

Chemische Wirkung des Lichtes.

II. Mitteilung.

Von

G. Inghilleri (Adjunkt).

(Der Redaktion zugegangen am 12. Juni 1911.)

Ich habe schon in einer früheren Mitteilung¹⁾ die Resultate veröffentlicht, die ich erhielt, indem ich das Sonnenlicht auf Lösungen von Formol und Oxalsäure in zugeschmolzenen Röhren einwirken ließ.

Ich erhielt auf diese Weise ein echtes Kohlenhydrat von der Formel $C_6H_{12}O_6$ und wies auf die Bedeutung hin, die der Formaldehyd und das Kohlendioxyd bei der Synthese der Kohlenhydrate in den Pflanzen haben können.

Diese Anschauung wurde vor kurzem durch die Versuche von Schrywer²⁾ bestätigt, der in den Pflanzen Formaldehyd fand und mittels mit Formaldehyd getränkter Chlorophyllfilms in Gegenwart von Kohlendioxyd ein Kohlenhydrat erhielt; ebenso konnte auch Berthelot,³⁾ der ein an aktinischen Strahlen reiches Licht auf wässrige Lösungen von Kohlendioxyd in zugeschmolzenen Röhren einwirken ließ, zuerst Formaldehyd darstellen und daraus dann, immer in Gegenwart von CO_2 , ein Kohlenhydrat, schließlich fand auch Stoklasa⁴⁾ bei der Einwirkung nascierenden Sauerstoffs auf Kohlendioxyd bei violetterm Licht Formaldehyd als Ergebnis und weiterhin Verbindungen, die er als Zucker ansprach.

Nun ist man berechtigt anzunehmen, daß sowohl in meinem Fall als auch in denen der genannten Autoren die Resultate dem Vorhandensein von Alkalisalzen in den zum Versuch verwendeten Lösungen zuzuschreiben sind. In der Tat verwendeten

sowohl Berthelot als auch ich Röhren aus Glas, das bekanntermaßen eine alkalische Reaktion zeigt, und Stoklasa verwendete die Devardasche Legierung.

Ich unternahm es, meine erste Synthese zu wiederholen, und berichte jetzt nur über die wichtigsten Ergebnisse der zahlreichen Versuche, die ich angestellt habe.

Ich habe ebenso wie im vorigen Jahre in zugeschmolzenen Röhren 200 ccm einer 40%igen Formollösung zugleich mit 12 g reiner krystallisierter Oxalsäure aufbewahrt. Nachdem ich sie vier Monate hindurch dem Lichte ausgesetzt hatte, entfernte ich den unveränderten Formaldehyd durch Destillation und erhielt als Rückstand ein Kohlenhydrat, dessen Krystalle, ebenso wie die, die ich im vorigen Jahre erhalten hatte, bei 98° schmolzen und ebendieselben Eigenschaften aufwiesen. Bemerkenswert ist, daß das eine Rohr, das in senkrechter Stellung anstatt wie die anderen in wagrechter aufbewahrt worden war, sich nach einer gewissen Zeit mit weißen Wärzchen an der Flüssigkeitsoberfläche bedeckte. Diese Wärzchen zersetzten sich bei Erwärmung, wobei sie Formaldehyd entwickelten, und zeigten die Eigenschaften von Aldehyden, sie reduzierten demgemäß die Fehlingsche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat und waren in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich. Unter 100° sublimierten sie und bei 152° schmolzen sie unter Zersetzung. Sie zeigten also die Eigenschaften von Oxymethylen. Dagegen fand ich bei Kontrollversuchen in zwei Röhren, die dieselbe Zeit hindurch im Dunkeln gehalten und überdies in schwarzes Papier gewickelt worden waren, nur die ursprünglichen Substanzen wieder vor.

Wirkung des Lichts auf die Formaldehydlösungen.

Vier Röhren wurden dem Licht ausgesetzt; davon enthielten zwei 100 ccm 40%igen Formaldehyd und die anderen zwei eine Mischung von 70 ccm Formaldehyd und 35 ccm Wasser. Der Formaldehyd stammte von der Firma Merck und war einer Analyse gemäß frei von Methylalkohol. Die Röhren wurden geöffnet, nachdem sie ungefähr ein Jahr exponiert ge-

wesen waren, davon vier Monate im direkten Sonnenlicht und die übrige Zeit in einem Zimmer im diffusen Licht.

a) Die Röhren mit 40%igem Formaldehyd.

Die Flüssigkeit war schwach grünlichgelb gefärbt; nach der Destillation blieb eine gelbliche sirupartige Flüssigkeit zurück, die die Aldehydeigenschaften aufwies, die ich aber hauptsächlich wegen ihrer großen Veränderlichkeit nicht genau untersuchen konnte.

Wenn man jedoch bedenkt, daß Pletepine⁵⁾ bei der Einwirkung von Ätzkali auf Formaldehyd eine gelbe Flüssigkeit erhielt, die das Methylenitan von Buthlerow (Formose von Loëw⁶⁾) enthielt, könnte man daraus folgern, daß auch die von mir erhaltene dieselbe Verbindung enthielt, und in der Tat entwickelte sich nach längerer Erwärmung auch Formaldehyd daraus.

b) Die Röhren mit Formaldehyd und Wasserzusatz.

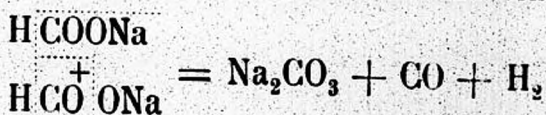
Ebenso wie in den anderen Röhren war auch hier die Flüssigkeit grünstichig gelb. Bei der fraktionierten Destillation begann bei ungefähr 67° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit überzugehen; ich fing in folgenden zwei Fraktionen auf: 67—100°, 100—130°. Als Rückstand verblieb wie im voranstehenden Fall eine gelbliche dicke Flüssigkeit. Bei erneuter Destillation der Fraktion von 67—100° wurde das, was von 67—70° überging, für sich noch zweimal destilliert: ich erhielt so eine sehr leicht bewegliche, farblose, neutrale Flüssigkeit, die deutlich nach Alkohol roch und 12 g wog.

Eine Probe davon wurde mit Salicylsäure und 50%iger Schwefelsäure behandelt und gab den deutlichen Geruch von Gaultheriaöl, wodurch die Gegenwart von Methylalkohol angezeigt wurde; um mich ganz davon zu überzeugen, destillierte ich eine andere Probe mit Kaliumoxalat und Schwefelsäure und erhielt weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 51 von Dimethyloxalat. Ich stellte auch das Jodderivat davon her. Zu diesem Zweck wurden 5 g dieses Alkohols mit einem Überschuß von Jodwasserstoffsäure in eine Glasröhre eingeschmolzen und erhitzt. Ich erhielt eine schwere Schicht, die zuerst mit Kalilauge, dann

mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet und hierauf destilliert wurde. Bei 43—44° ging eine farblose schwere Flüssigkeit über. Daraus wurde das Silbersalz hergestellt. Hier die Resultate: 0,4007 g der Substanz in geschmolzenen Röhren mit Natriumamylat ergeben 0,6582 g Jodsilber entsprechend 0,0143 g Ag; d. i. 89,4% Jod.

Diese Flüssigkeit muß also wegen ihres Siedepunkts und ihrer anderen Eigenschaften als Methylalkohol angesprochen werden. Was ihre Entstehung betrifft, so können da meiner Ansicht nach zwei Hypothesen aufgestellt werden:

1. Es könnte sich ein Teil des Formaldehyds oxydiert und in Ameisensäure verwandelt haben, und in der Tat zeigten auch die ersten Portionen der abdestillierten Flüssigkeit eine saure Reaktion und ergaben mit Eisenchlorid eine schwache rötlichbraune Färbung, die durch Salzsäure ins gelbe überging. Diese Säure würde in Berührung mit dem Glas Alkaliformiat ergeben, das durch Einwirkung des Lichts zerfällt, wobei es nach der folgenden Formel Wasserstoff entwickelt:



Dieser Wasserstoff wirkt dann in statu nascendi auf den unveränderten Formaldehyd und würde ihn nach der bekannten Reaktion in Methylalkohol verwandeln: $\text{HCHO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$.

2. Eine andere Hypothese, die mir als die wahrscheinlichere erscheint, ist die, daß dieser Alkohol sich durch die Einwirkung des Alkalis aus dem Glase auf den Formaldehyd bildet. Bekanntlich bildet sich beim Erwärmen einer alkalischen Formaldehydlösung Methylalkohol und Formiat. Aber in meinem Fall wäre die Einwirkung des Alkalis aus dem Glase langsam erfolgt und zwar, wie ich glaube, unter dem Einflusse des Lichtes und einer vielleicht dadurch bewirkten Temperatursteigerung.

Ich ließ in einem Gefäß aus demselben Glas wie die Röhren den Formaldehyd allein einen halben Tag lang kochen und konnte darin keinen Methylalkohol finden. Dies beweist, daß die Wirkung des Alkalis aus dem Glase auf den Formaldehyd trotz einer stärkeren Erhitzung nicht rasch eintritt.

Wirkung des Lichts auf Lösungen von Formaldehyd und Methylalkohol.

Zur selben Zeit belichtete ich 70 g Methylalkohol gemischt mit reinem 40%igen Formaldehyd und zwar in Röhren aus demselben Glase, die in der Flamme zugeschmolzen waren. Nach fünf Monaten hatte sich die Flüssigkeit hellgelb gefärbt und reagierte sauer.

Bei der fraktionierten Destillation erhielt ich zwischen 40—50° eine Flüssigkeit von ätherähnlichem Geruch: bei höherer Temperatur ging eine leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch mit allen Eigenschaften der Ameisensäure über. Bei erneuter Destillation der Fraktion von 40—50° ging bei ungefähr 33° eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch über, die an Ameisensäuremethylester erinnerte.

Die Menge war jedoch eine äußerst geringe, so daß sie zur Analyse nicht ausreichte. Wahrscheinlich war sie oder enthielt sie zumindest Methylformiat, das durch die Einwirkung der Ameisensäure auf den Methylalkohol entstanden war: die Säure ihrerseits war durch Oxydation des Formaldehyds entstanden. Jedenfalls werde ich auf diesen Versuch zurückkommen und habe die Absicht, im nächsten Frühjahr eine größere Quantität der Lösung dem Licht auszusetzen: ich bemerke jedoch schon jetzt, daß ich bei Destillation einer Mischung von Formaldehyd und Methylalkohol, ohne sie vorher dem Licht ausgesetzt zu haben, keine Flüssigkeit erhielt, die bei so niedriger Temperatur übergang.

Wirkung des Lichts auf Glycerin und Oxalsäure.

Es ist bekannt, daß man durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin Ameisensäure erhält, wobei die Bestandteile des Wassers an der Reaktion teilnehmen. Tollens und Henninger haben 4 Teile Glycerin und einen Teil Oxalsäure destilliert und eine Flüssigkeit erhalten, die bei 190—200° siedet und Allylalkohol, Acrolein, Allylformiat und Ameisensäure enthielt.

Ich wollte untersuchen, ob das Licht in derselben Weise auf die Mischung dieser beiden Stoffe einwirkt, aber leider haben die Resultate den Erwartungen nicht entsprochen.

Am 20. Juli 1910 wurden Röhren aus gewöhnlichem Glase dem Licht ausgesetzt, die jede 60 g Glycerin und 20 g Oxalsäure, in möglichst wenig Wasser gelöst, enthielten und zugeschmolzen waren. Die Röhren waren mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und in der Wärme getrocknet worden.

Sie wurden in horizontaler Lage im Freien aufbewahrt. Am 7. November wurden sie geöffnet und beim Öffnen ertönte ein kleiner Knall und dann spürte man einen starken Geruch nach Buttersäure.

Analyse der ersten Röhre:

Die Mischung wurde mit Äther geschüttelt und dieser dann von dem unveränderten Glycerin getrennt und an der Luft verdunsten gelassen; als Rückstand verblieben eine farblose Flüssigkeit von intensivem Buttersäuregeruch und ein dickes gelbliches Öl, die getrennt wurden. Der farblose Teil gab bei der Destillation eine bei ungefähr 101° siedende Flüssigkeit von vielleicht wegen eines geringen Gehaltes an Ameisensäure saurer Reaktion; sie gab auch tatsächlich mit Eisenchlorid eine schwache rötlichbraune Färbung, die bei Salzsäurezusatz ins gelbliche überging. Bei $161\text{--}162^{\circ}$ ging eine dicke Flüssigkeit mit starkem Buttersäuregeruch über, die ebenfalls bei der Lackmuspapierprobe sauer reagierte; bei Erhitzung mit Schwefelsäure und Alkohol entströmte ihr ein Ananasgeruch. Die so erhaltene Säuremenge betrug 3,5 g entsprechend 5% Glycerin.

Hieraus wurde das Kupfersalz dargestellt und nach gründlicher Reinigung desselben erhielt ich ungefähr 6 g prismatischer monoklinischer grünblauer Krystalle, die bei Erwärmung Kohlendioxyd entwickelten und Buttersäuregeruch aufwiesen.

Analyse der zweiten Röhre.

Die Darstellung der Buttersäure wurde wie im ersten Fall vorgenommen, aber die alkalimetrisch bestimmte Menge war wesentlich geringer.

So wurden 11 ccm einer Normalnatronlauge zur Neutralisation benötigt, was 0,968 g Buttersäure entspricht (Phenolphthalein als Indikator).

Somit wurden aus 60 g Glycerin ungefähr 1 g, d. h. 1,65%, erhalten, anstatt wie im anderen Fall 3,5 g.

Untersuchung des Rückstandes aus dem Äther.

Dieser ölige Rückstand roch nach Buttersäure und faulenden Algen. Bei längerem Einatmen hinterließ er einen bitteren Geschmack im Munde; er zeigte eine saure Reaktion. Ich nahm an, daß es sich um den Monobuttersäureester des Glycerins handle, und um mich davon zu überzeugen, löste ich die besagte Flüssigkeit in Wasser auf und diese Lösung wurde zuerst mit Kaliumcarbonat neutralisiert und dann mit Äther geschüttelt; die ätherische Lösung wurde abgehoben und an der Luft verdunsten gelassen; es blieb eine ölige neutrale Flüssigkeit zurück, die bei einem längeren Verweilen an der Luft eine saure Reaktion annahm. Diese Flüssigkeit bildete mit Wasser eine Art Emulsion.

Diese Eigenschaften entsprechen beiläufig dem Monobutyryl, aber ein Gehalt von Di- und Tributyrin ist ebenfalls wahrscheinlich, da sie bekanntlich gleichzeitig entstehen.

In Anbetracht der geringen Menge (ungefähr 2 $\frac{1}{2}$ g Flüssigkeit) wurde der Verseifungsversuch durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge vorgenommen. Nach dem Abkühlen schüttelte ich sie mit Äther und erhielt zwei Schichten: die obere ätherische Schicht bildete nach Verdunstung des Äthers eine Flüssigkeit mit allen Eigenschaften der Buttersäure.

Ich bemerke jedoch, daß das verwendete Glycerin eine wenn auch schwache saure Reaktion zeigte und zwischen den Fingern zerrieben den Buttersäuregeruch gab. Ich habe seinen Säuregehalt bestimmt; zu diesem Zweck nahm ich 60 g Glycerin, d. h. dieselbe Menge, die in den Röhren gewesen war, und behandelte sie mit Äther, wie in den früheren Fällen, um die Buttersäure vom Glycerin zu trennen. Nach Verdunstung der ätherischen Lösung blieben einige Tropfen einer sauren Flüssigkeit mit Buttersäuregeruch zurück, aber in so geringer Menge, daß kaum zwei Tropfen einer Normalnatronlauge zur Neutralisation genügten.

Ferner sei erwähnt, daß ich aus dem Inhalt der zwei

Kontrollröhren, die im Finstern aufbewahrt worden waren, eine ebenso geringe Menge von Buttersäure erhielt. Da kein Grund vorliegt, die Entstehung eines solchen Plus dieser Säure der Wirkung einer Gärung zuzuschreiben, wäre ich der Ansicht, sie der Wirkung des Lichts zuschreiben zu müssen. Auf jeden Fall glaubte ich, diese ersten Ergebnisse veröffentlichen zu sollen, mit der Absicht, die Versuche zu wiederholen bei Anwendung ganz reinen und neutralen Glycerins und besondere Aufmerksamkeit der Wirkungsweise der Oxalsäure zuzuwenden.

18. Februar 1911. Institut für allgemeine Chemie der
Kgl. Universität Siena.

Literaturverzeichnis.

¹⁾ Bericht d. kgl. Akad. Phys., Bd. 6, 1909. Bericht d. Neapler Kongresses d. Ges. f. d. wissenschaftl. Fortschritt, Diese Zeitschrift (1911), Bd. 71, Heft 2, 105.

²⁾ Bull. Chem. Soc., Bd. 22 (1910).

³⁾ C. r. Bd. 150, S. 1327, 1690 (1910).

⁴⁾ Chem. Ztg., Bd. 34, S. 945 (1910).

⁵⁾ C. r., Bd. 174, S. 1454.

⁶⁾ Journ. prakt. Ch., Bd. 33, S. 311.