

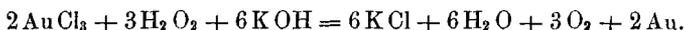
Offenbar bedingt also die aromatische Bindung der tertiären Aminogruppe eine gewisse Beeinflussung der zu ihr *ortho*- oder *para*-ständigen CH_2OH -Gruppe, die unsere heutige Schreibweise der Formeln nicht im geringsten erkennen läßt.

Breslau, Anfang Oktober 1917.

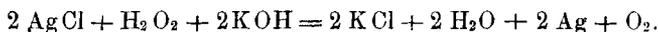
9. M. Kleinstück: Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel.

(Eingegangen am 28. November 1917.)

Chlorgold wird in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich zu Metall reduziert¹⁾:



Überraschender Weise läßt sich der Vorgang mit gleicher Leichtigkeit auf Chlorsilber übertragen. Suspendiert man frisch gefälltes Chlorsilber in wäßriger Kalilauge und setzt Wasserstoffsuperoxyd zu, so wird unter stürmischer Sauerstoff-Entwicklung metallisches Silber abgeschieden:



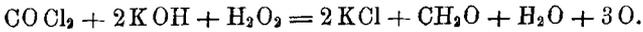
Der äußerst glatte Verlauf dieser Reaktion legt den Gedanken nahe, das Wasserstoffsuperoxyd zu benutzen, um aus halogenhaltigen organischen Verbindungen in wäßrig-alkalischer Lösung die Halogene quantitativ abzuspalten. Orientierende Versuche mit Chlorbenzol, Di- und Trichlormethan zeigten wenigstens qualitativ den erwarteten Verlauf: säuert man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure an, so gibt das Filtrat mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Chlorsilber. Für den quantitativen Verlauf ist es von Interesse, zu prüfen, wie sich der halogenfreie Rest der betreffenden Verbindung dem Wasserstoffsuperoxyd gegenüber verhält. Um diese Frage zu entscheiden, schien es mir angezeigt, möglichst einfache Verbindungen auszuwählen, deren Struktur a priori bekannte, durch typische Reaktionen ausgezeichnete Spaltstücke erwarten ließ.

Eine glückliche Wahl führte mich auf das Phosgen, das überdies als Gas ein einfaches und handliches Arbeiten gestattet.

Auch hier läßt sich in einer Probe nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Gegenwart von Chlorionen feststellen. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Destillation mit Wasserdampf ein Destillat, das

¹⁾ Vanino und Seemann, B. 32, 1968 [1899].

ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen fast augenblicklich reduziert. Nach Lage der Dinge kann hier nur der Formaldehyd in Frage kommen. Der Reaktionsverlauf läßt sich mithin folgendermaßen formulieren:



Im Hinblick darauf, daß Phosgen als das Chlorid der Kohlensäure betrachtet werden muß, gewinnt die Gleichung ein mehr als alltägliches Interesse. Ersetzt man nämlich die beiden Chloratome durch Hydroxylgruppen, so formuliert die neue Gleichung den Vorgang der Assimilation in einfachster Weise:



Kohlensäure wird von der Pflanze eingeatmet, das reduzierende Agens ist Wasserstoffsuperoxyd, das Reduktionsprodukt der Kohlensäure ist der Formaldehyd. Schon von Baeyer hat 1870 behauptet, daß dieser das erste Assimilationsprodukt in der Pflanze sei, ebenso hat schon Firson die Annahme gemacht, daß die Kohlensäure mit Wasserstoffsuperoxyd reagiere, freilich mit dem Zusatz, daß neben Formaldehyd Ozon entstünde¹⁾. Jedenfalls hat die Annahme Firsons etwas ungemein Bestechendes: Wasserstoffsuperoxyd bildet sich in der Natur überall da, wo Wasser auf großer Oberfläche verdunstet. Die Gelegenheit hierzu ist aber im Pflanzenreich ungemein häufig. Ich erinnere nur an die Rasenbleiche. Man denke weiter an das Blätterwerk eines Baumes, das mit seiner beispiellosen Oberflächen-Entwicklung ohne weiteres die geeignete Unterlage bietet, wobei dem Chlorophyll in Gemeinschaft mit dem Sonnenlichte die sympathische Rolle des katalytischen Helfers zufällt. Daß übrigens hierbei tatsächlich Formaldehyd entsteht, habe ich gelegentlich einer Untersuchung über den Cambialsaft der Coniferen nachgewiesen²⁾. Ein glücklicher Zufall kam mir zu Hilfe, auch den anderen Beweis anzutreten. Als Kriegsveteran aushilfsweise am hiesigen Vitzthumschen Gymnasium tätig, behandelte ich eben in der Chemiestunde in Oberprima die Assimilation der Pflanzen. Um zu zeigen, daß die Pflanze Sauerstoff ausatmet, hatte ich den bekannten Versuch mit der Wasserpest (*Elodea canadensis*) angesetzt. Lag es nicht verführerisch nahe, hierbei gleichzeitig auf Wasserstoffsuperoxyd zu fahnden, zumal sich der Assimilationsprozeß in diesem Falle gleichsam in wäßriger Lösung abspielt?

Dieser Nachweis gelingt auch sehr einfach in folgender Weise: Einige kräftige Exemplare der *Elodea* werden in einem geräumigen

¹⁾ Siehe J. E. Orloff, *Der Formaldehyd*, S. 57.

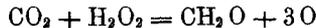
²⁾ Siehe B. 45, 2902 [1912].

Kolben mit Selterswasser übergossen und für kurze Zeit ins pralle Sonnenlicht gestellt, bis sich ein kräftiger Sauerstoffstrom entwickelt. Pipettiert man dann einige Kubikzentimeter in eine angesäuerte Lösung von Jodkalium-Stärkekleister, so tritt sofort die für Wasserstoffsperoxyd charakteristische Blaufärbung ein. Bei reichlicher und starker Assimilation läßt sich überdies die Gegenwart des Wasserstoffsperoxyds durch die Chromsäure-Äther-Reaktion sicherstellen.

Daß Wasserstoffsperoxyd innerhalb der Pflanze zu einer Reduktion der Koblenensäure führt, zeigt folgender Versuch:

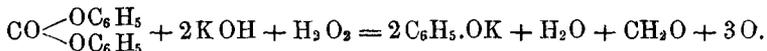
Man unterbricht den Assimilationsprozeß gewaltsam durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure, destilliert die flüchtigen Anteile ab und versetzt das Destillat mit einigen Tropfen konzentrierter Kalilauge. Destilliert man abermals, so gewinnt man nunmehr, wie Kontrollversuche gezeigt haben, ein Destillat, das völlig frei von Wasserstoffsperoxyd ist. Ammoniakalische Silberlösung wird von diesem Destillat fast augenblicklich in der Wärme, meist schon in der Kälte reduziert.

In quantitativer Hinsicht erfährt die oben mitgeteilte Assimilationsgleichung eine bedeutsame Stütze durch die Angabe der Pflanzenphysiologen, daß der Quotient $\frac{O_2}{CO_2}$, d. h. das Verhältnis der Mengen von ausgeatmetem Sauerstoff zu verbrauchter Kohlensäure, nahezu gleich 1, immer aber etwas größer ist. So haben Bonnier und Mangin¹⁾ für Efeu die Zahl 1.08, für Roßkastanie die Zahl 1.06 experimentell festgelegt. Nach der Gleichung:



entfällt auf 3 Atome Sauerstoff 1 Molekül Kohlensäure. Das führt auf den Quotienten $\frac{48}{44}$ oder 1.08, wozu die Angaben Bonniers und Mangins ausgezeichnet stimmen.

Von besonderem Interesse sind schließlich die Versuche, außerhalb der Pflanze die Kohlensäure durch Wasserstoffsperoxyd zu reduzieren. Das ist mir zunächst in Form des Diphenylesters der Kohlensäure gelungen: Suspendiert man Diphenylcarbonat in wäßriger Kalilauge, setzt Wasserstoffsperoxyd hinzu und erwärmt, so zeigt eine Probe nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 den typischen Geruch der Carbonsäure. Der Vorgang läßt sich folgendermaßen formulieren:



Destilliert man die alkalische Lösung mittels Wasserdampfs, so geben schon die ersten Anteile des Destillats mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Von der Überlegung ausgehend, daß

¹⁾ Annal. sc. nat. Bot. 7, 3, 1.

das Wasserstoffsperoxyd seine reduzierende Wirkung in alkalischer Lösung entfaltet, gelingt die Reduktion der Kohlensäure selbst auf folgende Weise:

Kalilauge wird in der Kälte mit Kohlensäure gesättigt, bis diese reichlich vorwaltet. Man versetzt mit Wasserstoffsperoxyd und erhitzt in einer Druckflasche im Wasserbade. Neben Kaliumcarbonat entsteht in der Wärme freie Kohlensäure.

Setzt man nach dem Erkalten reichlich Kalilauge zu und treibt die flüchtigen Anteile durch Wasserdampf ab, so erhält man eine starke Reduktion der ammoniakalischen Silberlösung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, insbesondere sollen die quantitativen Verhältnisse eingehend studiert werden.

Über die Ergebnisse werde ich seinerzeit in einer ausführlichen Abhandlung berichten.

Dresden, im November 1917.

10. Wilhelm Traube und E. von Drathen: Über die Chloramido-sulfonsäure und Bromamido-sulfonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. November 1917.)

Fügt man zu einer wäßrigen Auflösung von Amido-sulfonsäure, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, eine Lösung freier unterchloriger Säure, so ist bald darauf Schwefelsäure in der Flüssigkeit nachweisbar. Diese Schwefelsäurebildung aus der an und für sich in wäßriger Lösung durchaus beständigen Amidosulfonsäure wird, wenn jene beiden Säuren im Verhältnis gleicher Moleküle aufeinander einwirken, nach Verlauf einiger Zeit quantitativ, und das Gleiche ist der Fall, wenn man versucht, eine solche Lösung, auch noch so vorsichtig, bei möglichst niedriger Temperatur im Hochvakuum zur Trockne zu bringen.

Die unterchlorige Säure wirkt offenbar, wie auf die Amide organischer Säuren, auch auf die Amidosulfonsäure, das Halbamid der Schwefelsäure, unter Bildung eines Chloramids ein; doch ist, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, die freie Chloramido-sulfonsäure ein sehr zersetzlicher Körper und unter den obigen Versuchsbedingungen jedenfalls nicht isolierbar. Viel stabiler als die Säure selbst sind jedoch die chloramido-sulfonsauren Salze, die man unschwer in krystallisiertem Zustande gewinnen kann. Sie entstehen in sehr einfacher Weise, wenn freie unterchlorige Säure mit den Salzen der Amidosulfonsäure zusammengebracht wird.