

ein leichter weißer Anflug als gesamter Verdunstungsrückstand, und diese kaum wahrnehmbare Spur könnte noch die Folge einer geringen Pilzvegetation sein, die sich an einigen wenigen Stellen während der langen Zeit angesiedelt hatte. Zu irgend einer Untersuchung reichte der Rückstand nicht aus. Auch aus den ersten Dialysaten war nichts erhältlich. Es war demnach die Wirkung des Formaldehyds auf die Stärke als ein diesem eigentümlicher Effekt, nicht aber als eine Folge der Verunreinigung mit Ameisensäure zu betrachten.

Labor. f. Phys.-chem. Biol. d. Universität Bern.

86. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. XIII.: Eisen und Sauerstoff als notwendige Agenzien für die Reduktion von Alkalinitriten mit autoxydablen Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Februar 1918.)

Es ist bisher nur auf lichtchemischem Wege gelungen, Stickstoffsäure, $H\{NO$, als labile Zwischenstufe bei der Nitrat- und Nitrit-Reduktion mit Bestimmtheit nachzuweisen¹⁾. Bei der Reduktion von Alkalinitriten mit Traubenzucker in Gegenwart von Eisen in alkalischer Lösung entsteht Stickoxyd und Ammoniak²⁾, genau wie bei der phytochemischen Reduktion der Alkalinitrate durch Cholerabakterien in alkalischer Peptonkultur³⁾. Diese Stickoxydbildung wurde von mir dahin gedeutet, daß die primär gebildete Stickstoffsäure in Stickoxyd und Wasserstoff ($H\{NO \rightarrow H + NO$) zerfällt.

Die Bildung von Stickstoffsäure durch Reduktion von Alkalinitriten konnte jetzt durch folgenden Versuch experimentell bewiesen werden.

5 g Traubenzucker, 0,5 g $FeSO_4$ und 5 g $NaHCO_3$ werden in 150 ccm destilliertem Wasser in Kohlensäure-Atmosphäre gekocht und hierauf 5 g Kaliumnitrit hinzugefügt. Das klare Destillat I gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Gibt man jedoch etwas Formaldehyd-Lösung in den Destillierkolben, so kann man im Destillat sehr bald die intensive Hydroxamsäure-Eisen-Reaktion nachweisen. Fügt man Formaldehyd zum Destillat I, so erhält man mit Eisenchlorid gar keine Reaktion, das beweist, daß Stickstoffsäure nicht vorhanden ist. Die außerordentlich leicht zersetzliche Stickstoffsäure kann nur identifiziert werden, wenn man Formaldehyd zu dem Reaktionsgemisch hinzufügt. $(CH_2O + HNO = HC \begin{matrix} N.OH \\ \diagdown \\ OH \end{matrix})$

¹⁾ O. Baudisch, B. 44, 1009 [1911].

²⁾ O. Baudisch, B. 50, 652 [1917].

³⁾ O. Baudisch, B. 49, 1148 [1916].

Es wurde früher mitgeteilt, daß die Reduktion der Alkalinitrite mit Aldo- oder Kетоhexosen an die Gegenwart von Eisen gebunden ist¹⁾. Um der Eigenart dieser Reduktion auf den Grund zu gehen, wurden auch Pentosen, Triosen und Glykolaldehyd auf ihr Verhalten gegenüber Alkalinitraten und -nitriten untersucht.

Es hat sich herausgestellt, daß die genannten Verbindungen genau so wie Hexosen in Gegenwart von Ferro- oder Ferri-Salzen nur auf Alkalinitrite reduzierend wirken.

Beispiel: Kocht man Dioxyceton in soda-alkalischer Lösung mit geringen Mengen Eisenchlorid, so entsteht genau so wie bei Traubenzucker eine braunrot-violettstichige Lösung, welche Kaliumnitrit intensiv zu Ammoniak reduziert, während sie Kaliumnitrat unverändert läßt. Ebenso verhält sich Acetol, welches auch in bicarbonat-alkalischer Lösung in Gegenwart von Eisen Kaliumnitrit intensiv reduziert.

Bei den Triosen wurde aufs neue nachgewiesen, daß nur Aldosen und Ketosen Reduktionsfähigkeit besitzen. Als Indicator für die Reduktionskraft diente in diesem Falle die Bildung von Anilin aus Nitrobenzol. Das Eisen wurde zu dem Reaktionsgemisch gleich in komplexer Form hinzugefügt. Hierfür eignet sich in ausgezeichneter Weise eine eisenhaltige, alkalische Brenzcatechin-*o*-carbonsäure-Lösung. 1 g Brenzcatechin-*o*-carbonsäure und 5 g Soda wurden in 250 ccm Wasser gelöst und 10 Tropfen einer konzentrierten Eisenchloridlösung hinzugefügt. Von dieser tief violettstichig-roten Flüssigkeit (Stammlösung) wurde immer eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter für die Reaktion verwendet.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß z. B. Glycerin oder Glycerinsäure in soda-alkalischer Lösung in Gegenwart von einigen Kubikzentimetern Stammlösung Nitrobenzol nicht reduziert, während Dioxyceton momentan reichlich Anilin bildet. Auch bei den Zuckerversuchen eignet sich diese Methode sehr gut, da das in alkalischer Lösung maskierte Eisen momentan wirkt, während Eisenhydroxyd erst durch längeres Kochen in die komplexe Form gebracht werden muß. So reduziert z. B. Fructose Nitrobenzol momentan zu Anilin, während Mannit unter den gleichen Umständen keine Spur Anilin bildet, dagegen Maltose wiederum sofort. Formaldehyd reduziert in Gegenwart von Stammlösung Nitrobenzol nicht.

¹⁾ Es muß hier gegenüber der ersten Angabe (B. 50, 653 [1917]) berichtet werden, daß auch mit Luft oder Wasserstoffsuperoxyd oxydierte Zucker-Eisen-Alkaliverbindungen in der Kochhitze aufs neue reduzierend wirken, sich also genau so wie die ursprünglichen Lösungen verhalten. Man kann sogar in eine kochende Zucker-Eisen-Alkalilösung ununterbrochen in kräftigem Strome Sauerstoff einleiten, ohne die Reduktion zu beeinflussen. Mit dem Destillat geht reichlich Ammoniak und salpetrige Säure über.

Die tiefrot-violettstichige, alkalische Brenzcatechin-*o*-carbonsäure-Lösung wird durch kochende Traubenzucker-Lösung nach braunrot verfärbt, woraus man schließen kann, daß durch die Zugabe von Traubenzucker das Eisen aus der innerkomplexen Bindung der Brenzcatechin-*o*-carbonsäure verdrängt wird und in das Zuckermolekül in komplexe Bindung eintritt.

Durch die bisher beschriebenen Versuche ergibt sich, daß die einfache Konfiguration



für das eigentümliche, reduktive Verhalten verantwortlich zu machen ist.

Es interessierte nun weiter die Frage, ob auch aromatische Verbindungen von ähnlichem Atomgefüge dieselben Eigenschaften besitzen als die erwähnten aliphatischen.

Es hat sich nun in der Tat ergeben, daß es außerordentlich viel aromatische Verbindungen gibt, welche sich ganz ähnlich wie die Zucker den Alkalinitriten gegenüber verhalten. Es sind jene im Pflanzenreich sehr verbreiteten Verbindungen, welche entweder zwei oder mehrere Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, wie Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure, ferner Phloroglucin, Quercetin als Vertreter der gelben Pflanzenfarbstoffe, dann auch die Anthranole, wie z. B. 1.8-Dioxy-3-methylanthranol (Chrysarobin) usw.

Alle die genannten Verbindungen, vom Traubenzucker bis zum Chrysarobin, sind in alkalischer Lösung autoxydabel.

Sie bilden durch Sauerstoff-Aufnahme Peroxyde, und zwar wird nach den Untersuchungen von Engler, Manchot und andern Forschern von einem Molekül der Verbindung ein Molekül Sauerstoff verbraucht. Ein Atom Sauerstoff oxydiert die autoxydable Verbindung und ein Atom wird in ein Peroxyd umgewandelt; bei der nassen Autoxydation läßt sich immer reichliche Bildung von Wasserstoffsperoxyd nachweisen. Geht die Autoxydation in Gegenwart von leicht oxydablen Kohlenstoff-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen vor sich, so werden diese oxydiert. Schüttelt man z. B. 1.8-Dioxyanthranol in alkalischer Lösung in Gegenwart von Methylalkohol mit Luft, so bildet sich aus dem Methylalkohol Formaldehyd. P. G. Unna¹⁾ hat an einer großen Reihe von Anthranolen die Bildung von Wasserstoffsperoxyd bzw. auch die gleichzeitige Bildung von Form-

¹⁾ P. G. Unna, Cignolin als Heilmittel der Psoriasis. Leop. Voß, Leipzig 1916.

aldehyd aus Methylalkohol festgestellt, Bach¹⁾ hat schon früher an einer Anzahl von Phenolen (Resorcin, Brenzcatechin, Pyrogallol, Tannin usw.) diese Peroxybildung näher untersucht. Auch Hydrochinon und Phloroglucin, ferner Amino-phenole sind autoxydabel und bilden in Gegenwart von Wasser Wasserstoffsperoxyd. Bedeutend sind auch die quantitativen Versuche Manchots²⁾ mit Oxanthron und mit Dihydro-phenanthrenchinon.

Es hat sich die überraschende Tatsache ergeben, daß die in alkalischer Lösung autoxydablen Verbindungen, welche aktiven Sauerstoff bilden und deshalb stark oxydierend wirken, gleichzeitig anwesende Alkalinitrite reduzieren, wenn ganz geringe Mengen Eisen in maskierter Form anwesend sind. In Abwesenheit von Sauerstoff findet keine Reduktion der Alkalinitrite statt. Eine Ausnahme machen die Zucker, sie liefern den nötigen Sauerstoff aus ihrem eigenen Molekül.

Es soll nun zunächst an Hand des experimentellen Materials das eigentümliche Verhalten bestimmter autoxydabler Phenole erläutert werden.

Für die Demonstration eignet sich besonders das 1.8-Dioxyanthranol, welches von der Firma vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld unter dem Namen Cignolin³⁾ in die Heilkunde eingeführt wurde.

Kocht man eine soda-alkalische Cignolin-Lösung bzw. -Suspension mit einigen Tropfen Eisenchlorid (es genügen auch nur Spuren Eisen) und fügt hierauf Natriumnitrit hinzu, so geht sehr bald reichlich Stickoxyd mit dem farblosen Destillat über. Das Destillationswasser gibt die gebräuchlichen Reaktionen auf salpetrige Säure (Jodkalium-Stärke, Gries, Indol usw.). Kaliumnitrat wird unter sonst gleichen Bedingungen nicht reduziert. Die Versuche wurden in einem Kolben ausgeführt, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen war, durch dessen eine Bohrung ein Ableitungsrohr bis auf den Boden des Gefäßes reichte, während das gebogene Zuleitungsrohr mit einem absteigenden Kühler verbunden war. Durch das Zuleitungsrohr konnte immer eine gewisse Menge Luft zu der kochenden Flüssigkeit hinzutreten. Das Destillat vom Kaliumnitrit-Versuch reagiert auf Lackmus ganz schwach sauer und enthält nur salpetrige Säure. Ammoniak konnte auch beim Kochen des Destillats mit Lauge nicht nachgewiesen werden.

¹⁾ *Moniteur scientifique* [4] 11, II 479 [1897].

²⁾ Manchot, Über freiwillige Oxydationen. Veit & Co., Leipzig 1900.

³⁾ Unna, l. c.

Leitet man nun durch das Zuleitungsrohr in den Kolben sauerstoff-freien Stickstoff¹⁾, so hört die Stickoxyd-Bildung sehr rasch auf. Das in eine angesäuerte Jodkalium-Stärke-Lösung tropfende Destillationswasser färbt diese nicht mehr blau. Zur genauen Prüfung wurde das Ende des Kühlers direkt in die angesäuerte Jodkalium-Stärke-Lösung eingetaucht und gleichzeitig Sauerstoff in diese Lösung eingeleitet. Trotzdem war keine Spur einer Bläuung zu konstatieren. Selbst Spuren von Stickoxyd hätte man auf diese Weise finden müssen. Ammoniak war in dem Destillationswasser auch nicht nachweisbar. Stellt man nun den Stickstoffstrom wieder ab, leitet kurze Zeit kräftig Sauerstoff ein und destilliert dann mit offenem Zuleitungsrohr — also in Luft — weiter, so geht schon beim anfänglichen Einleiten des Sauerstoffs reichlich Stickoxyd über, denn die vorgeschaltete Jodkalium-Stärke-Lösung wird tiefblau, saure Indollösung intensiv rot gefärbt. Das Spiel mit Stickstoff und Sauerstoff kann man öfters mit dem gleichen Wechsel wiederholen.

Wenn man von vornherein eine soda-alkalische, eisenhaltige 1.8-Dioxy-anthranol-Lösung im Stickstoffstrom auskocht und dann Natriumnitrit hinzufügt und weiter kocht, so ist das Destillat vollkommen neutral und enthält weder salpetrige Säure noch Ammoniak.

Leitet man dann Sauerstoff ein, so wird der vorher gelbbraun gefärbte Kolbeninhalt tiefrot, und es bildet sich Stickoxyd in reichlicher Menge.

Der gleiche Versuch wurde mit Phloroglucin ausgeführt. Auch hier bildet sich in einer Lösung, welche Soda, Phloroglucin, Natriumnitrit und Ferri- oder Ferrocyankalium enthält, in Stickstoff Atmosphäre keine Spur Stickoxyd oder Ammoniak, während durch Einleiten von Sauerstoff und nachherigem Kochen in Luft, d. h. mit offenem Zuleitungsrohr, wieder reichlich salpetrige Säure im Destillat nachweisbar ist.

Anstatt 1.8-Dioxy-anthranol wurde auch 1-Oxy-anthranol und Anthranol verwandt und bezüglich der Notwendigkeit des Sauerstoffs das gleiche Verhalten konstatiert.

Wird dagegen eine soda-alkalische, eisenhaltige Traubenzucker-Lösung mit Alkalinitrit im Stickstoffstrom gekocht, so geht anfangs Stickoxyd und dann reichlich Ammoniak über. Dieses Verhalten ist nicht zu verwundern, wenn man an die von Wieland²⁾ gefundene weitgehende Oxydation des Traubenzuckers mit Palladiumschwarz in

¹⁾ Der Stickstoff der Bombe passierte zwei Flaschen mit alkalischer Pyrogallollösung.

²⁾ B. 45, 2606 [1912]; 46, 3327 [1913].

völliger Abwesenheit von Sauerstoff denkt oder die Angaben von Meisenheimer¹⁾, daß natron-alkalische Zuckerlösungen bei Sauerstoff-Abschluß durch intramolekulare Oxydation Polyoxysäuren bilden, in Betracht zieht.

Aus den bisher angeführten experimentellen Tatsachen ergibt sich, daß autoxydable Verbindungen vom Typus der Anthranole oder des Phloroglucins, für die Reduktion von Alkalinitriten Sauerstoff benötigen.

Bevor dieses eigentümliche Verhalten einer theoretischen Besprechung unterzogen wird, soll zuvor noch die Notwendigkeit des in alkalischer Lösung maskierten Eisensatoms durch experimentelle Tatsachen erläutert werden.

Kocht man 2 g Soda, 0.5 g Natriumnitrit und 0.5 g 1.8-Dioxyanthranol in 100 ccm destilliertem Wasser in einem Kolben mit absteigendem Kühler, so geht keine Spur Stickstoff im Destillat über. Es genügen ganz geringe Mengen eines Eisensalzes (Ferrihydroxyd, Ferri- oder Ferro-cyankalium usw.), um sofortige Stickoxyd-Entwicklung auszulösen. Verwendet man an Stelle von 1.8-Dioxyanthranol Phloroglucin, so genügt ein Zusatz von Ferrihydroxyd nicht, um eine Reduktion des Alkalinitrits zu erhalten.

Man muß in diesem Falle Ferri- oder Ferrocyankalium oder ein anderes komplexes oder innerkomplexes Eisensalz zu dem Reaktionsgemisch hinzufügen.

Die Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten soll im Folgenden experimentell gezeigt werden.

Schon bei den Zuckerversuchen hatte sich herausgestellt, daß nur diejenigen Hexosen zur Reduktion befähigt waren, welche das Vermögen besaßen, Eisen in alkalischer Lösung zu maskieren.

Diese Tatsache konnte ebenfalls bei den aromatischen Verbindungen durch mannigfaltige Versuche bewiesen werden. Das schon erwähnte 1.8-Dioxyanthranol (Cignolin) ist in alkalischer Lösung befähigt, Eisen zu maskieren, es geht also zugesetztes Eisenhydroxyd beim Kochen als innerkomplex gebundenes Eisen in Lösung.

Diese Fähigkeit kommt auch dem autoxydablen Quercetin zu, welches auch in Gegenwart von Sauerstoff und Eisen Alkalinitrite zu Stickoxyd reduziert. Ein eklatantes Beispiel ist die Brenzcatechin-*o*-carbonsäure. Die Salicylsäure-Gruppe im Molekül dieser Säure bindet das Eisen innerkomplex, während die Säure selbst,

¹⁾ B. 41, 1013 [1908].

höchstwahrscheinlich durch das labile *p*-Wasserstoffatom¹⁾ in alkalischer Lösung ziemlich rasch autoxydiert wird.

Wird die, eine geringe Menge Eisen enthaltende, soda-alkalische Lösung (5 g Soda) von Brenzcatechin-*o*-carbonsäure (1 g) längere Zeit an der Luft gekocht und hierauf Natriumnitrit hinzugefügt, so geht nach wenigen Minuten Stickoxyd in das Destillat über. Im Stickstoffstrom hört die Stickoxydbildung sofort auf, setzt aber bei Luft- oder Sauerstoffzufuhr aufs Neue ein.

Kocht man Pyrogallol in sodaalkalischer Lösung mit Kaliumnitrit, so entsteht keine Spur Stickoxyd. Auf Zusatz von alkalischer Ferricarbonatlösung wird nach längerem Kochen reichlich Stickoxyd gebildet; ganz ähnlich verhalten sich Brenzcatechin und Hydrochinon.

Wenn auch Ferrihydroxyd von Phloroglucin in alkalischer Lösung nicht maskiert wird, so scheint doch mit Ferricyankalium eine Komplexsalzbildung aufzutreten, weil sich die Lösung tiefrot färbt. Ferrocyankalium gibt diese Färbung nicht, jedoch wird die hellgelbe Lösung von Soda, Phloroglucin und Ferrocyankalium in destilliertem Wasser durch Autoxydation nach und nach tiefrot gefärbt. Da komplexe bzw. die innerkomplexen Ferrosalze von dem hier erwähnten Typus durch Autoxydation in die Ferristufe übergehen, so kann man ganz allgemein die Tatsache aussprechen, daß die beschriebene eigentümliche Reduktion der Alkalinitrite durch komplexe oder innerkomplexe Ferrisalze bedingt wird²⁾.

Alle die erwähnten experimentellen Angaben geben jedoch noch keinen tieferen Einblick in das Wesen der eigentümlichen Reduktionsreaktion bzw. über die Rolle des notwendigen Eisens. Durch Man-

¹⁾ Die Autoxydation verläuft höchstwahrscheinlich in dem gleichen Sinne wie es von Harries für das Pyrogallol gezeigt wurde. Siehe Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation von C. Engler und J. Weißberg, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1914.

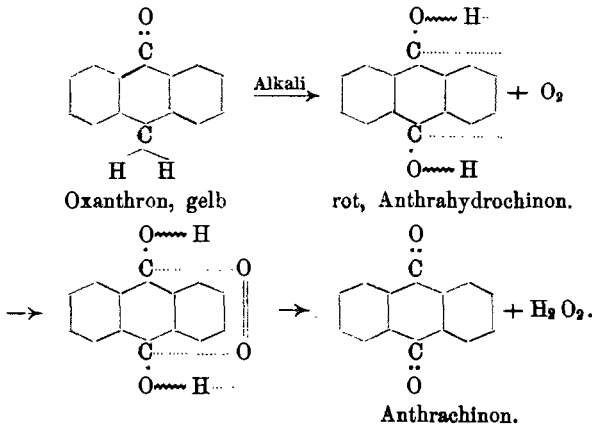
²⁾ 1-Oxy-anthranol und 2-Oxy-anthranol zeigen ein unterschiedliches Verhalten in der Schnelligkeit des Einsetzens der Reduktion. In soda-alkalischer Lösung bildet das zur Komplexsalzbildung besser befähigte 1-Oxy-anthranol aus Nitrit in Gegenwart von Ferricarbonat fast momentan Stickoxyd, während 2-Oxy-anthranol ein 2—3 Minuten langes Kochen erfordert. Anthranol gibt unter sonst gleichen Bedingungen erst nach 6—8 Minuten langem Kochen im Destillat die Reaktionen auf salpetrige Säure. Aus dem Versuch mit 1- und 2-Oxy-anthranol ergibt sich, daß bei den Anthranolen auch die Stellung der Phenolgruppen in den Benzolkernen für die Intensität der Reduktion eine Rolle spielt.

gan oder Kupfer läßt sich Eisen nicht ersetzen,¹ denn es tritt weder auf Zusatz von Mangan-, noch von Kupfersulfat zu einer sodaalkalischen, nitrithaltigen 1.8-Dioxy-anthranol- oder Zuckerlösung Reduktion von Alkalinitriten ein²).

Was nun die Rolle des Luftsauerstoffes bei der spezifischen Reduktion anbetrifft, so soll an Hand von Analogieschlüssen ein Erklärungsversuch gegeben werden. Die Zucker und die autoxydablen Phenole enthalten leicht abstoßbare Wasserstoffatome, die unter gewöhnlichen Umständen von dem an die autoxydable Verbindung koordinativ gebundenen Sauerstoffmolekül aboxydiert werden²). Ist Alkalinitrit und maskiertes Eisen bei der alkalischen Autoxydation von Phenolen gleichzeitig anwesend, so werden die labilen, abstoßbaren Wasserstoffatome nicht vom Sauerstoff, sondern vom Alkalinitrit mit Beschlag belegt, denn auf Grund des experimentellen Materials kann die Reduktion der Alkalinitrite nur erfolgen, wenn sich primär Sauerstoff an die ungesättigten Kohlenstoffatome bindet, daher ist die Anwesenheit von Sauerstoff für die Reduktion unbedingt erforderlich. Es ist naheliegend anzunehmen, daß das Alkalinitrit zuerst koordinativ an die labilen Wasserstoffatome gebunden wird bezw., daß eine vorher gebildete lockere Verbindung von Eisenkomplexsalz-Alkalinitrit sich anlagert.

¹) Siehe auch die Arbeiten von Neuberg bezüglich metallischer Licht-Katalysatoren, Bio. Z. 13, 305 [1908] ff.

²) So wird z. B. Oxanthron, wie Manchot (l. c.) nachwies, durch Autoxydation in alkalischer Lösung zu Anthrachinon oxydiert, dabei entsteht aus 1 Mol. Oxanthron 1 Mol. Wasserstoffsperoxyd, was ich symbolisch folgendermaßen ausdrücken möchte:



Siehe die Arbeiten von Kurt H. Meyer, A. 379, 56 ff.

Die Affinität von Phenol-Wasserstoff zu dreiwertigem Stickstoff habe ich in früheren Arbeiten nachgewiesen.

So wurde gezeigt, daß bei den Bambergerschen isomeren *o*-Oxy-azoxybenzolen die Annahme einer koordinativen Bindung des Hydroxyl-Wasserstoffatoms an ein dreiwertiges Stickstoffatom eine notwendige Folgerung ist, um die eigentümliche Isomerie erklären zu können¹⁾.

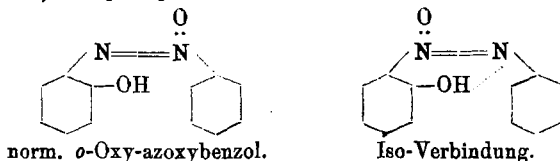
Aber auch bei den *o*-Oxy-nitrosoaryl-hydroxylaminen mußte eine gleiche Annahme gemacht werden, um den selbsttätigen Zerfall von innerkomplexen Salzen des *o*-Nitroso-phenylhydroxylamins in Salze des *o*-Nitroso-phenols und Stickstoffsäure bezw. Stickoxyd und Wasserstoff erklären zu können. Bei den innerkomplexen Metallsalzen des *o*-Oxy-nitroso-phenylhydroxylamins wird auch das Wasserstoffatom des Phenol-Hydroxyls abgespalten und *o*-Nitroso-phenol-Metallsalz gebildet²⁾.

Eine lockere Bindung von Alkalinitrit-Stickstoff an labile Wasserstoffatome hat somit nichts Befremdendes an sich, und diese Annahme stimmt auch mit der experimentellen Tatsache überein, daß Alkalinitrate unter sonst gleichen Umständen nicht reduziert werden. Bei diesen ist das Stickstoffatom bereits vollkommen abgesättigt

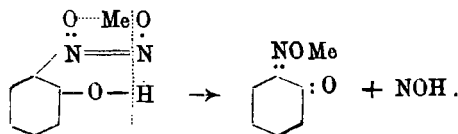


Auf Grund aller dieser experimentellen Tatsachen kommt man einer Erklärung näher, warum die autoxydablen Phenole ein Doppeltgesicht zeigen, d. h. auf bestimmte Verbindungen stark oxydierend und auf Alkalinitrite gleichzeitig reduzierend wirken können.

¹⁾ B. 50, 333 [1917].



²⁾ l. c.



²⁾ B. 49, 1177 [1916].

Dieses spezifische Reduktionsvermögen erinnert an die Wirkung der Fermente und auch an lichtchemische Prozesse. Gerade so wie im Tages- oder Quecksilberdampflicht Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert und gleichzeitig anwesendes Alkalinitrit über Stickstoffsäure reduziert wird und dabei auch noch eine Synthese zu Formhydroxamsäure¹⁾ eintritt, so ist dieser bisher nur lichtchemisch ausgeführte Prozeß auch mit autoxydablen Phenolen oder mit Zuckern denkbar.

Am Anfang dieser Abhandlung habe ich nachgewiesen, daß eine Zucker-Eisen-Alkalilösung in Gegenwart von Formaldehyd und Alkalinitrit Formhydroxamsäure bildet. Die Oxydation von Methylalkohol durch Triosen, z. B. Acetol, in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff gelingt genau so leicht wie die früher angegebene Oxydation mit Phenolen oder Anthranolen.

Das Acetol reduziert aber in alkalischer Lösung in Gegenwart von Luft und Eisen Alkalinitrit über Stickstoffsäure zu Ammoniak, damit ist also — wenn auch in Teilreaktionen — die gleichzeitige Reduktion und Oxydationskraft auch bei den Triosen erbracht.

Bei den Hexosen und Pentosen liegen die Verhältnisse infolge intramolekularer Umlagerung und Oxydation des eigenen, sauerstoffreichen Moleküls viel komplizierter.

Über die Rolle des in alkalischer Lösung maskierten Eisenatoms läßt sich heute noch kein klares Bild gewinnen, immerhin wirft die Tatsache, daß das Eisen in komplexer oder innerkomplexer Form vorhanden sein muß, um einen Einfluß bei der Nitritreduktion auszuüben, einen Lichtstrahl auf die Nitrat- und Nitrit-Assimilation grüner Pflanzen. Eisenfreie Blätter assimilieren — wie Schimper²⁾ nachwies — Nitrate auch im Licht nicht. Es dürfte kein Zufall sein, daß in der grünen Pflanze so überaus viele chemische Verbindungen anzutreffen sind, welche zur Innerkomplexsalzbildung mit Eisen geradezu prädestiniert sind. Diese innerkomplexen Eisensalze können auf Peroxyde unter Reduktion und Entwicklung von Sauerstoff oxydierend wirken, etwa wie Ferricyankalium auf Wasserstoffsuperoxyd³⁾.

Es konnte diese Annahme durch das Experiment bestätigt werden.

Eine sodaalkalische, tief violettstichigrote Brenzcatechin-*o*-carbon säure-Lösung wird beim Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. Diese Lösung gibt nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure auf

¹⁾ O. Baudisch, B. 44, 1009 [1911]:
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} + \text{KNO}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{NOK} \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

²⁾ Bot.-Zeitg. 46, Flora 73 [1890].

³⁾ $2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Zusatz von Ferrocyankalium keine Berlinerblau-Bildung. Ein Blindversuch beweist, daß die gleiche Brenzcatechin-*o*-carbonsäure-Lösung nach dem Kochen und Ansäuern mit Ferrocyankalium reichlich Berlinerblau bildet. Brenzcatechin-*o*-carbonsäure-Ferrosalz-Lösungen sind farblos, werden jedoch durch Luftsauerstoff momentan intensiv gefärbt¹⁾. Da durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbte Brenzcatechin-*o*-carbonsäure-Eisen-Lösungen sich an der Luft nicht mehr rot färben, so muß durch die Oxydation auch der organische Rest verändert worden sein.

Auf Grund des Experimentes mit Brenzcatechin-*o*-carbonsäure ist der Beweis erbracht worden, daß innerkomplexe Ferrisalze auf Peroxyde katalysierend wirken können.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß dem maskierten Ferriatom bei der alkalischen Reduktion der Alkalinitrite mit autoxydablen Phenolen oder mit Traubenzucker eine Katalase-Wirkung zufällt. Der Vorgang erinnert dann an die Englische Kohlensäure-Assimilations-Hypothese, welche aussagt, daß bei der Assimilation sich bildende peroxydartige Verbindungen durch Katalasen unter Entbindung von Sauerstoff zersetzt werden. Bei der Reduktion von Alkalinitriten mit autoxydablen Phenolen bildet sich ja auch Wasserstoffsuperoxyd oder Peroxyde, da Sauerstoff unbedingt erforderlich ist.

Es ist auffallend, daß so viele Phenole oder phenolähnliche Verbindungen im Pflanzenreich anzutreffen sind.

Erst vor Kurzem wurde die große Verbreitung von Phloroglucin in grünen Pflanzen nachgewiesen²⁾. Brenzcatechin und Hydrochinon trifft man vielfach in Blattknospen und in anderen Teilen grüner Pflanzen an³⁾.

Ich erinnere ferner an Gallussäure, Tannin, Chrysarobin, an die gelben Pflanzenfarbstoffe und an die Anthocyane.

Über die physiologische Bedeutung der autoxydablen Phenole ist meines Wissens bisher nichts bekannt geworden.

Auch die Atmungschromogene nehmen, wie Palladin⁴⁾ nachwies, in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff auf.

Möglicherweise sind die autoxydablen Phenole pflanzliche Hormone, denen bei der Atmung eine bedeutende Rolle zufällt.

Diese Annahme wird durch folgende pflanzenphysiologische Befunde gestützt:

¹⁾ Siehe die Arbeiten von Weinland und seinen Mitarbeitern über Brenzcatechin-Eisen-Verbindungen; B. 46, 258 [1913].

²⁾ Bio. Z. 82, 329 [1917].

³⁾ B. 51, 272 [1918].

⁴⁾ Bio. Z. 60, 190; 49, 381.

Die sehr niedrigen Temperaturen ausgesetzten Alpenpflanzen in Höhen von über 2500 m häufen in ihren Blättern und Blüten überaus viel Tannin und Gallussäure an, ebenso die grünen Pflanzen der Ebene, wenn ein kaltes Frühjahr der Entwicklung der Blüten vorausging. Der Honig solcher Blüten ist von dem darin angehäuften Tannin dunkelbraun gefärbt.

Auch im Dunkeln dürfte — genau so wie bei niederen Temperaturen — die Atmung erschwert sein, was eine Anhäufung von autoxydablen Verbindungen erwarten läßt. In der Tat hat Büsgen¹⁾ gezeigt, daß die Menge der Gerbstoffe in abgeschnittenen Blättern wächst, wenn dieselben im Dunkeln auf Zuckerlösungen kultiviert werden.

Aber auch im Tierreich spielen Phenole mit leicht abstoßbarem Wasserstoff und der Fähigkeit der Autoxydation, eine besondere Rolle.

In neuester Zeit wurde durch die bedeutungsvollen Arbeiten von Bloch²⁾ nachgewiesen, daß das [2.3-Dioxy-phenyl]-alanin (Dopa) durch Oxydation und Kondensation intracellulär dunkel gefärbte Körper, die sogenannten Dopa-Melanine bildet, welche mit den natürlichen Hautpigmenten identisch zu sein scheinen. Bloch hat gezeigt, daß das [*p*-Oxy-*m*-methoxy-phenyl]-alanin die charakteristischen Eigenschaften des Dioxyphenyl-alanins eingebüßt hat, wodurch die Bedeutung der beiden benachbarten Hydroxylgruppen für die Pigmentbildung erwiesen wurde.

Ich habe schon früher auf die physiologische Bedeutung der beiden benachbarten Hydroxylgruppen im Adrenalin hingewiesen³⁾.

Aber auch in der Heilkunde spielen die autoxydablen Phenole, wie Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Chrysarobin u. a. m. eine bedeutungsvolle Rolle, und es ist besonders von P. G. Unna in vielen, sehr wertvollen Arbeiten auf die Bedeutung dieser Verbindungen als Reduktions- und Oxydationsmittel hingewiesen worden. Ich glaube, daß auch hier gerade die gleichzeitig reduzierende und oxydierende Kraft dieser Phenole eine besondere Rolle spielt. Bisher konnten diese wertvollen Heilmittel in der Dermatologie weder durch starke Reduktionsmittel, noch durch starke Oxydationsmittel ersetzt werden⁴⁾.

Zum Schluß sei mir noch vergönnt, Hrn. Dr. Oskar Tropolowitz, durch dessen hochherzige, verständnisvolle Hilfe mir die Ausführung

¹⁾ Beobachtungen über das Verhalten des Gerbstoffs, Jena 1889.

²⁾ H. 98, 226 [1916/17].

³⁾ »Die Naturwissenschaften« 1917, Heft 18.

⁴⁾ Privatmitteilung von Hrn. Prof. P. G. Unna.

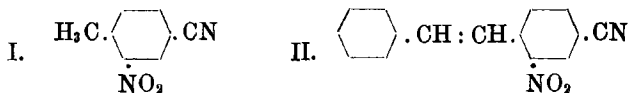
dieser Arbeit ermöglicht wurde, meinen besten Dank ehrerbietigst auszusprechen.

Chem. Laborat. Beiersdorf & Co. und Eppendorfer Krankenhaus in Hamburg.

86. Paul Pfeiffer: Über die direkte Umwandlung von Nitrilen in Ester.

(Eingegangen am 16. Februar 1918.)

Über diesen Gegenstand erschien im vorletzten Heft der »Berichte« eine Arbeit von Hrn. L. Spiegel¹⁾. Der Autor zeigt, daß man Nitrile bequem durch Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 130–140° in die zugehörigen Ester verwandeln kann. Hrn. Spiegel scheint nun entgangen zu sein, daß auch ich vor einigen Jahren mit Erfolg die direkte Veresterung der Nitrile untersucht habe. Ich konstatierte in einer gemeinsam mit Hrn. Matton durchgeführten Arbeit²⁾, daß Nitrile leicht in Ester übergehen, wenn man in ihre alkoholischen Lösungen auf dem Wasserbad Chlorwasserstoff einleitet. Auf diese Weise konnten z. B., *o*-Nitro-*p*-tolunitril (I.) und das Stilbenderivat (II.) glatt in die ent-



sprechenden Ester verwandelt werden. Später habe ich diese Reaktion auf weitere Nitrile, z. B. auf solche der Isatogen-Reihe übertragen³⁾. Die von Matton und mir gefundene Tatsache, daß sich solche Nitrile, die in *o*-Stellung zur Nitrilgruppe einen Methylrest oder eine Äthylenlücke enthalten, auf die angegebene Weise nicht verestern lassen, stimmt gut zu der Angabe von Hrn. Spiegel, daß sich eine *o*-ständige Methylgruppe auch bei der Veresterung der Nitrile mit Alkohol und Schwefelsäure als hinderlich erweist. Unsere Arbeiten ergänzen sich also aufs beste.

¹⁾ B. 51, 296 [1918].

²⁾ B. 44, 1115 [1911]. Dem Titel der Arbeit: »Zur Kenntnis der Stilben-*o*-carbonsäuren«, ließ sich allerdings nicht entnehmen, daß in ihr unter anderem von der direkten Veresterung der Nitrile die Rede ist.

³⁾ B. 48, 1800 [1915]; A. 411, 123 [1916].