

285. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[IX. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. April 1905.)

In weiterer Ausdehnung unserer lichtchemischen Versuche sind wir seit einigen Jahren eifrig beschäftigt, die Einwirkung von wässriger Blausäure auf Aldehyde und Ketone zu untersuchen, da diese Studien vielleicht auch ein pflanzenphysiologisches Interesse beanspruchen könnten, insofern bekanntlich im Pflanzenorganismus Aldehyde und freie Blausäure angetroffen werden. Weil wir uns aber leider überzeugen mussten, dass die erschöpfende Durcharbeitung dieses Gebietes noch lange Zeit und Ausdauer beanspruchen dürfte, so haben wir uns entschlossen, unsere noch unvollständigen Versuche hier kurz zu veröffentlichen, um uns die ungestörte Vervollständigung derselben zu sichern.

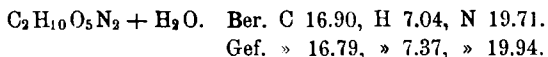
Aceton und wässrige Blausäure.

Aceton und wässrige, verdünnte (ca. 3.3-proc.) Blausäure haben wir in gleichmolekularen Mengen während der Sommermonate (also während 5 bis 7 Monaten) dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die Lösung befand sich in zugeschmolzenen Glaskolben, und wir haben bisher in verschiedenen Ansätzen etwa 400 g Aceton (aus Bisulfit) und 5½ L der wässrigen Blausäurelösung angewandt.

Nach der Belichtung stellte das Gemisch stets eine braun-schwarze Flüssigkeit mit geringer kohligter Abscheidung dar, welche deutlich etwas nach Ammoniak und Blausäure roch. Sie wurde zunächst auf dem Wasserbade zur Entfernung des Cyanammoniums eingedampft und dann in entsprechender Verdünnung mit reiner Thierkohle möglichst entfärbt. Die so erhaltene lichtgelbe Lösung hinterlässt beim Eindampfen unter vermindertem Druck einen braungefärbten, dicken Syrup, welcher beim Abkühlen zu einer gallertartigen, mit Krystallen durchsetzten Masse erstarrt.

Die Verarbeitung dieses Gemisches lässt sich nach unseren bisherigen Versuchen folgendermaassen durchführen.

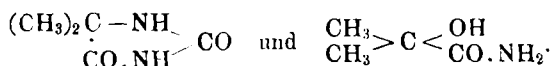
I. Zunächst wird dasselbe mit dem 2—3-fachen Volumen Methylalkohol digerirt, wobei die ganze Masse bis auf einen kleinen krystallinischen Rückstand in Lösung geht. Derselbe, aus Wasser gereinigt, hat sich als oxalsaures Ammonium erwiesen, das eigentlich zum Ueberfluss analysirt wurde.



Die Menge desselben beträgt ca. 10 pCt. der angewandten Blausäure.

II. Die methylalkoholische Lösung wird vom Alkohol befreit, die hinterbleibende leimartige Masse mit Wasser aufgenommen und in zweckmässiger Verdünnung im Schüttelapparat (etwa 20 Mal) mit Essigester ausgeschüttelt, bis Letzterer der wässrigen Lösung fast nichts mehr entzieht.

Der so erhaltene Aetherauszug, im Vacuum getrocknet, betrug aus 140 g Aceton und 66 g Blausäure (2 L 3.3-procentiger), bei einem Doppelversuch, ca. 28 g. Aus diesem Antheile haben wir vor der Hand zwei Körper abscheiden können, den sogen. Acetonyl-harnstoff von Urech und wahrscheinlich das α -Oxy-isobutyramid von Pinner.



Zu diesem Zwecke wurde das mit Thierkohle in wässriger Lösung gereinigte Substanzengemisch aus Wassr wiederholt zur Krystallisation gebracht und die dabei erhaltenen dicken, farblosen Prismen schliesslich aus Essigester umkrystallisirt. Der Körper schmolz dann bei 174° und hatte alle Eigenschaften des besagten Acetonyl-harnstoffs, wie sie von den verschiedenen Autoren, die sich mit diesem Körper abgegeben haben, beschrieben wurden¹⁾.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 46.87, H 6.25, N 21.88.

Gef. » 46.62, » 6.65, » 21.97.

Die wässrigen, vom Acetonylharnstoff möglichst befreiten Mutterlaugen geben beim Eintrocknen im Vacuum einen ziemlich hygroskopischen, honiggelben, zähen Rückstand, der aus Aether zur Krystallisation gebracht werden kann; dabei scheiden sich, neben den wohl ausgebildeten Prismen des oben erwähnten Pinner'schen α -Oxyisobutyramids. geringe Mengen eines dicken Oels ab. Die Prismen wurden zur Analyse wiederholt aus Aether gereinigt.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 46.60, H 8.74, N 13.59.

Gef. » 46.70, » 9.15, » 13.82.

Dieser Körper ist wahrscheinlich mit dem von Pinner dargestellten Amid der α -Oxyisobuttersäure identisch. Dieser Forscher erhielt ihn aus Aceton in weissen, bei 98° schmelzenden Blättchen²⁾. Unser Präparat gab aus Aceton grosse, dicke, bei 96° schmelzende Tafeln. Ueber die Identität der beiden Substanzen müssen noch wei-

¹⁾ Urech, Ann. d. Chem. 164, 264; Heilpern, Monatshefte 17, 238; Errara, Gazz. chim. 26, I, 210.

²⁾ A. Pinner: Die Imidoäther, Berlin 1892, 37.

tere Versuche entscheiden. Der eben beschriebene Körper giebt eine sehr scharfe, rothviolette Biuretreaction.

Mit der Untersuchung der erwähnten öligen Substanz, die beim längeren Stehen sich in eine krystallinische, hygroskopische Masse verwandelt, sind wir eben noch beschäftigt.

III. Die mit Essigester nach II. erschöpfte, wässrige Flüssigkeit wird zur weiteren Verarbeitung im Vacuum bis zur Syrupdicke concentrirt und über Schwefelsäure möglichst getrocknet. Aus 140 g Aceton wurden in verschiedenen Versuchen 28 bis 36 g dieser leimartigen Masse erhalten. Ausser der amorphen, zerfliesslichen Substanz enthält dieser Antheil auch einen krystallinischen Körper, der als die α -Amino-isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, welche Urech¹⁾ zum ersten Mal aus dem obenerwähnten Acetonylharnstoff dargestellt hat, erkannt wurde. Die syrupöse Masse löst sich nämlich beim Kochen mit absolutem Alkohol bis auf einen geringen krystallinischen Rückstand auf, und beim Erkalten und längeren Stehen der alkoholischen Lösung setzen sich weitere Mengen davon ab. Die Lösung wurde ferner, nach Entfärbung mit Thierkohle, wieder im Vacuum eingedickt und mit dem abermals erhaltenen Syrup die Operationsreihe wiederholt. Die auf diese Weise erhaltene krystallinische Substanz lässt sich mit Leichtigkeit aus Wasser reinigen, woraus sie sich in sechsseitigen, farblosen Tafeln absetzt. Da wir aus einem anderen (später zu veröffentlichenden) Theile dieser Untersuchung diesen Körper als die α -Amino-isobuttersäure sehr gut kannten, so konnte die Analyse unterbleiben. Das Präparat hatte alle die von den verschiedenen Autoren²⁾, die sich damit beschäftigt haben, angegebenen Eigenschaften.

Die alkoholische Lösung, aus der sich die erwähnte Amidosäure abgeschieden hatte, lieferte, wie gesagt, beim Eindicken im Vacuum und Eintrocknen über Schwefelsäure eine leimartige, äusserst zerfliessliche Masse, die in Aether unlöslich ist. Sie giebt eine starke, violettrothe Biuretreaction. Wir hoffen, dass die weitere Untersuchung dieses wichtigen Hauptproductes der Reaction bald zu einem erspriesslichen Abschluss kommen wird.

Wir wollen uns vorläufig jeder Besprechung der erhaltenen Resultate enthalten, da wir darauf bei anderer Gelegenheit zurückzukommen gedenken. Hier müssen wir jedoch noch erwähnen, dass wir uns überzeugt haben, dass der Verlauf der Reaction im Dunklen ein anderer ist. Wir haben zu diesem Zwecke eine Lösung von 20 g

¹⁾ l. c. 269.

²⁾ Heintz, Ann. d. Chem. 198, 50; Tiemann, diese Berichte 14, 1972 [1881]; Heilpern, Monatshefte 17, 241; Gulewitsch, diese Berichte 33, 1900 [1901]; Hellsing, ibid. 37, 1923 [1905].

Aceton in 230 ccm 4-procentiger wässriger Blausäure im Dunkeln ca. ein halbes Jahr aufbewahrt. Einen Theil der erhaltenen farblosen, nach Blausäure riechenden Flüssigkeit haben wir im Vacuum auf dem Wasserbade destillirt und hierbei einen geringen, farblosen, etwas dicken Rückstand erhalten, der in Aether löslich war und auf dem Platinblech mit bläulicher Flamme brannte. Die ganze Flüssigkeit wurde hierauf mit Aether ausgeschüttelt; der vom Lösungsmittel befreite Auszug ging zwischen 40° und 130° über und bestand darnach wohl hauptsächlich aus dem in ähnlicher Weise zuerst von Urech¹⁾ dargestellten Aceton-cyanhydrin. Wir gedenken, auch auf diese Vorgänge, die bei Lichtabschluss verlaufen, später zurückzukommen.

Aldehydammoniak und wässrige Blausäure.

Auf Aldehyde scheint die Blausäure in dem von uns gewählten Verhältnisse äusserst träge zu wirken. Benzaldehyd bleibt dabei ganz unverändert, und auch Acetaldehyd wird nur wenig angegriffen. So haben wir aus 16 g Acetaldehyd und 400 ccm 3-procentiger Blausäure nach fast zweijähriger Exposition, bei Destillation im Vacuum der hellgelblich-bräunlichen, nach Blausäure und Aldehyd stark riechenden Flüssigkeit, nur 5 g eines braunen, dicken, firnissartigen Rückstandes erhalten. Damit ist aber natürlich nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Bedingungen andere Resultate erhalten werden könnten.

Wir haben aber vorgezogen, zuerst das Verhalten des Aldehydammoniaks zu studiren, da in diesem Falle mit Sicherheit die Wirkung nicht ausbleiben konnte. Ueber diesen Gegenstand liegen ausser den bekannten Strecker'schen die ausführlichen Arbeiten von E. Erlenmeyer und Passavant vor. Diese Forscher haben unter verschiedenen Bedingungen die Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak untersucht und auch den Einfluss der Belichtung dabei nicht unberücksichtigt gelassen.²⁾ Wir werden auf diese grundlegende Abhandlung bei späterer Gelegenheit wiederholt zurückkommen; hier möchten wir nur eines Versuches Erwähnung thun, da er zu den unsrigen am meisten Beziehung hat: die genannten Autoren haben durch Eindampfen berechneter Mengen Blausäure und Aldehydammoniak auf dem Wasserbade, neben einem Syrup, das Iminopropionitril, $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CN}).\text{NH}.\text{CH}(\text{CN}).\text{CH}_3$, erhalten.

Wir haben auch hier eine verdünnte, 3,3-procentige, wässrige Blausäurelösung verwendet und die beiden Substanzen in gleichmolekularen Mengen während eines Sommerherbsthalbjahrs dem Licht ausgesetzt. Der Kolbeninhalt ist nach der Belichtung dunkelröthlich-braun gefärbt und enthält etwas kohlige Substanz; er riecht nach Ammoniak, aber nicht nach Blausäure. Da die wässrige Flüssigkeit fast

¹⁾ J. c. 256.

²⁾ Ann. d. Chem. 200, 120 [1880].

nichts an Aether abgibt, wurde sie sogleich mit Thierkohle behandelt und im luftverdünnten Raume concentrirt. Im Vacuum über Schwefelsäure trocknet der Rückstand zu einer gelblichbraunen, gummiartigen Masse ein.

Ueber die darin enthaltenen Substanzen können wir noch keinen vollständigen Bericht erstatten, es muss erst die weitere Untersuchung abgewartet werden. Wir möchten nur den Körper, der am leichtesten daraus erhältlich ist, hier näher beschreiben. Wird das besagte gummiartige Product mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, so geht die Substanz nur theilweise in Lösung, und es hinterbleibt ein krystallinisches, weisses Pulver, dessen Menge beim Erkalten und Stehenlassen noch etwas zunimmt. Dasselbe lässt sich aus Wasser bald reinigen und bildet farblose, dicke Blätter, die bei 232° schmelzen. Die Verbindung besitzt die Formel $C_6H_{12}O_3N_2$.

$C_6H_{12}O_3N_2$. Ber. C 45.00, H 7.50, N 17.50.

Gef. » 45.14, » 7.79, » 17.88.

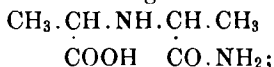
Molekulargewichtsbestimmung in Wasser:

Concentration 1.165. Erniedrigung 0.14°, Mol.-Gew. 157.2, ber. 160.

» 2.293. » 0.275°, » 157.6.

Sie ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und giebt eine äusserst intensive, violettrothe Biuretreaction.

Der Körper ist, wie man sieht, mit dem, wie wir glauben, bis jetzt noch nicht dargestellten Alanylalanin gleichzusammengesetzt, doch dürfte er damit nicht identisch sein. Er dürfte vielmehr mit dem oben erwähnten Iminopropionitril in Beziehung stehen und hätte in diesem Falle wahrscheinlich die folgende Constitution:



darüber müssen aber selbstverständlich erst die weiteren Versuche entscheiden, und wir geben diese Formel deshalb nur mit Vorbehalt.

Wir haben es selbstverständlich nicht unterlassen, auch Versuche über das Verhalten des Aldehydammoniaks und wässriger, verdünnter Blausäure im Dunklen vorzubereiten, doch können wir darüber noch nichts aussagen.

Da eine Wirkung auch in diesem Falle vorauszusehen ist, so möchten wir die Untersuchung, selbst wenn die Reaction vom Lichte wenig beeinflusst werden sollte, weiter fortsetzen.

Zum Schlusse sei uns gestattet, der eifrigen Mithilfe des Hrn. Dr. E. Pavirani, deren wir uns bei dieser Arbeit zu erfreuen hatten, hier zu gedenken.

Bologna, 12. April 1905.