

92. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen. XXIX: Autooxydationen. VII.

(Eingegangen am 5. Februar 1914.)

Die nachstehenden Versuche bilden die Fortsetzung unserer 26. Mitteilung¹⁾, in der wir über die Autooxydation einiger Säuren berichteten.

Essigsäure: 4 g dieser Säure, in 200 ccm Wasser gelöst, wurden in einem 4-Liter-Kolben von April bis November belichtet. Das Produkt zeigte sich wenig verändert. Es gab weder mit Phenylhydrazin eine Fällung, noch gab es die Naphthoresorcin-Reaktion, die von C. Neuberg bei Anwendung von Uransalzen²⁾ beobachtet wurde. Beim partiellen Fällen von mit Ammoniak neutralisierter Lösung mittels salpetersaurem Silber beobachteten wir, daß die letzte Fällung, und namentlich das letzte Filtrat, beim Erwärmen sich stark schwärzten: ein Zeichen für die Anwesenheit von Ameisensäure. Bei dem entsprechenden Dunkelvesuch trat hingegen keine Spur von Reduktion ein. Die Essigsäure autooxydiert sich also langsam im Licht unter Bildung von Ameisensäure.

Glykolsäure: Eine Lösung von 3 g Glykolsäure in 100 ccm Wasser wurde in einem 1-Liter-Kolben von April bis November belichtet. Beim Öffnen des Kolbens zeigte sich starker Druck unter Entwicklung von Kohlensäure; der Inhalt roch deutlich nach Formaldehyd. Dieser letztere wurde weiter nachgewiesen, indem wir die Hälfte des Kolbeninhalts mit einer Lösung von salzsaurem *p*-Diphenylhydrazin³⁾ versetzten. Die erhaltene und gereinigte Fällung hatte den Schmp. 220°.

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. N 23.53. Gef. N 23.75,

Die andre Hälfte wurde in einem Schälchen auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der erhaltene Rückstand war derart gering, daß man sagen kann, die Glykolsäure autooxydiert sich am Licht fast vollständig und zwar unter Bildung von Kohlensäure und Formaldehyd in analoger Weise wie die Milchsäure, die Acetaldehyd⁴⁾ gibt.

Malonsäure: Eine Lösung von 3 g Malonsäure in 100 ccm Wasser wurde in einem 3-Liter-Kolben von April bis November belichtet. Beim Öffnen des Kolbens entwich etwas Kohlensäure. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus den angewandten 12 g Malonsäure erhielten wir ein Destillat, das zur Neutralisation mit *n*-kohlensaurem Natrium 36 ccm gebrauchte. Das Destillat besaß den

¹⁾ B. 46, 1558 [1913].

²⁾ Bio. Z. 13, 308.

³⁾ B. 32, 1961 [1899].

⁴⁾ B. 46, 1558 [1913].

Geruch nach Formaldehyd. Die genügend konzentrierte Natrium-salzlösung wurde dann fraktioniert mit salpetersaurem Silber gefällt. Die einzelnen Fällungen, die aus Wasser umkrystallisiert wurden, wobei eine leichte Reduktion statt hatte, gaben alle Zahlen, die auf essigsaureres Silber stimmen:

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 64.23, 63.88, 64.08, 64.27.

Die höheren, homologen Säuren der Oxalsäure-Reihe werden, wie die Malonsäure, von Sauerstoff im Licht nur in geringem Maße angegriffen.

Bernsteinsäure: Die wäßrige Lösung, die für jeden 5 l haltenden Kolben 5 g in 100 ccm Wasser betrug, wurde vom April bis November belichtet. Beim Öffnen der Kolben machte sich ein geringer Druck bemerkbar, herrührend von Kohlensäure.

Die Lösung, die einen deutlichen Geruch nach Acetaldehyd aufwies, wurde destilliert, und aus den zuerst aufgefangenen 25 ccm des Destillats konnten wir mit β -Nitro-phenylhydrazin die charakteristische, bei 128—129° schmelzende Verbindung¹⁾ (0.3 g) darstellen.

$C_8H_9N_3O_2$. Ber. N 23.47. Gef. N 23.33.

Die weiteren Mengen des Destillats wurden mit kohlen-saurem Natrium genau abgesättigt und die konzentrierte Lösung mit salpeter-saurem Silber fraktioniert gefällt. Die beiden, aus Wasser umkrystal-lisierten Niederschläge gaben bei der Analyse Zahlen:

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 64.42, 62.50.

$C_3H_5O_2Ag$. » » 59.66.

die die Gegenwart von Essigsäure und vielleicht auch von Pro-pionsäure beweisen.

Der Rückstand von der Destillation lieferte beim Einengen un-verändert gebliebene Bernsteinsäure. Aus den Mutterlaugen der letz-teren erhielten wir mit essigsauerm Phenylhydrazin eine Fällung (0.1 g), die aus Benzol gereinigt, bei 169° schmolz. Diese Fällung war un-löslich in kohlen-saurem Natrium und erwies sich als Glyoxal-phen-nylosazon. Die Bernsteinsäure wird also nur teilweise, das wenige aber sehr tiefgehend oxydiert.

Brenzweinsäure: wird nur in ganz geringer Menge durch Sauerstoff in Gegenwart von Licht verändert. Die Produkte der Auto-oxydation in erschöpfender Weise zu untersuchen, hielten wir nicht für geboten.

Glycerinsäure: Die Milchsäure gibt bekanntlich bei der Auto-oxydation Acetaldehyd und Kohlensäure; es schien uns nun wünschens-wert, das Verhalten der Dioxysäure kennen zu lernen. In 2 je 3 l

¹⁾ Hyde, B. 32, 1813 [1899].

haltenden Kolben wurden je 4 g Glycerinsäure in 100 ccm Wasser von April bis November belichtet.

Beim Öffnen der Kolben machte sich leichtes Ansaugen bemerkbar. Kohlensäure war im Gasinhalt mit Kalkwasser nachweisbar. Die wäßrige Lösung besaß einen deutlichen Geruch nach Formaldehyd, dessen Anwesenheit weiter bewiesen wurde, indem wir die ersten 25 ccm des Destillats des Belichtungsprodukts mit *p*-Diphenyl-dihydrazin versetzten. Das erhaltene Hydrazon (0.9 g aus 8 g Glycerinsäure) hatte den Schmp. 224°.

Aus dem Rückstand der Destillation bekamen wir mit Phenylhydrazin Glyoxal-phenylosazon vom Schmp. 175°.

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. N 23.53. Gef. N 23.32.

Zuckersäure: Wir verwandten eine vierprozentige Lösung, die in 3—4 l haltenden Kolben, die je 100 ccm derselben enthielten, von April bis November belichtet wurde. Beim Öffnen der Kolben entwickelte sich in sehr großer Menge Kohlensäure. Die Säure war zum größten Teil zersetzt; denn als wir den Inhalt eines Kolbens (4 g) vorsichtig verdunsteten, erhielten wir nur einen kleinen Rückstand, der 0.4 g wog.

Beim Destillieren des Kolbeninhalts ging Ameisensäure über; der Rückstand von der Destillation gab mit Phenylhydrazin eine geringe rote Fällung, deren völlige Reinigung uns indessen nicht gelang.

C. Neuberg¹⁾ erhielt unter Anwendung von Uransalzen aus Zuckersäure, Ketonensäure und wahrscheinlich Weinsäure-dialdehyd.

Wir beobachteten übrigens, daß sich die Zuckersäure auch im Dunkeln autoxydiert, wenngleich in bedeutend geringerem Maße.

Cumarin: In einer unserer früheren Mitteilungen²⁾ zeigten wir, daß sich das Cumarin durch die Einwirkung des Lichts sowohl im festen Zustande, wie auch in Lösung in ein Polymeres, das sogenannte Hydro-dicumarin von Dyson³⁾ verwandelt. Es war nun interessant, sein Verhalten im Licht in Gegenwart von Sauerstoff kennen zu lernen.

Zu dem Zweck haben wir je 3 g Cumarin in 100 ccm Wasser in 3-Liter-Kolben von April bis November belichtet. Während der Belichtung hatte sich eine Art von Emulsion, die braun gefärbt war, gebildet. Beim Öffnen der Kolben machte sich ein Ansaugen bemerkbar.

Der Inhalt roch stark nach Salicylaldehyd und reagierte sauer. Zur Neutralisation des Produkts aus 9 g Cumarin wurden 22.5 ccm *n*-kohlen-saures Natrium gebraucht. Der Inhalt des Kolbens, in dem eine vorwiegend kristallinische Ausscheidung suspendiert war, gab

¹⁾ Bio. Z. 13, 308.

²⁾ B. 35, 4130 [1902].

³⁾ Beilstein II, 2026.

an Äther einen Sirup ab, der zum Teil krystallisierte (0.9 g) und aus unangegriffenem Cumarin und Salicylaldehyd bestand. Als in Wasser und Äther ganz unlöslich, blieb das oben erwähnte Dihydro-dicumarin von Dyson zurück. Abfiltriert und getrocknet, wog es 4.8 g, entsprechend einer Ausbeute von ca. 50 % angewandtem Cumarin. Aus Eisessig krystallisiert hatte es den Schmp. 258°.

Aus der mit Äther erschöpften Salzlösung erhielten wir nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine braune, flockige Fällung, die zum größten Teil in Äther unlöslich war. Der lösliche Anteil, aus Wasser weiter gereinigt, erwies sich aus einer bei 163° schmelzenden, in langen Nadeln krystallisierenden Substanz bestehend; zur näheren Untersuchung leider in nicht genügender Menge. In den Mutterlaugen war Salicylsäure enthalten.

Durch die Einwirkung des Lichtes auf Cumarin bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich also vorwiegend sein Polymeres und, was besonders bemerkenswert ist, in ungleich größerer Menge als in Abwesenheit von Sauerstoff. Gelegentlich unseres ersten Versuches vom Jahre 1903 erhielten wir aus 10 g Cumarin nur 1.1 g Dihydro-dicumarin.

Auch bei anderer Gelegenheit haben wir bemerkt, daß der Sauerstoff bei Substanzen mit doppelten Bindungen, wie Safrol, Eugenol, in Gegenwart des Lichts nicht immer die Oxydation begünstigt, denn anstatt wohlausgesprochener Verbindungen erhielten wir hier mehr oder minder verharzte Massen.

Es müssen indessen weitere Versuche entscheiden, ob tatsächlich die Polymerisation der Olefine im Licht durch die Gegenwart von Sauerstoff begünstigt wird.

Ölsäure¹⁾. Die Autooxydation der Ölsäure ist ein sehr verwickelter Vorgang. Die Produkte, die entstehen, sind zahlreich und ihre Deutung nicht ganz einfach. Eine diesbezügliche Arbeit von Scala²⁾ behandelt dieses Thema in nicht erschöpfender Weise.

Wir haben reine Ölsäure (Kahlbaum) in zehn 5 l haltenden Kolben, und zwar je 5 g in 100 ccm Wasser, vom April bis November belichtet.

Beim Öffnen der Kolben machte sich ein starkes Ansaugen bemerkbar. Der Inhalt hatte einen ranzigen Geruch und bestand aus

¹⁾ Vorliegender Versuch bildet einen Teil einer größeren Untersuchung über die Autooxydation der Fette im Lichte, mit der wir augenblicklich beschäftigt sind; wir veröffentlichen ihn hier getrennt, weil wir im letzten Heft der *Gazzetta chimica Italiana* eine Abhandlung von F. Canzoneri und G. Bianchi »Über das Ranzigwerden des Olivenöls und die Oxydation der Ölsäure im Sonnenlicht« angekündigt finden.

²⁾ *Le stazioni sperimentale agrarie italiane* 30, 629; C. 1898, I, 440.

einer halbweichen, fettartigen Masse, die wäßrige Lösung besaß eine stark saure Reaktion.

Um eine vorläufige Trennung zu erzielen, haben wir den Inhalt sämtlicher Kolben mit Wasserdampf destilliert. Die flüchtigen übergegangen Säuren erforderten zur Neutralisation mit *n*-kohlen saurem Natrium 140 ccm (aus 50 g Ölsäure). Beim Ausziehen der neutralen Lösung, die einen schwach aldehydischen Geruch hatte, mit Äther erhielten wir nach Entfernen des Lösungsmittels einen Rückstand, der ein Semicarbazon vom Schmp. 87° ergab. Leider war die Menge zur weiteren Untersuchung nicht genügend.

Die konzentrierte Natriumsalzlösung lieferte, angesäuert und mit Äther behandelt, 8.3 g fetter Säuren, die zunächst einer fraktionierten Destillation unterworfen wurden. Wir fingen in 4 Fraktionen auf, die, jede für sich gesondert fraktioniert, mit salpetersaurem Silber gefällt wurden. Die erste so erhaltene Fraktion, die zwischen 100—145° überging, bestand der Hauptmenge nach aus Ameisensäure, wie aus der starken Reduktion des Silbersalzes zu erkennen war. Die zweite, die zwischen 145—235° aufgefangen wurde, ergab bei der Analyse der fraktionierten Fällung folgenden Silbergehalt:

Gef. Ag I. 44.32, II. 48.87.

Die dritte und stärkste Fraktion, zwischen 235—246° übergehend, lieferte bei der Analyse der Silbersalze folgende Zahlen:

Gef. I. 41.36, II. 41.54, III. 43.85, IV. 43.23, V. 44.50, VI. 46.67.

Die letzte Fraktion, schließlich bei 246—258° siedend (der Siedepunkt der Nonylsäure wird bei 253—254° angegeben), erstarrte beim Stehen in Eis und schmolz wieder bei 12°.

Aus dieser erhielten wir zwei Salzfractionen mit nachstehendem Silbergehalt:

Gef. Ag I. 41.16, II. 42.12.

Alle diese Zahlen liegen nun in den Grenzen zwischen den für die Silbersalze der Capron- und Nonylsäure berechneten.

$C_9H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 40.75. $C_6H_{11}O_2Ag$. Ber. Ag 48.43,

deshalb sind wir zu der Annahme berechtigt, daß bei der Autooxydation der Ölsäure außer der Nonylsäure sich niedere Säuren bilden, und zwar vorwiegend die, welche unmittelbar der ersteren folgen.

Der Rückstand, der bei der ursprünglichen Destillation mit Wasserdampf nach Entfernung sämtlicher flüchtiger Säuren erhalten worden war, wies saure Reaktion auf und enthielt am Boden ein gelbes, sehr zähflüssiges Öl, welches durch Filtrieren von der wäßrigen Lösung sich leicht trennen ließ. Letztere, genügend eingeeengt, erstarrte beim Abkühlen zu einer weißen Masse, die, aus Wasser mehrere Male um-

krystallisiert, weiße, fettglänzende Blättchen vom Schmp. 106° lieferte. Die Analyse derselben ergab Zahlen, die für Azelainsäure stimmen.

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.44, H 8.51.

Gef. » 57.25, » 8.67.

Die Mutterlaugen, die beim wiederholten Umkrystallisieren der obigen Säure aus Wasser erhalten wurden, haben wir dazu verwendet, um mit salpetersaurem Silber fraktionierte Silbersalz-Fällungen zu erhalten. Die Zahlen weisen auf das Vorhandensein von Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt als die Azelainsäure hin:

Silbergehalt. Frakt. I. 49.27, II. 51.23, III. 52.09, IV. 52.85, V. 53.52, VI. 54.87.

Ein ähnliches Resultat ergab die Analyse der aus der allerersten, etwas gefärbten Mutterlauge, erhaltenen Silbersalz-Fractionen.

Silbergehalt. Fraktion I. 50.17, II. 53.39.

$C_9H_{14}O_4Ag_2$. Ber. Ag 53.73.

Das vorhin erwähnte, bei der Filtration des Rückstandes von der Destillation erhaltene zähflüssige Öl, das beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse erstarrt war, wurde mit Äther kalt digeriert. Hierdurch tritt zum größten Teil Lösung ein, und gleichzeitig scheidet sich ein weißes Pulver ab. Aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, erhielten wir schließlich fettglänzende Blättchen vom Schmp. 133°. Dioxy-stearinsäure schmilzt, nach Lewkowitsch¹⁾ bei 132—133°.

$C_{18}H_{36}O_4$. Ber. C 68.35, H 11.39.

Gef. » 68.10, » 11.48.

Die oben erwähnte ätherische Lösung läßt nach Abdunsten des Lösungsmittels eine sehr dickflüssige Masse zurück, die nach längerem Stehen in geringer Menge feine Blättchen abzuscheiden beginnt; letztere sind löslich in Petroläther und lassen sich durch mehrfaches Behandeln mit diesem Lösungsmittel vollständig entziehen. Aus Methylalkohol mehrmals gereinigt, stellt der Körper eine voluminöse, weiße, bei 56° schmelzende Masse dar. Die Ausbeute ist indessen nur gering.

Die dickflüssige, bei der Behandlung mit Petroläther zurückgebliebene Masse enthielt keine Ölsäure mehr. Sie wäre noch näher zu untersuchen, denn sie bildet sich in erheblicher Menge (aus 50 g Ölsäure erhielten wir 20 g).

Die Oxydation der Ölsäure im Lichte vollzieht sich teilweise regelmäßig; d. h. es bildet sich Dioxy-stearinsäure, Nonyl- und

¹⁾ Chemische Technologie und Analyse der Fette, Öle und Wachse 1905, Bd. I, 137.

Azelainsäure, aber diese sind, wie wir gezeigt haben, nicht die einzigen Produkte. Im Dunkeln nimmt die Ölsäure in Gegenwart von Sauerstoff nur eine geringe saure Reaktion an.

Hrn. Emilio v. Sernagiotto, der uns auch bei Ausführung dieser Arbeit aufs eifrigste unterstützte, sind wir zu Dank verpflichtet.

Bologna, 1. Februar 1914.

93. Otto Ruff und Hans Julius Braun: Über Flußsäure und Fluorsulfonsäure.

[Aus dem Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 7. Februar 1914.)

A. Flußsäure aus Flußspat und Schwefelsäure.

In der Literatur ist die Darstellung der Flußsäure gewöhnlich als glatt nach der Formel:



verlaufend angegeben. Der abdestillierende Fluorwasserstoff wird als wasserhaltig bezeichnet. Näheres über die Ausbeuten an Fluorwasserstoff und über dessen Wassergehalt in Abhängigkeit von der Menge und Konzentration der verwendeten Schwefelsäure scheint aber nicht bekannt zu sein¹⁾, obwohl verschiedene Umstände wie z. B. die ungenügenden Ausbeuten und die lange Destillationsdauer darauf hinweisen, daß der chemische Umsatz kein so einfacher ist, sondern daß sich vielleicht intermediär Zwischenprodukte, z. B. Salze der Fluorsulfonsäure, bilden, deren Bildungsweise von der Menge und Konzentration der angewandten Schwefelsäure wesentlich abhängig ist.

Zur Klärung dieser Verhältnisse wurden Destillationsversuche mit Schwefelsäure wechselnder Menge und Konzentration ausgeführt und einerseits die Ausbeuten an Flußsäure und ihr Gehalt an reinem Fluorwasserstoff bestimmt, andererseits der Destillationsrückstand auf das Vorhandensein von fluorsulfonsaurem Calcium untersucht.

I. Ausbeuten.

Die Destillationen wurden in einem Fraktionierkolben aus Platin von etwa 150 ccm Inhalt ausgeführt, der in einem Ölbad erhitzt

¹⁾ Bezüglich der Literatur s. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb., 7. Aufl., S. 14.