

236. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen. XXIV. Autooxydationen. II.

(Eingegangen am 7. Juni 1912.)

Die gegenwärtige Mitteilung schließt sich an unsere 22. Veröffentlichung¹⁾ an, in der von einigen Autooxydationen aromatischer Kohlenwasserstoffe die Rede war. Sie behandelt hauptsächlich das Studium der Körper, die sich bei der Autooxydation des Pyrrols bilden; wengleich dieses Studium durchaus nicht erschöpft ist, halten wir die Veröffentlichung der erhaltenen Resultate dennoch für notwendig, da wir, wegen der vielfachen anderen, in Angriff genommenen Untersuchungen, nicht wissen, ob wir in absehbarer Zeit darauf wieder zurückkommen werden.

Als Anhang führen wir noch einen Versuch mit dem Hantzschschen Ester an.

Pyrrol.

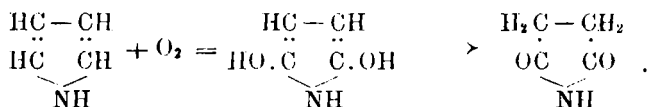
Die bekannte leichte Veränderlichkeit des Pyrrols an der Luft und dem Licht brachte uns auf den Gedanken, zu untersuchen, was für Produkte bei dieser Umwandlung entstehen. Es war z. B. interessant kennen zu lernen, ob bei der Autooxydation das Pyrrol ein ähnliches Verhalten wie das Phenol aufweist, mit dem es wegen vieler Reaktionen verglichen werden kann. Bezüglich der Oxydationsprodukte, die das Phenol am Licht gibt, liegen die neuen Beobachtungen von H. D. Gibbs²⁾ vor, der hierbei die Bildung von Chinon, Hydrochinon, Brenzcatechin und Kohlensäure beobachtete. Andererseits ist es bekannt durch unsere eigenen früheren Versuche und auch die jüngeren von Plancher und Cattadori³⁾, daß durch die Oxydation der Pyrrole mit den verschiedenen Oxydationsmitteln sich immer Abkömmlinge des Maleinimids bilden: den beiden letztgenannten gelang es sogar, bei der Behandlung mit Chromsäure das bis dahin unbekannt gebliebene Maleinimid selbst zu erhalten. Es ließe sich auffassen als das *p*-Chinon der Pyrrolreihe.

Pyrrol wird im Licht und in Gegenwart von Sauerstoff vollständig umgewandelt in eine Reihe von Produkten: zum Teil tritt Verkohlung ein, und es bilden sich teerartige Massen, zum Teil entstehen krystallinische, hochmolekular zusammengesetzte Verbindungen $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$, und Ammoniumsalze, über deren Natur wir bisher noch keine Aufklärung haben erhalten können; endlich entsteht *Succin-*

¹⁾ B. 45, 38 [1912]. ²⁾ C. 1909, II, 597.

³⁾ R. A. L. 11, I, 10; 12, I, 489 [1904].

imid. Die Entstehung dieses letzteren ist nun eine bemerkenswerte Tatsache, denn bisher wurde es noch nicht aus dem Pyrrol erhalten. Läßt sich das Maleinimid mit dem Chinon vergleichen, so könnte das Succinimid die Ketonform des Pyrrol-hydrochinons darstellen:



Während die gewöhnlichen Oxydationsmittel das erstere liefern, hat die durch die gelinde Wirkung des Lichts eingeleitete Oxydation des Pyrrols zu dem zweiten, wobei nur ein einziges Molekül Sauerstoff erforderlich ist, geführt.

Zugeschmolzene Kolben, die mit 45 g Pyrrol, 130 ccm Wasser und Sauerstoff gefüllt worden waren, wurden während des vergangenen Sommers belichtet. Der Inhalt schwärzte sich sehr bald, und die Wände bedeckten sich mit einer schwarzen, harzartigen Kruste, die aber später nach und nach freiwillig abblätterte und schließlich sich am Boden der Kolben ansammelte als schwarze verkohlte Masse, suspendiert in einer braunen Lösung. Hin und wieder befinden sich auf der verkohlten Masse in geringer Menge schwefelgelbe, krystallinische Wucherungen.

Beim Öffnen der Kolben machte sich ein starkes Ansaugen bemerkbar, und der Inhalt hatte saure Reaktion. Wir verarbeiteten das Produkt in der Weise, daß wir zunächst den verkohlten unlöslichen Teil von der Lösung durch Absaugen trennten. Der erstere, 12 g, stellt nach dem Trocknen eine voluminöse, schwarze, kohlige Masse dar, die bei der trocknen Destillation eine Art Teer liefert, der im Geruch an Tieröl erinnert. Das durch Absaugen erhaltene, braungefärbte Filtrat wurde im Vakuum konzentriert; aus dem stark eingedampften Sirup scheiden sich nach längerem Stehen stark gefärbte, krystallinische Krusten ab. Diese werden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch oft wiederholte Krystallisationen aus Wasser, worin sie in der Kälte sehr schwer löslich sind, gereinigt. So erhielten wir schließlich farblose Blättchen, ca. 1 g, die, bis 250° erhitzt, unverändert bleiben, bei höherer Temperatur aber sublimieren. Da das Produkt uns, der Krystallform nach, nicht homogen erschien, versuchten wir eine Trennung mittels Alkohol und konnten es in einen weniger löslichen und einen Anteil, der in Lösung verblieb, zerlegen. Beide Teile wurden dann wieder getrennt nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Der in Alkohol lösliche Anteil enthält Krystall-

wasser, aber die Zusammensetzung beider scheint dieselbe zu sein und der Formel » $C_{12}H_{14}N_2O_5$ « zu entsprechen.

Die in Alkohol schwer lösliche Verbindung ergab:

$C_{12}H_{14}N_2O_5$. Ber. C 54.13, H 5.26, N 10.52.
Gef. » 53.89, » 5.34, » 11.02.

Die in Alkohol leichter lösliche:

$C_{12}H_{14}N_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 10.15. Gef. H_2O 9.42.
 $C_{12}H_{14}N_2O_5$. Ber. C 54.13, H 5.26, N 10.52.
Gef. » 54.03, » 4.97, » 10.14.

Diese Analysen genügen natürlich noch nicht, um die Zusammensetzung der beiden Verbindungen sicherzustellen; die Menge, über die wir zurzeit verfügen konnten, war eine äußerst geringe. Sollte sich indessen die oben aufgestellte Formel bestätigen, so ließen sich die beiden Körper als Derivate des Dennstedtschen Tripyrrols, $C_{12}H_{14}N_3$, ansprechen.

Der stark gefärbte konzentrierte Sirup, aus dem sich die eben erwähnten Körper abgeschieden hatten, wurde nun wieder mit wenig Wasser aufgenommen und dann mit 90-proz. Alkohol gekocht. Auf diese Weise bleibt ein großer Teil des Produkts als unerquickliche schwarze Harzmasse zurück. Die alkoholische Lösung hingegen läßt nach Entfernen des Lösungsmittels einen Rückstand, der, über Schwefelsäure im Vakuum stehend, nach einigen Tagen zu krystallisieren beginnt. Um ihn weiter zu reinigen, haben wir ihn wieder in Alkohol gelöst und dann mit Äther gefällt, wobei eine weitere Harzmasse sich ausschied. Nach abermaliger Entfernung der Lösungsmittel blieb schließlich ein fester Rückstand, der sich nun aus heißem Benzol gut umkrystallisieren ließ. Wir erhielten so lange gestreifte, farblose Blätter vom Schmp. 125—126°, die sich in allem mit *Succinimid* identisch erwiesen.

$C_4H_5O_2N$. Ber. C 48.48, H 5.05.
Gef. » 48.85, » 5.14.

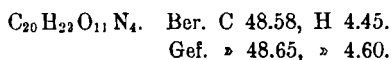
Die Harzmassen, von denen oben die Rede war, lösen sich in Wasser sehr leicht und mit dunkler Farbe; auf Zusatz von Alkali entwickelt die Lösung schon in der Kälte Ammoniak: ein Zeichen, daß wir es hier mit Ammoniumsalzen zu tun haben. Alle unsere bisherigen Versuche jedoch, aus diesem Teil des Reaktionsprodukts andere krystallinische Körper zu fassen, waren vergebens: es gelang uns nur noch, weitere Mengen *Succinimid* abzuscheiden.

Die Umwandlung des Pyrrols im Lichte ist eine vollständige; im Dunkeln hingegen, obwohl eine teilweise Verharzung stattfand, bleibt der größte Teil des Pyrrols unverändert.

Der Hantzschsche Ester.

Es ist bekannt, daß der *Dihydro-kollidin-dicarbonssäure-diäthylester* (Hantzschscher Ester) durch Oxydationsmittel sich leicht in die entsprechende Pyridinverbindung verwandeln läßt. Es schien uns nun interessant, zu untersuchen, ob unter dem Einfluß des Lichtes auch eine Autooxydation statthabe. In der Tat ist dem so.

Wir haben während des verflossenen Sommers eine Flasche von 5 l Inhalt, mit Sauerstoff gefüllt, die 20 g feingepulverten Hantzschschen Ester suspendiert in 100 ccm Wasser enthielt, belichtet. Nach und nach konnten wir beobachten, daß die charakteristische Fluoreszenz der gepulverten Masse zum Teil verschwand. Beim Aufarbeiten des belichteten Produkts löste sich der nicht mehr fluoreszierende Anteil in verdünnter Salzsäure. Der unlösliche, unverändert gebliebene Rest betrug 12.5 g. Aus der salzsauren Verbindung (4.9 g) stellten wir das Pikrat des Kollidin-dicarbonssäureesters dar, der bei der Autooxydation entstanden war. Es schmolz bei 164° und ergab bei der Analyse:



Auch diesmal wurden wir aufs beste von Hrn. Dr. Fedro Pirani unterstützt, dem dafür zu danken uns eine angenehme Pflicht ist.

Bologna, 25. Mai 1912.

237. J. d'Ans und W. Frey: Direkte Darstellung organischer Persäuren.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 8. Juni 1912.)

Die Arbeiten des einen von uns¹⁾ über Derivate des Wasserstoff-superoxydes sind nunmehr auch auf organische Verbindungen ausgedehnt und zunächst die direkte Synthese der einfachsten organischen Persäuren mittels reinem Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt worden. Mit W. Friederich wurde bereits über vorläufige Versuche zur Darstellung von Peressigsäure aus Acetylchlorid und 100-prozentigem H_2O_2 kurz berichtet. Wenn auch die ersten Versuche schon ein nicht ungünstiges Ergebnis geliefert hatten, so erschien es doch wünschenswert, angesichts des heftigen, unangenehmen Verlaufs der Reaktion, die

¹⁾ B. **43**, 1880—1882 [1910]; Z. a. Ch. **73**, 325—459 [1912]; Z. El. Ch. **17**, 849—851 [1911].