

**391. A. Bach und A. Generosow: Einwirkung von Hydroperoxyd auf Formaldehyd. Zur Theorie der Oxydationsvorgänge.**

[Aus d. Karpowschen Chem. Institut d. Obersten Volkswirtschaftsrates in Moskau.]

(Eingegangen am 29. September 1922.)

Die bekannten Eigenschaften des Formaldehyds und des Hydroperoxyds lassen voraussetzen, daß beide Körper sich unter vorübergehender Bildung eines Additionsproduktes zu Ameisensäure und Wasser umsetzen werden:



Tatsächlich erscheint wohl Ameisensäure als Endprodukt, die Reaktion ist aber viel komplizierter. Blank und Finkenbeiner<sup>1)</sup> stellten fest, daß Formaldehyd durch Hydroperoxyd in alkalischer Lösung unter Wasserstoff-Entwicklung zu Ameisensäure oxydiert wird, wobei für je 2 Mol. Formaldehyd 1 Mol. Hydroperoxyd verbraucht und 1 Mol. Wasserstoff entbunden wird:



Dieser anscheinend paradoxe Reaktionsverlauf — das Entweichen von Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch ist mit der üblichen Vorstellung über die oxydierenden Eigenschaften des Hydroperoxyds kaum vereinbar — bietet in theoretischer Hinsicht beträchtliches Interesse, und wir erachten es deshalb als wünschenswert, die Reaktion näher zu erörtern.

Da bekanntlich Ätzlaugen in bestimmten Konzentrationen, einerseits schon für sich allein Formaldehyd zu Ameisensäure unter Wasserstoff-Entwicklung oxydieren, andererseits Umlagerungen und Kondensationen bewirken, so suchten wir zunächst, den Verlauf der Reaktion zwischen reinem Formaldehyd und reinem Hydroperoxyd zu ermitteln. Es zeigte sich, daß reiner, aus Trioxymethylen dargestellter Formaldehyd und reines Hydroperoxyd (Merck) nach der II. Gleichung reagieren, wobei die Reaktion desto schneller verläuft, je höher die Konzentration der Komponenten und die Reaktionstemperatur sind.

Es entsteht zunächst die Frage nach der Herkunft des entweichenden Wasserstoffs. Da das Freiwerden des Methylen-Wasserstoffs nicht in Betracht kommt, so kann der Wasserstoff nur ent-

<sup>1)</sup> B. 31, 2979 [1898].

weder dem Hydroperoxyd oder dem an der Reaktion beteiligten Wasser entstammen. Erstere Annahme wird dadurch ausgeschlossen daß, wie es von Levene und Heimrod festgestellt worden ist, auch andere Oxydationsmittel, welche keinen Wasserstoff enthalten — Kaliumchromat, Kaliumpermanganat, Bleioxyd — die gleiche Reaktion in alkalischer Lösung hervorrufen. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daß der Wasserstoff dem Wasser entstammt.

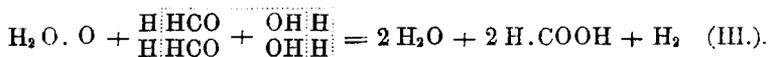
Zur Erklärung der Oxydoreduktionsvorgänge, die sich auf Kosten des Wassermoleküls abspielen, stehen zurzeit zwei Auffassungen einander gegenüber: die alte, bis vor einigen Jahren allgemein akzeptierte Traubesche Theorie der Wasserspaltung und die neue, von Wieland<sup>1)</sup> aufgestellte Dehydrierungstheorie.

Von der Annahme ausgehend, daß in Abwesenheit von Wasser kein Oxydationsprozeß zustande kommen kann, gelangte M. Traube zu der Ansicht, daß durch die gleichzeitige Einwirkung des oxydierbaren Körpers und des Oxydationsmittels das Wassermolekül gespalten wird, wobei ersterer Hydroxylgruppen, letzteres Wasserstoff aufnimmt. Z. B. stellte er für die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure folgende Gleichung auf:



Obleich die Traubesche Auffassung nicht als eine allgemeine Theorie der Oxydationsvorgänge gelten kann — ihrer Verallgemeinerung steht die nachgewiesene direkte Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an ungesättigte Verbindungen unter primärer Peroxydbildung im Wege — trifft sie für die auf Kosten des Wassers verlaufenden Oxydoreduktionsprozesse vollkommen zu.

Im Sinne der Traubeschen Theorie der Wasserspaltung läßt sich die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das Formaldehyd-Molekül als solches ist nicht imstande, sich auf Kosten des Wassers zu Ameisensäure unter Entbindung von Wasserstoff zu oxydieren. Dagegen wird es dazu befähigt, wenn ihm eines seiner Wasserstoffatome durch irgend ein Oxydations-

<sup>1)</sup> B. 45, 484, 679, 2606 [1912]; 46, 3327 [1913]; 47, 2085 [1914]; 54, 2353 [1921].

mittel entzogen wird. Die im Entstehungszustande begriffene Aldehydgruppe HCO verhält sich also dem Wassermolekül gegenüber, wie ein Na- oder K-Atom.

So weit erscheint der Reaktionsverlauf als ziemlich klar und eindeutig. Weniger durchsichtig sind die Verhältnisse, welche das Ausbleiben der Reduktion des Hydroperoxyds durch den freiwerdenden Wasserstoff bedingen. Allem Anschein nach ist hier die Tatsache maßgebend, daß Formaldehyd und Hydroperoxyd sich zu einem Komplex vereinigen, in welchem der aktive Sauerstoff gegen den Angriff des freiwerdenden Wasserstoffs geschützt ist. Mit anderen Worten: Die Geschwindigkeit, mit welcher die Wasserstoffatome sich zu Molekülen vereinigen, ist hier größer, als diejenige, mit welcher der Formaldehyd-Hydroperoxyd-Komplex reduziert werden kann.

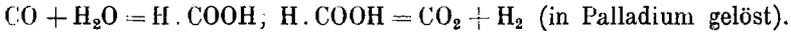
Diese Annahme findet gewissermaßen ihre Bestätigung in der Tatsache, daß das von L. Legler<sup>1)</sup> dargestellte Hexaoxymethylen-triperoxyd,  $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , welches in bezug auf das Verhältnis Oxymethylen: aktiver Sauerstoff genau den Anforderungen der II. Gleichung entspricht und auf je 2 Mol. Formaldehyd 1 aktives Sauerstoffatom + 1 Mol. Wasser enthält, sich genau wie ein Gemisch von Formaldehyd und Hydroperoxyd verhält, indem es nach der von Legler aufgestellten Gleichung:



in Ameisensäure, Wasser und Wasserstoff zerfällt. Erwähnt sei hier noch, daß Legler diesen Reaktionsverlauf durch die Annahme erklärt: »die Substanz wirkt zersetzend auf das Wassermolekül ein«.

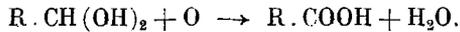
Betrachten wir jetzt, wie sich die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd durch die Wielandsche Dehydrierungstheorie erklären läßt. Im Gegensatz zu Traube nimmt Wieland an, daß die Oxydation durch den gebundenen Sauerstoff des Wassers erfolgt, nicht durch Spaltung des Wassermoleküls und Aufnahme von Hydroxyl-Ionen, sondern durch Anlagerung von ganzen Wassermolekülen und nachträgliche Dehydrierung. Seinen schönen Versuch der Oxydation des Kohlenoxydes durch die Vermittlung von Palladiumschwarz unter Sauerstoff-Ausschluß deutet er in der Weise, daß aus dem Kohlenoxyd zunächst durch Wasseranlagerung Ameisensäure entsteht, welche dann durch das Palladium zu Kohlendioxyd dehydriert wird.

<sup>1)</sup> B. 18, 3347 [1885]

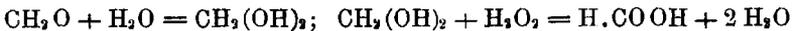


Zahlreiche andere Versuche wurden von Wieland unter Anwendung von Palladium als Wasserstoff-Acceptor ausgeführt. Die von ihm erhaltenen Resultate lassen sich aber sowohl durch die Theorie der Wasserspaltung, wie durch die Dehydrierungstheorie erklären. Es gibt aber Tatsachen, welche sich gut in die Traubesche Auffassung hineinfügen, mit der Dehydrierungstheorie aber entschieden unvereinbar sind. Ein derartiger Fall liegt in der Oxydation von Formaldehyd durch Hydroperoxyd vor.

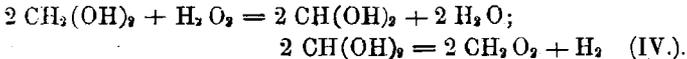
Nach Wieland ist die Oxydation der Aldehyde zu den entsprechenden Säuren durch den Sauerstoff in Gegenwart von Wasser eine Dehydrierung der zunächst entstehenden Aldehydhydrate:



Dementsprechend sollte die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd nach den Gleichungen:



verlaufen. Dieser Reaktionsverlauf würde aber mit den Tatsachen in Widerspruch stehen, da er weder den festgestellten molekularen Reaktionsverhältnissen, noch dem Auftreten von Wasserstoff Rechnung trägt. Will man zugleich der Erfahrung und der Dehydrierungstheorie gerecht werden, so muß man annehmen, daß das zunächst entstehende Formaldehyd-Hydrat teils durch den aktiven Sauerstoff dehydriert wird, teils einer Selbstdehydrierung unterliegt, indem es freiwillig in Ameisensäure und Wasserstoff zerfällt:



Interpretiert man die Gleichungen III. und IV., so ergibt sich Folgendes: Die auf Grund der Traubeschen Theorie der Wasserspaltung aufgestellte Gleichung besagt, daß durch Wegoxydation eines Wasserstoffatoms das Formaldehyd-Molekül befähigt wird, ein Hydroxyl-Ion unter Ameisensäure-Bildung aufzunehmen, wobei die entsprechende Menge Wasserstoff freigemacht wird. Die auf Grund der Wielandschen Dehydrierungstheorie aufgestellte Gleichung besagt dagegen, daß durch teilweise Dehydrierung das Formaldehyd-hydrat-Molekül befähigt wird, freiwillig in Ameisensäure und Wasserstoff zu zerfallen.

Welche von diesen Erklärungsweisen besser den Tatsachen entspricht, ist leicht zu erkennen. Unseres Wissens ist bislang auf dem Gebiete der durch den gebundenen Sauerstoff des Wassers bewirkten Oxydationsvorgänge keine einzige Tatsache bekannt geworden, die sich nicht durch die Traubesche Theorie der Wasserspaltung zwanglos und restlos erklären läßt. Von der neuen Dehydrierungstheorie kann man das Gleiche nicht sagen. Zieht man noch in Betracht, daß die Wielandsche Theorie überhaupt keine tiefere Einsichtnahme als die Traubesche in das Wesen der Oxydationsvorgänge gestattet, so wird man zum Schluß gelangen, daß zum Ersetzen der letzteren durch die erstere keine Veranlassung vorliegt.

Indem Wieland seine Dehydrierungstheorie auf das Gebiet der biologischen Oxydationsvorgänge überträgt, gelangt er zu Ansichten, welche ebenfalls mit der Erfahrung unvereinbar sind. Er faßt sämtliche, in der lebenden Zelle sich abspielenden Oxydationsprozesse als Dehydrierungen auf und betont die Identität der Oxydations- und Reduktionsfermente. Die Oxygenase soll nicht den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aktivieren, sondern den Wasserstoff der hydratisierten Substrate auflockern und zur direkten Dehydrierung durch den molekularen Sauerstoff vorbereiten. In ähnlicher Weise soll die Peroxydase nicht den Peroxyd-Sauerstoff auf das Substrat übertragen, sondern den Wasserstoff des Substrat-Hydrates aktivieren und zur Oxydation durch das Hydroperoxyd befähigen.

Da die weitgehende Analogie zwischen dem System Peroxydase + Hydroperoxyd und dem System Eisen-(II)-Sulfat + Hydroperoxyd nicht zu verneinen ist, so sollte man im Sinne der Dehydrierungstheorie auch dem Eisensalz die Fähigkeit, Wasserstoff zu aktivieren, zuerkennen. Diesen Schritt geht aber Wieland nicht und gibt zu, daß Metallsalze sich mit Hydroperoxyd zu labilen, Sauerstoff von hohem Potential enthaltenden Metallperoxyden vereinigen, welche als echte Oxydationsmittel wirken. Er nimmt also bei der anorganischen Oxydationskatalyse die Existenz zweier Katalysatorenarten an. Die einen, wie Eisen-(II)-Sulfat, beschleunigen die Übertragung des Peroxyd-Sauerstoffs auf oxydierbare Substrate. Die anderen, wie Palladium, beschleunigen Oxydationsprozesse durch den gebundenen Sauerstoff des Wassers, indem sie den Wasserstoff des Wassers aufnehmen und auf reduzierbare Substrate übertragen. Bei der biologischen Katalyse, welche gerade durch ihre ausgeprägte Spezifität gekennzeichnet wird, nimmt er dagegen für diese voneinander grund-

sätzlich verschiedenen Prozesse — die Übertragung des Peroxyd-Sauerstoffs und die Übertragung des labilen Wasserstoffs — ein einziges Ferment an, das er als Dehydrogenase bezeichnet. In theoretischer Hinsicht ist es ebensowenig zulässig, die Peroxydase mit der Perhydridase, wie das Eisensulfat mit dem Palladium, zu identifizieren.

Was nun die von Wieland angeführte experimentelle Begründung der Identität der Oxydations- und Reduktionsfermente anbelangt, so sei hervorgehoben, daß sowohl seine eigenen, allerdings sehr interessanten Versuche, als auch die fremden Versuche, welche er zur Unterstützung seiner Auffassung heranzieht, nicht mit isolierten Fermenten, sondern mit Geweben bzw. deren Auszügen ausgeführt wurden. Mit derartigen Materialien, welche sämtliche, unter den gegebenen Versuchsbedingungen beständige Zellfermente enthalten, lassen sich sowohl Oxydations- und Reduktionsreaktionen, als auch hydrolytische Spaltungen erzielen. Daraus kann man aber ebensowenig auf die Identität der ersten beiden Fermentarten, wie auf die Identität der oxydierenden und der hydrolytischen Fermente, schließen. Solange nicht bewiesen ist, daß die isolierte Peroxydase in der Lage ist, Nitrate zu Nitriten, Farbstoffe zu Leukobasen durch die Vermittlung der Aldehyde zu reduzieren, wie es die Perhydridase tut, oder daß letztere durch die Vermittlung des Hydroperoxyds Oxydationsreaktionen auslösen kann, wie es die Peroxydase tut, wird man an die chemische Individualität dieser Fermente glauben müssen.

Trotz mannigfaltiger Bemühungen ist es dem einen von uns (Bach) bisher nicht gelungen, mit gereinigter Peroxydase irgend eine Reduktionsreaktion zu erzielen.

### Beschreibung der Versuche.

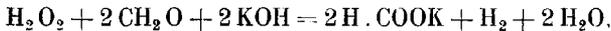
Die Versuche wurden mit reinem, aus Trioxymethylen in üblicher Weise dargestelltem Formaldehyd und mit reinem Hydroperoxyd (Merck) ausgeführt. Der von uns benutzte Apparat bestand aus einem mit Scheidetrichter und Thermometer versehenen Destillierkolben, welcher mit einem größeren Eudiometer zum Auffangen und Messen der entweichenden Gase verbunden war. Als Sperrflüssigkeit diente reines Wasser. Nach vollständigem Evakuieren des Kolbens wurden durch den Scheidetrichter abgemessene Mengen Hydroperoxyd- und Formaldehyd-Lösungen hineinfließen gelassen. Bei Zimmertemperatur und geringerer Konzentration der Komponenten verläuft die Reaktion

ziemlich langsam, beim Erwärmen unter Umständen stürmisch. Nach beendeter Reaktion wurde das Gas aus dem Reaktionsgefäß in das Eudiometer mittels reinen Wassers übergeführt, sämtliche Flüssigkeiten wurden vereinigt und gemessen, in einem aliquoten Teil wurde dann die Ameisensäure titrimetrisch bestimmt.

Als Beispiel soll folgender Versuch angeführt werden: Angewandt: 5.29 g Formaldehyd (jodometrisch ermittelt) und 2.4 g Hydroperoxyd. Volum der Reaktionsflüssigkeit 50 ccm, Reaktionstemperatur 70°.

Entwickelter Wasserstoff (1520 ccm bei 18° und 750 mm) . . .	0.1237 g
Gebildete Ameisensäure . . . . .	5.7270 g
Wasserstoff: Ameisensäure. Ber. 1:2.0. Gef. 1:2.007.	

Von dem angewandten Formaldehyd waren nach völligem Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung nur etwa 70 % zur Bildung von Ameisensäure verbraucht, obgleich im Reaktionsgemisch noch Hydroperoxyd vorhanden war. Während also in alkalischer Lösung Formaldehyd und Hydroperoxyd glatt nach der Gleichung:



reagieren, kommt in Abwesenheit von Alkali die Reaktion vor dem völligen Verbrauch der Komponenten zum Stillstand. Wahrscheinlich wirkt hier die entstandene Ameisensäure auf die Reaktion hemmend ein. Eine ähnliche Beobachtung ist von L. Legler<sup>1)</sup> mit dem von ihm entdeckten Hexaoxymethylen-triperoxyd gemacht. Das Verhältnis Wasserstoff: Ameisensäure = 1 Mol.: 2 Mol. bleibt nur dann bestehen, wenn Hydroperoxyd und Formaldehyd im Verhältnis 1:2 zur Reaktion kommen. Wird Hydroperoxyd im Überschuß angewandt, so bildet sich mehr Ameisensäure, als dem entwickelten Wasserstoff entspricht.

Angewandt: Formaldehyd 6.18 g, Hydroperoxyd 3.75 g, Volum 50 ccm, Temperatur 70°.

Aufgefangener Wasserstoff (1715 ccm bei 15° und 754 mm) . . .	0.1424 g
Gebildete Ameisensäure . . . . .	8.4944 g

Wasserstoff: Ameisensäure. Nach der Gleichung II berechnet 1:2. Gefunden 1:2.59.

Daraus ergibt sich, daß bei überschüssigem Hydroperoxyd die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd teils nach Gleichung I, teils nach Gleichung II verläuft.

Parallelversuche in Glas- und Quarzgefäßen ergaben durchaus gleiche Resultate.

<sup>1)</sup> B. 18, 3347 [1885].