Versuche wurde die Oxydation des Glykokolls bei einer Temperatur von 65° ausgeführt. Hierbei entstand ein Niederschlag im Gewicht von 21 g.

1.1525 g Sbst : 0.0260 g CO₂, entsprechend 10.30% BaCO₃. — 0.8020 g Sbst.: 0.1340 g CaO, entsprechend 66.94% BaC₂O₄.

Es waren hiernach 5 g Glykokoll oxydiert worden und zwar 4.6 g unter Bildung von Oxalsäure allein, der Rest unter Kohlensäurebildung. Hiermit steht die während des Versuches absorbierte Sauerstoffmenge von 2.5 g annähernd in Übereinstimmung.

Hrn. Dr. K. Seib sage ich für die mir bei den obigen Versuchen geleistete wertvolle Hilfe meinen besten Dank.

417. W. Traube: Über die Oxydation der Aminosäuren durch Alloxan, Isatin und Chinon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1911.)

Während Alloxan mit vielen, die primäre Aminogruppe enthaltenden Körpern, z. B. den *o*-Diaminen ¹⁾, mit Hydroxylamin ²⁾ usw. unter Austritt von Wasser zu Kondensationsprodukten sich verbindet, reagiert es mit aliphatischen, die primäre Aminogruppe enthaltenden α -Aminosäuren bei Gegenwart von Wasser in ganz anderer Weise.

Wie Strecker vor längerer Zeit zeigte, oxydiert es diese unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak zu den Aldehyden der nächst niederen Kohlenstoffreihe. Die Lösung färbt sich dabei rot, und es scheidet sich Murexid als Umwandlungsprodukt des Alloxans aus.

Hurtley und Wootton ³⁾ haben neuerdings das Studium dieser Reaktion aufgenommen und u. a. gefunden, daß Dimethyl-alloxan den Aminosäuren gegenüber die gleichen Reaktionen zeigt wie das Alloxan selbst.

Ehe diese Arbeit zu meiner Kenntnis gelangte, habe ich ebenfalls angefangen, mich mit der obigen Streckerschen Reaktion zu

¹⁾ Kühling, B. 24, 2864 [1891]. ²⁾ Ceresole, B. 16, 1133 [1883].
³⁾ Soc. 99, 288 [1911].