Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY

Band VI. Jahrgang 1876.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1876.

In Commission bei G. Franz.

Herr Erlenmeyer sprach über:

„Das Wasser als Oxydations- und Reductionsmittel."

Im Jahre 1867 habe ich mitgetheilt, dass Gährungsmilchsäure durch Erhitzen mit Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure in Aethylaldehyd und Ameisensäure gespalten wird. Das Hydroxyl des Wassers wirkt hierbei oxydirend auf das Radical $CH_3 - CH . OH$ und der Wasserstoff wirkt reducirend auf das Radical Carboxyl. Die gleiche oxydirende und reducirende Wirkung des Wassers habe ich bisher bei einer ganzen Anzahl von kohlenstoffreicheren sog. α Hydroxysäuren zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Da nun, wie ich mich überzeugt habe, auch die Glycolsäure, das der Milchsäure nächst niedere Glied in der Reihe der Hydroxyfettsäuren sich durch Wasser in analoger Weise wie die höheren Glieder spalten lässt, so wage ich den Schluss zu ziehen, dass auch das niederste Glied der Reihe, die Kohlensäure einer Spaltung fähig ist in die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, die Ameisensäure und die Hydroxylverbindung des mit dem Carboxyl vereinigten Radicals. Dieses letztere ist in der Kohlensäure bekanntlich ebenfalls Hydroxyl; die Verbindung von Hydroxyl mit Hydroxyl ist aber nichts anderes als Wasserstoffhyperoxyd, das sich bekanntermassen ähnlich wie die Aldehydhydrate

sehr leicht unter Abspaltung von Wasser zersetzt. Das Anhydrid, welches hierbei entsteht, ist aber Sauerstoff.

Es dünkt mir sehr wahrscheinlich, dass die angedeutete Spaltung in Ameisensäure und Wasserstoffhyperoxyd, durch Wasser unter dem Einfluss des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen bewirkt, die erste Veränderung ist, welche die Kohlensäure in den Pflanzen erleidet. Wenn man die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds in Sauerstoff und Wasser in Betracht zieht, so lässt sich das Auftreten des freien Sauerstoffs bei dem Lebensprocess der Pflanzen in der angegebenen Weise gewiss am einfachsten erklären. Es ist nicht undenkbar, dass auch die Ameisensäure durch Wasser unter den Bedingungen unter welchen sie in den Pflanzen steht noch weiter in Methylaldehyd und Wasserstoffhyperoxyd gespalten werden kann. Zum Schluss will ich noch daran erinnern, dass ich 1864 in Gemeinschaft mit F. Hoster die Gegenwart von Glycolsäure und Ameisensäure in unreifen Trauben nach gewiesen habe.

2. Oxydation der Hydroxyfettsäuren.

Markownikoff sowie Ley & Popoff haben die Regel aufgestellt, dass die α Hydroxysäuren durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in eine um 1 Atom Kohlenstoff ärmere Fettsäure und Kohlensäure verwandelt werden.

Markownikoff dachte sich, dass das Oxydationsmittel die Hydroxysäure zunächst durch Entziehung der beiden Wasserstoffatome an dem Radical CHOH in eine Ketonsäure überführe und dass diese dann erst durch weitere Oxydation in Kohlensäure und die kohlenstoffärmere Fettsäure zerfalle z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + CO_2$$

Ley und Popoff sind der Ansicht, dass die Oxydation direct folgender Gleichung entsprechend verläuft:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + CO_2 + H_2O$$

Ich hielt es für am Wahrscheinlichsten, dass die α Hydroxysäuren durch Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure in einen Aldehyd resp. ein Keton und in Ameisensäure gespalten werden und dass erst in zweiter Linie der Aldehyd resp. das Keton in gewöhnlicher Weise zu Fettsäure und die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydirt werde.

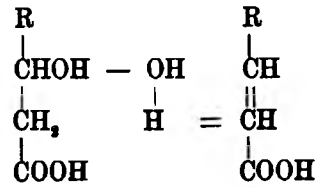
Bei der Oxydation von α Hydroxycapronsäure und α Hydroxycaprylsäure sowie von Diäthylglycolsäure hat sich meine Ansicht bestätigt, wie an einem andern Ort ausführlicher mitgetheilt werden wird.

Die Oxydation von β Hydroxysäuren scheint nach den bisher angestellten Versuchen zum Theil in analoger Weise wie die bei den α Säuren zu verlaufen z. B.

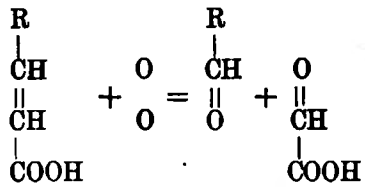
$$\begin{array}{l} R \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} HO \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} R \\ | \\ CHOH \\ | \\ OH \end{array} + \begin{array}{l} CH_3: \\ | \\ COOH \end{array}$$

etc., zum Theil aber auch in folgender Weise:

1)



2)



In dritter Linie wird, wenn hinreichend Oxydationsmitte vorhanden ist in den beiden Spaltungsstücken das Aldehydradical CHO in Carboxyl verwandelt.

3. Halogensubstitutionsproducte der Fettsäuren

Da bei der Einwirkung von Halogenen auf die Paraffine, welche mehr als zwei Atome Kohlenstoff enthalten, nach den Untersuchungen von Schorlemmer gewöhnlich 2 isomere Monosubstitutionsproducte gebildet werden, hielt ich es für möglich, dass auch bei den entsprechenden Fettsäuren 2 isomere Monohalogensäuren entstehen könnten. Ich wurde in dieser Annahme bestärkt durch einige scheinbar widersprechende Erfahrungen, welche verschiedene Forscher bei Untersuchung der Monobrombuttersäure gemacht haben.

Nach den Versuchen, welche ich bis jetzt mit der Buttersäure und Capronsäure vorgenommen habe, scheinen in der That zwei Monobromsäuren zu entstehen, wenn die Einwirkung des Broms bei Temperaturen über 140° stattfindet.

Entgegen der Behauptung verschiedener Forscher, dass Brom auf Buttersäure und auf Capronsäure nicht bei 100°

ja selbst nicht bei 130° einwirke, habe ich gefunden, dass beide Säuren, wie dies für die Buttersäure auch schon Naumann angegeben hat, bei 100° (resp. 98,5°) vollständig in Bromsäuren verwandelt werden, wenn man hinreichend lang bei dieser Temperatur erhitzt und dass dann fast nur α Säure gebildet wird. Ich will bei dieser Gelegenheit noch bemerken, dass nach meinen Erfahrungen wie es scheint nur die β Halogenfettsäuren, nicht, oder weniger leicht die α Säuren durch weingeistiges Kali in Säuren der Acrylsäurereihe verwandelt werden.

4. Ueber die Oxydation der Fettsäuren.

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchung über die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf organische Verbindungen hat sich ergeben, dass die Gährungscapronsäure ähnlich wie durch Salpetersäure auch durch Chromsäuregemisch in Bernsteinsäure und Essigsäure, die Normalheptylsäure in Bernsteinsäure und Propionsäure (von welcher sich ein Theil in Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt) gespalten wird.

Ich bin mit der Oxydation der Caprylsäure, (durch Jodwasserstoff aus Hydroxycaprylsäure erhalten) und höherer Fettsäuren beschäftigt, um zu sehen, ob dieselben ebenfalls Bernsteinsäure und neben dieser die entsprechenden Fettsäuren liefern.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1876

Band/Volume: 1876

Autor(en)/Author(s): Erlenmeyer Emil

Artikel/Article: Das Wasser als Oxydations- und Reductionsmittel 292-296