

**24. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen, XXXI. Autooxydationen, VIII.**

(Eingegangen am 22. Januar 1915.)

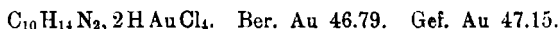
Es schien uns interessant, das Verhalten einiger Alkaloide gegenüber dem Licht bei Gegenwart von Sauerstoff kennen zu lernen; wir haben zu dem Zweck zunächst das Nicotin und das Piperidin näher untersucht.

Nicotin.

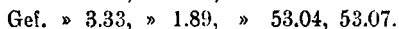
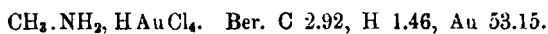
Drei Kolben von je 5 l Inhalt, die 12 g Nicotin in 100 ccm Wasser gelöst enthielten, und mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden während der Monate Mai-November belichtet. Nach dieser Zeit enthielten die Kolben eine schwach gelb gefärbte Lösung; ihre Reaktion war schwach sauer und der Sauerstoff war fast vollständig verbraucht worden. Nach verschiedenen Vorversuchen sind wir schließlich bei folgendem Verfahren der Aufarbeitung stehen geblieben.

Der Inhalt eines Kolbens wurde nach Verdünnung mit Wasser mit 20 g aufgeschlämmtem kohlen-saurem Barium versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das alkalisch reagierende Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne gebracht; es wurden so 5.3 g salzsaures Salz erhalten.

Um über die Natur der übergegangenen Basen Aufklärung zu erhalten, haben wir die salzsauren Salze zunächst mit Goldchlorid versetzt, um so das unverändert gebliebene Nicotin abzuscheiden. Die Goldfällung, aus Wasser weiter umkrystallisiert, schmolz bei 194° und hatte die Zusammensetzung:



Aus den Mutterlaugen dieser Fällung ließ sich beim Eindampfen kein einheitliches Produkt abscheiden. Wir haben daher diese Laugen entgoldet und die so wiedererhaltenen salzsauren Salze mit Platinchlorid versetzt; auf diese Weise gelang es uns, eine geringe Menge von Ammoniak in Form von Platinsalmiak abzuscheiden. Vom Platinsalz sind wir dann wieder zum Goldsalz zurückgekehrt, indem wir nach der Entfernung des Platins mit Schwefelwasserstoff die wiedererhaltenen salzsauren Salze mit Goldchlorid versetzten. So erhielten wir schließlich homogene, nadelförmige, gelbe Krystalle, die sich als die Chlorgoldverbindung des Methylamins erwiesen.



Der Anteil des ursprünglichen Produkts, der bei der Destillation mit kohlen-saurem Barium zurückbleibt, wurde nach Entfernung des letzteren mittels Filtration durch Eindampfen im Vakuum zur Trockne gebracht. Der erhaltene Rückstand stellte eine braune, zähe, harzartige Masse dar. Diese wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen; auf diese Weise blieb ein schmutzig-gelbes, aus Bariumsalzen bestehendes Pulver zurück, während die Hauptmenge in Lösung ging. Durch Einengen der braunen alkoholischen Lösung und Zusatz von überschüssigem trockenem Äther ließ sich noch eine weitere Menge der Bariumsalze abscheiden. Die alkoholische Ätherlösung läßt, nach Entfernung der Bariumsalze, beim Eindampfen einen braunen Sirup zurück, der das Hauptprodukt der Reaktion — bei Verarbeitung der 3 Kolben erhielten wir hiervon ca. 30 g — darstellt.

Die weitere Reinigung dieses Produkts bot uns anfangs Schwierigkeiten; nach verschiedenen Versuchen entschlossen wir uns, die darin enthaltene Base in Form des Pikrats abzuscheiden. Der in Rede stehende Sirup wurde in Anteilen von 10 g in ungefähr $1\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst und diese Lösung mit einer wäßrigen, in der Kälte gesättigten Lösung von Pikrinsäure ($1\frac{1}{2}$ l) versetzt. Es bildet sich eine harzartige, schmutzigbraune Fällung, die sich bei ruhigem Stehen an den Wänden des Becherglases absetzt, während aus der stark milchigen darüber stehenden Flüssigkeit beim Behandeln auf der Schüttelmaschine eine gelbe Fällung sich abscheiden läßt. Diese letztere, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, stellt gelbe kleine Prismen oder Wäzchen dar, die bei 168° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht dem Pikrat einer Base von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O$.

$C_{22}H_{20}O_{15}N_8$. Ber. C 41.51, H 4.14.

Gef. » 41.45, » 3.31.

Diese Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie das Oxy-nicotin von Pinner und Wolffenstein¹⁾, welches sie bei der Oxydation des Nicotins mit Wasserstoffsperoxyd erhielten. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats, den sie bei $154-158^{\circ}$ angeben, ist jedoch etwas niedriger als der von uns beobachtete.

Um über die Natur unseres Produkts ins Klare zu kommen, müßte die Untersuchung von neuem in Angriff genommen werden.

Das in Alkohol und Äther, wie wir vorher erwähnten, unlösliche Bariumsalz wurde zunächst in wäßriger Lösung mit Tierkohle behandelt und sodann genau mit Schwefelsäure das Barium entfernt. Das nach dem Filtrieren des schwefelsauren Bariums erhaltene Filtrat

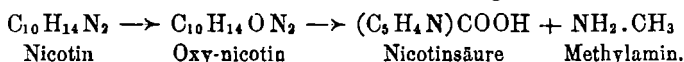
¹⁾ B. 24, 64 [1891]; 25, 1428 [1892]; 28, 460 [1895]; 34, 2412 [1901] und Beilstein IV, 858.

lieferte beim Eindampfen einen bräunlichen Sirup, aus dem sich beim Stehen über Schwefelsäure Krystalle abschieden. Letztere aus Wasser wiederholt umkrystallisiert stellen Nadeln dar, die bei 234° schmelzen und die Zusammensetzung der Nicotinsäure besitzen. Die Menge war übrigens nur gering: 1 g aus 36 g angewandten Nicotins; diesem entspricht auch die geringe Menge des Methylamins.

$C_6H_5O_2N$. Ber. C 58.53, H 4.06.

Gef. » 58.72, » 4.06.

Die Autooxydation des Nicotins unter dem Einfluß des Lichtes liefert also, neben harzigen Produkten, als Hauptprodukt das oben erwähnte Oxy-nicotin, und bei weiterer Autooxydation dieses letzteren Nicotinsäure und Methylamin. Der ganze Vorgang ließe sich durch nachstehende Formeln wiedergeben, wobei die Konstitution des Oxy-nicotins noch unklar bleibt. Die Oxydationsprodukte des Pyrrolidinringes könnten Kohlensäure und Ameisensäure gewesen sein.



Wie man also sieht, oxydiert sich das Nicotin am Lichte zum Teil in tiefgehender Weise.

Piperidin.

Es wurden im ganzen 40 g dieser Base in 400 ccm Wasser gelöst, während der Monate Mai-November belichtet. Das Endprodukt stellte eine bräunliche, noch alkalisch reagierende Lösung dar; der Sauerstoff war fast vollständig aufgebraucht worden.

Die Aufarbeitung geschah in analoger Weise wie bei dem vorigen Versuch. Das Gesamtreaktionsprodukt wurde zunächst mit Wasserdampf destilliert, um die freien Basen zu entfernen. Wir erhielten 24 g der salzsauren Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmp. 240° (Ladenburg gibt 237° an) ist der des salzsauren Piperidins. Die zurückgebliebenen Mutterlaugen lieferten mit Goldchlorid eine Fällung, die bei 216° schmolz und sich ebenfalls als aus Piperidin bestehend erwies:

$C_5H_{11}N, HAuCl_4$. Ber. 46.40. Gef. 46.86.

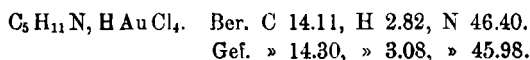
Die bei der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibende Flüssigkeit wurde nach Zugabe von kohlen-saurem Barium einer nochmaligen Destillation unterworfen. Das aufgefangene alkalische Destillat lieferte 8.2 g salzsaures Salz, das sich ebenfalls aus Piperidin bestehend erwies. Aus 40 g angewandtem Piperidin erhielten wir also im ganzen 32 g salzsaures Salz.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf wurde nach dem Filtrieren des überschüssigen kohlen-sauren Bariums durch Ein-

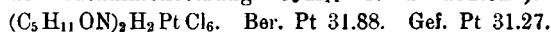
dampfen im Vakuum zur Trockne gebracht. Der braune, harzartige Sirup wurde nun, wie beim vorigen Versuch, mit absolutem Alkohol und Äther behandelt. Die unlöslichen Bariumsalze wurden durch Filtrieren getrennt. Aus dem Alkohol-Äther-Filtrat erhielten wir beim Eindampfen einen braunen Sirup — 15.9 g —, dessen Weiterverarbeitung uns große Schwierigkeit bot.

Einen Teil dieses Sirups haben wir in das salzsaure Salz verwandelt und dann nach einander daraus zuerst das Goldsalz und dann das Platinsalz dargestellt.

Das erstere, das bei 219° schmolz, erwies sich aus Piperidin-chlorgold bestehend:



Das zweite, wozu wir die wieder entgoldeten Mutterlaugen des ersteren verwandten, lieferte uns, nach Entfernung von ebenfalls vorhandenem Ammoniak in Gestalt von Platinsalmiak, mit Platinchlorid lange, orangefarbene Nadeln, die bei 200° schmolzen, und bei der Analyse Zahlen lieferten, die auf die Gegenwart einer sauerstoffhaltigen Base von der Zusammensetzung » $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}$ « hindeuten ¹⁾.



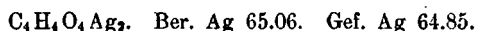
Die Menge war zu einer weiter eingehenden Untersuchung unzureichend.

Einen andern Teil des oben erwähnten braunen Sirups haben wir mit Natriumhydrat versetzt und dann die in Freiheit gesetzten Basen abdestilliert; der Rückstand wurde mit Schwefelsäure versetzt und wiederholt ausgeäthert. So erhielten wir neben viel Ameisensäure einen geringen krystallinischen Rückstand, der aus Wasser mehrmals umkrystallisiert, bei $92-96^{\circ}$ schmolz. Die geringe Menge erlaubte uns keine weitere Untersuchung; es ist indessen nicht unmöglich, daß es sich um Glutarsäure, die bei 97.5° schmilzt, handelt.

Die oben erwähnten, in Alkohol-Aceton unlöslichen Bariumsalze bestanden aus einem in warmem Wasser leicht, und einem ziemlich schwer löslichen Anteil. Aus dem ersteren erhielten wir, nachdem das Barium mit Schwefelsäure genau entfernt war, bei der darauf folgenden Destillation in beträchtlicher Menge Ameisensäure. Der Rückstand von der Destillation wurde mit der Flüssigkeit vereinigt, die wir, nach dem genauen Ausfällen mit Schwefelsäure der in warmem Wasser schwerer löslichen Bariumsalze erhielten. Beim Eindampfen

¹⁾ Es ist möglich, daß es sich um den Amino-valerianaldehyd handelt. Siehe Wolfenstein, B. 25, 2781 [1892]; 26, 2591 [1893] und Haase und Wolfenstein, B. 37, 3228 [1904]; ferner Beilstein I, 949 und Suppl.-Bd. I, 480.

dieser Lösung schieden sich krystallinische Krusten ab, die aus Wasser weiter umkrystallisiert bei 185—186° schmolzen und sich als Bernsteinsäure erwiesen. Das daraus dargestellte Silbersalz ergab:



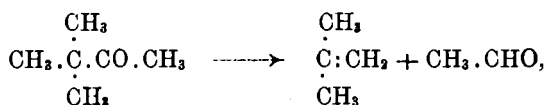
Das Piperidin unterliegt im Licht in geringerer Menge der Autooxydation als das Nicotin; die Autooxydation ist aber auch in diesem Falle eine tiefeingreifende. Es bildet sich auch hier als erstes Produkt eine sauerstoffhaltige Base, die wir bisher noch nicht genügend haben identifizieren können; es ist nicht unwahrscheinlich, daß es sich um die zuerst von R. Wolfenstein bei der Behandlung des Piperidins mit Wasserstoffsperoxyd erhaltene Verbindung handelt, die ein isomeres Oxyd des δ -Amino-valerianaldehyds darstellt. Dieser letztere liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure¹⁾, die wir unter den Produkten der Autooxydation im Licht aufgefunden haben.

Als Anhang zu unserer heutigen Mitteilung fügen wir noch die Resultate hinzu, die wir bei der Autooxydation des

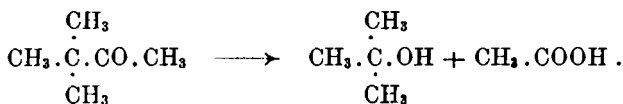
Pinakolins

erhalten haben.

Aus unserer früheren Untersuchung über die Spaltung dieses interessanten Ketons am Licht²⁾ ging hervor, daß die Zersetzung aller Wahrscheinlichkeit gemäß nach folgendem Schema statthat:



d. h. es bildet sich Butylen und Acetaldehyd in analoger Weise wie bei der Aldehydspaltung der Cycloketone. Da nun die Autooxydation dieser letzteren immer der hydrolytischen Spaltung entspricht, nahmen wir an, daß wir bei der Untersuchung der Autooxydation am Licht eine Bestätigung des erwähnten Vorgangs finden könnten. In der Tat ist dies nun der Fall, und die von uns erhaltenen Produkte sind Trimethyl-carbinol und Essigsäure,



Ersteres liefert bei der weiteren Oxydation Aceton, Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure. Bei der Oxydation des

¹⁾ Beilstein, Suppl.-Bd. I, 480.

²⁾ B. 43, 1349 [1910].

Pinakolins mit Permanganat oder mit Chromsäure erhält man statt dessen entsprechend Trimethyl-brenztraubensäure¹⁾ oder Trimethyl-essigsäure.

7 Kolben von je 3 l Inhalt, die jeder 5 g Pinakolin und 100 ccm Wasser enthielten und mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden während der Monate Juni-November belichtet. Beim Öffnen der Kolben läßt sich Kohlensäure nachweisen. Der Inhalt sämtlicher Kolben wurde mit *n*-kohlenurem Natrium neutralisiert — es wurden davon 160 ccm verbraucht — und die neutrale Lösung der Destillation unterworfen.

Im Destillationsrückstand befand sich viel Formaldehyd, den wir, außer durch den Geruch, mittels der Verbindung, die er mit *p*-Diphenyl-dihydrazin gab, und die bei 220° schmolz, nachweisen konnten; um den Aldehyd völlig zu entfernen, dampften wir die Salzlösung unter Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade in einer Schale ein. Dieser Rückstand reagierte nicht mit Phenylhydrazin, ein Beweis für die Abwesenheit der oben erwähnten Trimethyl-brenztraubensäure. Einen Teil des Salzlückstandes versetzten wir mit salpetersaurem Silber. Beim Erwärmen erhielten wir eine bedeutende Schwärzung des abgeschiedenen Niederschlags, herrührend von der Gegenwart von Ameisensäure. Die Salzlösung wurde dann so lange gekocht, bis keine Reduktion mehr statthatte; aus dem klaren Filtrat schieden sich dann beim Erkalten Nadeln von essigsäurem Silber ab.

$C_2H_3O_2$ Ag. Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 64.14.

Das oben erwähnte Destillat, das einen ausgesprochenen Geruch nach Aceton hatte, wurde durch eine nochmalige Destillation auf ca. 75 ccm angereichert; als es dann mit kohlenurem Kalium ausgesalzen wurde, lieferte es uns 17 g einer öligen Flüssigkeit. Um das in derselben enthaltene Aceton abzuschneiden, haben wir sie zu einer Lösung von 15 g salzsaurem Semicarbazid und ebensoviel essigsäurem Kalium in 40 ccm Wasser gegeben. Nach einigen Tagen ruhigen Stehens trennten wir die abgeschiedene Fällung des Semicarbazons des Acetons, die aus Methylalkohol weiter gereinigt, bei 190—191° schmolz²⁾.

$C_4H_9ON_3$. Ber. N 36.54. Gef. N 36.61.

Das Filtrat von dem abgeschiedenen Semicarbazon wurde destilliert; aus der übergegangenen Flüssigkeit schied sich beim Aussalzen mit kohlenurem Kalium der tertiäre Butylalkohol ab. Um die letzten darin enthaltenen Spuren von Aceton zu entfernen, haben wir die Behandlung mit Semicarbazid-lösung nochmals wiederholt. So erhielten wir eine alkoholische Flüssigkeit, die über Bariumoxyd längere Zeit getrocknet, vollständig glatt bei 81.83° übergang. Zur Analyse verwandten wir das bei 82° Übergehende, das kry-

¹⁾ Glücksmann, M. 1889, 773.

²⁾ Dies ist der Schmelzpunkt des Aceton-semicarbazons; Thiele und Stange gebou 187° an. Siehe B. 27, 32 [1894].

stallinisch erstarrte und bei 25° schmolz. Dies sind die charakteristischen Eigenschaften des Trimethyl-carbinols¹⁾.

C₄H₁₀O. Ber. C 64.86, H 13.51.

Gef. » 64.86, » 13.36.

Die Autooxydation des Pinakolins war eine vollständige. Das Verhalten dieses Körpers, sowohl bei der Aldehydspaltung als auch bei der Autooxydation, läßt die Untersuchung des Verhaltens am Licht ähnlicher Verbindungen aussichtsreich erscheinen.

Zum Schluß möchten wir noch der tatkräftigen Hilfe, die uns bei der Ausführung dieser Untersuchung die HHrn. G. B. Bernardis sowie Emilio v. Sernagiotto zuteil werden ließen, gedenken.

Bologna, 10. Januar 1915.

25. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXXII.

(Eingegangen am 22. Januar 1915.)

Die Versuche, die wir in unserer heutigen Mitteilung kurz beschreiben, beruhen auf einer ursprünglichen Beobachtung des Hrn. Dr. Eugen Bernhard in Schwanheim a. Main. Er teilte uns nämlich brieflich vor einiger Zeit — im Dezember 1913 — mit, daß er beobachtet habe, daß, wenn Benzaldehyd, der benzoesaures Kupfer enthält, dem Lichte ausgesetzt werde, ein Kupferspiegel an den Gefäßwänden sich abscheidet, der im Dunkeln wieder verschwinde. Dieses Verhalten sei nicht nur auf das benzoesaure Kupfer beschränkt, insofern als auch Bleisalz e ein analoges Verhalten aufweisen.

Diese seine Beobachtungen stellte er uns zur Verfügung, und es ist uns heute eine angenehme Pflicht, ihm für sein außerordentliches Entgegenkommen zu danken.

Um diese Vorgänge nun genauer zu verfolgen, haben wir die Anwendung des Benzaldehyds als Lösungsmittel von vornherein ausgeschlossen, da er Veranlassung zur Bildung seiner Polymerisationsprodukte gegeben hätte, und in Benzollösung gearbeitet.

Benzoesaures Kupfer und Benzaldehyd.

7 Glasröhren, die jede 6 g benzoesaures Kupfer und 2 g Benzaldehyd, in 50 ccm Benzol gelöst, enthielten, wurden während der Monate März-September belichtet. Während der Belichtung ballt sich

¹⁾ Butlerow, A. 162, 232.