

Befreit man die Elektrode durch vorsichtiges Abschaben mittels eines Hornmessers von dem Niederschlage, so erhält man ein schwarzes Pulver, welches von Säuren leicht zu einer die Farbe von Kupferlösungen zeigenden Flüssigkeit gelöst wird.

Bei Verwendung von Salzsäure tritt dabei unverkennbar Geruch nach Chlor auf, und ein mit Jodstärkelösung getränkter Papierstreifen wird in der über der Flüssigkeit stehenden Atmosphäre sofort blau.

Dies Verhalten scheint zunächst auf das Vorliegen einer superoxydartigen Verbindung des Kupfers zu weisen; doch ist es auch nicht unmöglich, dass das Auftreten des Chlors auf die Anwesenheit einer Spur Bleisuperoxyd zurückzuführen ist, das einem geringen Bleigehalt der zu den Versuchen verwendeten Materialien entstammen kann.

Hrn. Dr. W. Nithack, der uns bei der Ausführung der oben beschriebenen Versuche eifrigst unterstützte, sagen wir besten Dank.

**30. Wilhelm Traube und Albert Schönwald:
Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf aliphatische Amine
bei Gegenwart von Kupfer.**

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. December 1905.)

Metallisches Kupfer wird bekanntlich von wässriger Ammoniakflüssigkeit allein nicht angegriffen; lässt man aber Sauerstoff oder Luft zutreten, so erfolgt sogleich eine sehr rasche Oxydation bezw. Auflösung des Metalles.

Der Chemismus dieser Reaction ist fast gleichzeitig von Schönbein¹⁾ und Tuttle²⁾ untersucht worden, die beide feststellten, dass es sich hierbei nicht allein um eine Oxydation des Kupfers handelt, sondern dass neben der Auflösung des Metalles eine Ueberführung reichlicher Mengen Ammoniak in salpetrige Säure einhergeht.

In Anknüpfung an diese älteren Versuche haben wir jetzt das Verhalten des Kupfers zu den Lösungen einiger organischer Basen geprüft³⁾.

¹⁾ Berichte der Akademie der Wissenschaften, Berlin 1856, S. 580. Chem. Centralbl. 1857, 61.

²⁾ Ann. d. Chem. 51, 283.

³⁾ Vergl. A. Schönwald, Inaugural-Dissertation, Berlin, December 1905.

Es wurde dabei gefunden, dass bei Zutritt von Sauerstoff das Metall von den wässrigen Lösungen primärer Amine, z. B. des Aethylamins, ziemlich rasch aufgenommen wird, indem auch hier gerade wie bei Anwendung von Ammoniak zur selben Zeit eine Oxydation der Base erfolgt. Dieser Oxydationsprocess verläuft so, dass die Alkylgruppe des Amins in Aldehyd übergeführt wird, während der Stickstoff als Ammoniak sich abspaltet.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Ein Kolben von etwa einem Liter Inhalt wurde mit 30.0 g Kupferpulver, das durch Reduction des Oxydes im Wasserstoffstrom erhalten war, beschickt und die Luft im Kolben durch Sauerstoff möglichst vollkommen verdrängt. Man fügte nun 100 ccm 10-proc. Aethylamin-Lösung, die vollkommen frei von Ammoniak war, hinzu und verschloss den Kolben mit einem einfach durchbohrten Stopfen, durch den ein kurzes Glasrohr führte. Durch dieses Letztere und einen Gummischlauch wurde der Kolben mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer verbunden, der während der Dauer des Versuches geöffnet blieb, sodass der im Verlauf der Reaction absorbirte Sauerstoff durch Nachströmen aus dem Gasometer sofort ersetzt wurde. Der Kolben wurde mehrere Tage lang lebhaft geschüttelt und eine Erwärmung dabei durch zeitweises Eintauchen in Wasser vermieden. Im Beginn des Versuches fand beim Umschütteln lebhaftere Sauerstoffabsorption statt, erst allmählich nahm die Geschwindigkeit der Gasaufnahme ab. Es wurden schliesslich über sieben Liter Sauerstoff absorbirt. Die tiefblau gefärbte Flüssigkeit war durch reichlich ausgeschiedenes Kupferhydroxyd getrübt; auch das nicht angegriffene Metall war vollkommen mit Hydroxyd bedeckt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; die Entwicklung salpetriger Dämpfe oder anderer Gase wurde nicht beobachtet. Die weitere Verarbeitung der Lösung gestaltete sich folgendermaassen: Zunächst wurden etwa $\frac{2}{3}$ der Lösung abdestillirt, wobei flüchtige, nicht basische Stoffe übergingen. Das farblose Destillat reagirte neutral, besass einen eigenthümlichen Geruch und zeigte alle Reactionen des Acetaldehyds. So fand beim Kochen mit Natronlauge unter Gelbfärbung Ausscheidung von Aldehydharz statt; ferner schied eine mit ammoniakalischer Silberlösung versetzte Probe beim Erwärmen metallisches Silber in Form des »Spiegels« aus. Um die Anwesenheit des Aldehyds einwandfrei festzustellen, destillirte man aus einer grösseren Menge des Destillates die flüchtigeren Theile auf dem Wasserbade unter Anwendung eines schräg aufsteigenden Kühlers, der mit Wasser von 28° gespeist wurde, ab und nahm die übergelassenen Dämpfe in stark gekühltem, trockenem Aether auf. In die ätherische Lösung

wurde dann in der Kälte getrocknetes Ammoniak geleitet. Es fielen einige Gramme eines weissen, krystallisirten Körpers aus, der nach dem Absaugen und Trocknen alle Eigenschaften des Aldehydammoniaks zeigte. Er schmolz zwischen 70—80°, beim Aufbewahren nahm er den charakteristischen unangenehmen Geruch an. Die mit dem mehrfach umkrystallisirten Präparate ausgeführte Elementaranalyse ergab:

0.1486 g Sbst.: 0.2160 g CO₂, 0.1491 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 23.2 cem N (20°, 759.5 mm).

C₂H₇ON. Ber. C 39.30, H 11.57, N 22.98.

Gef. » 39.64, » 11.23, » 23.36.

Es war jetzt zu entscheiden, in Form welcher Verbindung der Stickstoff des Amins nach der Reaction vorhanden war. Salpetrige Säure oder Stickstoff in elementarem Zustande wurden nicht gefunden, wie die später mitzutheilenden Versuche zeigen; dagegen wurde das Auftreten von Ammoniak in folgender Weise nachgewiesen. Der nach dem Abdestilliren des Aldehyds verbleibende kupferhaltige Rückstand wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, wiederum der Destillation unterworfen, die übergelassenen Dämpfe in überschüssige, verdünnte Salzsäure geleitet und diese noch saure Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedunstet; es hinterblieb eine wenig gefärbte, bei Wasserbadtemperatur halbflüssige Salzmasse. Sie wurde zur Entfernung des Aethylaminchlorhydrates mehrfach mit Alkohol extrahirt; der hinterbleibende Rückstand, im Gewicht von 3.9 g, war rein weiss; beim Erhitzen sublimirte er, ohne vorher zu schmelzen; er bestand aus Ammoniumchlorid, wie die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser ausgeführte Chlorbestimmung ergab.

0.1813 g Sbst.: 0.4862 g AgCl.

Ber. Cl 66.24. Gef. Cl 66.13.

Mehrfache Wiederholungen des Versuches lieferten stets dasselbe Resultat: es entstanden Acetaldehyd und Ammoniak in reichlicher Menge.

Die Autoxydation des Aethylamins bei Gegenwart von Kupfer verläuft also nicht in der Weise, dass Oxyde des Stickstoffes bezw. Derivate derselben erhalten werden, sondern die Oxydation findet am Alkyl statt, und der Stickstoff geht gleichzeitig in Ammoniak über. Nitrite irgend welcher Art wurden nicht beobachtet. Die Prüfung auf Letztere konnte nicht in dem angesäuerten Einwirkungsproduct nach den üblichen Methoden geschehen, da etwa vorhandene salpetrige Säure beim Ansäuern sofort mit dem überschüssigen Amin unter Entbindung von Stickstoff reagiren konnte. Es wurde deshalb folgender Weg eingeschlagen:

Ein Kölbchen mit doppeltem Hals und Gasleitungsrohr wurde mit etwa 10 ccm der durch mehrtägiges Schütteln von Aethylamin, Kupfer und Sauerstoff erhaltenen blauen Lösung etwa zur Hälfte angefüllt und das Gasleitungsrohr mittels Gummischlauchs an ein mit starker Kalilauge gefülltes sogenanntes Azotometer geschlossen. Auf einen der Hälse wurde mittels Gummistopfens ein kleiner Scheidetrichter aufgesetzt, durch den Stopfen des anderen endlich führte ein Zuleitungsrohr für Kohlensäure. Die Luft im Kolben, Scheidetrichter und Verbindungsschlauch wurde durch Kohlensäure vollständig verdrängt und darauf der Kolbeninhalt mit verdünnter Schwefelsäure, die aus dem Scheidetrichter zugegeben wurde, angesäuert. Wäre die Lösung nitrihaltig gewesen, so hätte eine Entwicklung von Stickstoff erfolgen müssen. Dies war jedoch nicht der Fall, denn im Azotometer wurde das eintretende Gas so gut wie vollständig absorbiert.

Um festzustellen, ob salpetrige Säure oder ein Derivat derselben vielleicht doch das primäre Product der Oxydation sei, das dann in einer zweiten Phase der Reaction mit überschüssigem Amin unter Entwicklung von Stickstoff reagirt hatte, wurde nachgewiesen, dass während der Auflösung des Kupfers Stickstoff überhaupt nicht entsteht, also auch kein Nitrit Zwischenproduct sein kann. Dies geschah in folgendem Versuch:

Ein Kolben von etwa 600 ccm Inhalt wurde mit 20.0 g Kupferpulver beschickt, dann vollkommen mit Wasser gefüllt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, der zwei mit Gummischlauch und Quetschhähnen versehene Glasröhren trug. Das Wasser im Kolben wurde durch käuflichen Sauerstoff, der einem Gasometer entnommen wurde, verdrängt und gewogen; das Gewicht betrug 610.0 g, das Volumen des Kolbens war demnach 610.0 ccm. Mit Hilfe eines Scheidetrichters wurden jetzt 70 ccm einer Lösung von Aethylamin, die 5.0 g freie Base enthielt, durch eines der Glasrohre mit der Vorsicht eingefüllt, dass das der Lösung entsprechende Volumen Sauerstoff (70 ccm) durch das zweite Glasrohr entweichen konnte, ohne dass atmosphärische Luft in den Kolben eindrang. Die Quetschhähne wurden jetzt geschlossen. Im Kolben befanden sich nun $610 - 70 = 540.0$ ccm feuchten Sauerstoffes von Atmosphärendruck (766.0 mm) und der herrschenden Temperatur (25.0°). Die Analyse des angewandten Sauerstoffes, der frei von Kohlensäure war, ergab, dass er 10.5 pCt. fremde Gase (Stickstoff u. s. w.) enthielt. Der verschlossene Kolben wurde jetzt ca. 12 Stunden lang geschüttelt, dann einer der Quetschhähne unter Wasser geöffnet. Es strömte dabei dem Volumen nach so viel Wasser ein, als Sauerstoff von der Lösung absorbiert war; das zurückbleibende Gas wurde aus dem zweiten Glasrohr durch weiteres Nachfliessen von Wasser in ein über Wasser aufgestelltes Eudiometer geleitet. Das feuchte Gas hatte bei 758.8 mm Barometerstand und 23° ein Volumen von 195 ccm. Die Bestimmung des Gehaltes an Sauerstoff zeigte, dass hierin 28.9 pCt. andere Gase vorhanden waren. Die beobachteten Daten beweisen durch folgende Ueberlegung, dass freier Stickstoff bei dem Versuch nicht entstanden war: der angewandte Sauerstoff entspricht einem Volumen von 476.8 ccm bei 760 mm Druck und 0° ; darin sind 10.5 pCt. fremde Gase, d. h. 50.07 ccm. Das Volumen des nicht absorbierten Gases

wäre bei den Normalverhältnissen des Druckes und der Temperatur 174.6 ccm mit einem Gehalt von 28.9 pCt. an fremden Gasen, entsprechend 50.46 ccm. Aus dem zum Versuch angewandten Gase war also ein Theil des Sauerstoffes verschwunden; eine Entwicklung von Stickstoff hatte jedoch nicht stattgefunden, denn die vor dem Versuch anwesende Menge fremder Gase (50.07 ccm) war annähernd dieselbe wie die nach Beendigung der Einwirkung vorhandene (50.46 ccm); wäre Stickstoff entstanden, so müsste Letztere beträchtlich höher sein.

In einem dem vorigen in gewisser Beziehung ähnlichen Versuche fanden wir, dass das Verhältniss der Sauerstoffmengen, die zur Oxydation des Kupfers bezw. zur Aldehydbildung verbraucht wurden, nahezu wie 1 : 1 sei, dass also der absorbirte Sauerstoff zur Hälfte an das Metall gebunden wird, während die andere Hälfte das Amin angreift.

Zu diesem Versuche wurde das Kupfer nicht als Pulver, sondern in Form von drei Drahtnetzspiralen angewendet. Der, wie oben beschrieben, hergerichtete Kolben wurde bei 20° und 763.0 mm Druck mit 610.5 ccm feuchten Sauerstoffes gefüllt, der 94.5 pCt. O₂ enthielt; nachdem 100 ccm 7-procentige Aethylaminlösung hinzugefügt waren, die ihr eigenes Volumen an Sauerstoff wieder verdrängten, wurde der verschlossene Kolben unter häufigem Schütteln zwei Tage lang stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich blau, und die Spiralen bedeckten sich oberflächlich mit Kupferhydroxyd. Das Volumen des im Kolben befindlichen Gases wurde nach dem Ueberfüllen in ein Eudiometer zu 425 ccm bei 756.4 mm und 21° gefunden. Dieses Gas enthielt 90.76 pCt. reinen Sauerstoff. Die im Kolben enthaltene, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit sowie die Sperrflüssigkeit in der Eudiometerwanne, in die beim Ueberfüllen des Gases etwas Kupferlösung gelangt war, wurden gesammelt, die Kupferspiralen zur Auflösung des anhaftenden Hydroxydes unter Abschluss von Luft mit Essigsäure behandelt, und diese essigsäure Lösung mit den übrigen kupferhaltigen Flüssigkeiten vereinigt, nachdem Letztere durch Abdampfen von Ammoniak, Aldehyd und nicht angegriffenem Amin befreit waren. In der Lösung wurde das Kupfer hierauf durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bestimmt.

Der fünfte Theil der Lösung gab 0.0777 g Cu₂S. In der gesammten Flüssigkeit befanden sich also 0.3103 g Kupfer.

Der Kolben enthielt bei Beginn des Versuches 508.0 ccm reinen O₂, bei 760 mm Druck und 0° gemessen. Das nicht absorbirte Gas enthielt 402.9 ccm O₂, auf die gleichen physikalischen Verhältnisse berechnet; von der Lösung waren also 105.1 ccm O₂, gemessen bei den Normalverhältnissen des Druckes und der Temperatur, absorbirt worden, einem Gewicht von 0.1502 g entsprechend. Die Menge des oxydirten Kupfers betrug 0.3103 g, zur Bildung des Oxydes waren also 0.0780 g O₂ erforderlich, während die Hälfte des bei dem Versuch in Reaction getretenen Gases 0.0751 g betrug: die Uebereinstimmung der Zahlen dürfte in Anbetracht der zu erwartenden Versuchsfehler genügend sein. Der Versuch wurde wiederholt und ergab entsprechende Zahlen.

Die Entstehung von salpetriger Säure wurde, wie bereits angeführt, bei keinem der mehrfach angestellten Versuche erwiesen. Es kann diese Thatsache auffällig erscheinen, da ja bei der Reaction das Amin unter Bildung von Ammoniak zersetzt wird; eine ammoniakalische Flüssigkeit aber beim Schütteln mit Kupfer und Sauerstoff sehr energisch Nitrit bildet. Man kann indessen annehmen, entweder dass bei der Einwirkung von Kupfer und Sauerstoff auf Aethylamin und Ammoniak Letzteres weniger leicht angegriffen wird, wie die organische Base, oder dass sich die Oxydation desamins direct unter Bildung von Aldehydammoniak etwa nach der Gleichung:

$$\text{Cu} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_2$$

vollzieht, sodass überhaupt freies Ammoniak nicht auftritt.

In Erwägung der letzteren Möglichkeit wurde das Verhalten von Kupfer und Sauerstoff zu Aldehydammoniak geprüft. Es ergab sich, dass eine 5-procentige Lösung von Aldehydammoniak bei der Einwirkung auf Kupfer in Gegenwart von Sauerstoff nur eine sehr geringe Oxydation des Metalles veranlasst, die zudem jedenfalls auf theilweiser Zersetzung des Aldehydammoniaks unter Freiwerden von Ammoniak beruhen dürfte.

Das Studium der Einwirkung von Sauerstoff auf Methylamin bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer ergab, dass das Amin zu Formaldehyd oxydirt wird unter gleichzeitigem Auftreten von Ammoniak.

Ein mit 30 g Kupferpulver und 100 ccm 10-procentiger Methylaminlösung beschickter, geräumiger Kolben wurde mit Sauerstoff gefüllt und an einen mit Sauerstoff gefüllten Gasometer angeschlossen. Der Kolben wurde etwa zwei Tage lang lebhaft geschüttelt, die Flüssigkeit absorbirte dabei etwa 6 L des Gases. Das blau gefärbte Einwirkungsproduct wurde angesäuert und etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat zeigte schwachen Formaldehydgeruch und gab folgende Reactionen: eine ammoniakalische Silbernitratlösung wurde langsam schon in der Kälte reducirt, beim Erwärmen mit wenig Resorcin und starker Natronlauge trat intensive Rothfärbung ein. Ein grösserer Theil des Destillates wurde mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand, ca. 0.7 g, gab nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die für Hexamethylenetetramin charakteristischen Reactionen mit Ammoniummolybdat und Platinchlorid¹⁾. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.03585 g Subst.: 13.2 ccm N (19°, 742.2 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Ber. N 40.00. Gef. N 40.38.

¹⁾ Pharmaz. Ztg. 1895, 407.

Der mit Natronlauge im Ueberschuss versetzte Destillationsrückstand wurde nochmals der Destillation unterworfen. Das in verdünnter Salzsäure aufgefangene Destillat hinterliess beim Eindampfen Krystalle, die mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert wurden. Sie bestanden aus Ammoniumchlorid.

0.1203 g Subst.: 0.3224 g AgCl.

Ber. Cl 66.24. Gef. Cl 65.90.

Auch bei diesem Versuch war salpetrige Säure nicht entstanden, da jedenfalls der entstandene Formaldehyd mit dem abgespaltenen Ammoniak sofort zu Hexamethylentetramin zusammentrat, das bei der Oxydation nicht mehr verändert, jedoch bei dem nachfolgenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder gespalten wurde.

Schliesslich wurde die Einwirkung von Glykocoll, Kupfer und Sauerstoff aufeinander untersucht. Es wurde eine wässrige Lösung von 10.0 g Glykocoll in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 5.3 g Natriumhydroxyd (zur Bildung des Natriumsalzes) wie in den mehrfach beschriebenen Versuchen der Einwirkung von Sauerstoff bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer ausgesetzt. Das Einwirkungsproduct enthielt reichliche Mengen salpetriger Säure, die sich beim Ansäuern der Flüssigkeit durch das Entweichen rothbrauner Dämpfe zu erkennen gab. Das Destillat aus dieser angesäuerten Lösung reagirte ebenfalls sauer. Wenn sich im vorliegenden Falle die Autoxydation in analoger Weise wie bei Anwendung von Aethyl- oder Methyl-Amin vollzogen hatte, so musste die mit Wasserdämpfen flüchtige Glyoxylsäure im Destillat enthalten sein; dementsprechend reducirte eine Probe desselben ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen. Das Destillat wurde mit Natronlauge in geringem Ueberschuss versetzt und eingedampft. Glyoxylsäure zersetzt sich dabei bekanntlich in Oxalsäure und Glykolsäure; die erstere wurde in einem Theil des mit Essigsäure aufgenommenen Rückstandes durch Fällung mit Calciumchlorid nachgewiesen. Auch wurde die Anwesenheit von Ammoniak im Destillationsrückstande in gleicher Weise wie bei den früher beschriebenen Versuchen festgestellt.