

Über das photochemische Verhalten von Pyridin, 2-Benzylpyridin, Papaverin und einigen Derivaten¹

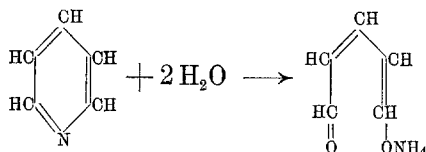
Von

ADOLF MÜLLER und MAURICE DORFMAN

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 22. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1935)

Reinstes farbloses 2-Benzylpyridin (in verkorktem Glase) wird im Licht gebräunt. Destilliert man das verfärbte Präparat im Vakuum, trinkt mit der alkoholischen Lösung des fast farblosen Destillates Filtrierpapier, trocknet kurz und läßt darauf das spektral zerlegte Licht der Quecksilberquarzlampe einwirken, so erscheinen die Linien 265 bis 248 $m\mu$ gelbbraun und später die Linien 365—270 $m\mu$ grün. Nach Übergießen mit einer heißen salzsauren Lösung eines primären aromatischen Amins erfolgt an den gelbbraunen Stellen Farbstoffbildung, während die grünen Stellen nicht oder kaum verändert werden². Das Pyridin wird nach FREYTAG^{3b} im wesentlichen durch das Ultraviolett (UV.) im Bereich der Wellenlängen 265—248 $m\mu$ bräunlich gefärbt. Das entstandene „Photopyridin“ reagiert mit primären aromatischen Aminen^{3a}. Nach F. FEIGL und V. ANGER⁴ besteht das Photopyridin aus dem Ammoniumsalz des *enol-Glutakondialdehyds*. Dieses bildet sich beim Bestrahlen von Pyridin unter Mitwirkung von Wasser:



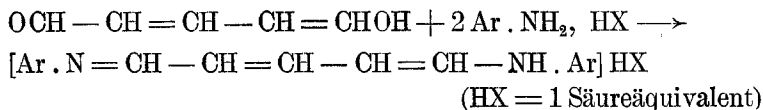
¹ Einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden im Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 2787, kürzlich im Auszug veröffentlicht.

² Vgl. die vorläufige Mitteilung: Über die Lichtempfindlichkeit von 2-Benzylpyridin von H. FREYTAG und A. MÜLLER, Naturwiss. 21, 1933, S. 720.

³ H. FREYTAG und Mitarbeiter, a) J. prakt. Chem. (2) 135, 1932, S. 15; b) ebenda 138, 1933, S. 264; c) ebenda 139, 1934, S. 44.

⁴ F. FEIGL und V. ANGER, J. prakt. Chem. (2) 139, 1934, S. 180; F. FEIGL, V. ANGER und R. ZAPPERT, Mikrochemie 16, 1934, S. 74. — F. LIEBEN und V. GETREUER, Biochem. Ztschr. 259, 1933, S. 1, konnten nachweisen, daß Pyridin in verdünnter Lösung bei Gegenwart von Salzsäure und anthrachinondisulfosaurem Natrium als Sensibilisator bei zweistündiger Bestrahlung mit der Quarzlampe unter Bildung von Ammoniak aufgespalten wird.

Der Farbumschlag mit Aminen ist durch Kondensation zu Dianilen (nach Art der SCHIFFSCHEN Basen) zu erklären:



Solche Pyridinfarbstoffe wurden bereits von TH. ZINCKE⁵, W. KÖNIG⁶, P. BAUMGARTEN⁷, E. KOENIGS⁸ und anderen Forschern aus Glutakondialdehyd erhalten, der durch Aufspaltung des Pyridins mit chemischen Agentien (ohne Lichteinwirkung) entstanden war.

FEIGL und ANGER konnten auch die ersten experimentellen Beweise für die Aldehydnatur des Photopyridins erbringen, insbesondere durch Identifizierung eines mit *m*-Nitroanilin nach Angaben der letztgenannten Autoren hergestellten Farbstoffes mit einem aus bestrahltem Pyridin gewonnenen Produkt. FREYTAG^{9c} faßt das Photopyridin gleichfalls als Ammoniumsalz des Glutakonaldehyds auf und nimmt dieselbe Erklärung für den Farbumschlag mit primären aromatischen Aminen an (Nachweis von Ammoniak, Farbreaktionen)⁹; er betont jedoch die Notwendigkeit von Sauerstoff zur Photopyridinbildung. Nach H. H. CUSTIS¹⁰ bewirkt Sonnenlicht eine Veränderung im Pyridingehalt von Pyridinlösungen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, über die Natur der photochemischen Veränderungsprodukte des 2-Benzylpyridins und einiger Derivate sowie die Rolle des Sauerstoffes und der Feuchtigkeit der Luft bei diesen Lichtreaktionen einige Kenntnis zu erlangen; ferner festzustellen, inwieweit durch Einführung gewisser Substituenten bei den Benzylpyridinen eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit erfolgt.

Zur Untersuchung gelangten die folgenden Präparate: *Pyridin*, *2-Benzylpyridin*, *4-Benzylpyridin*, *2-Benzoylpyridin*, *3-Benzoylpyridin*, *4-Benzoylpyridin*, *2-Pyridylphenylkarbinol*, *2-Chinolyphenylketon*, *2-*

⁵ TH. ZINCKE, Liebigs Ann. 333, 1904, S. 314.

⁶ W. KÖNIG und Mitarbeiter, J. prakt. Chem. (2) 83, 1911, S. 325 und 406.

⁷ P. BAUMGARTEN und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 1166; 66, 1933, S. 1805.

⁸ E. KOENIGS und H. GREINER, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 1049.

⁹ Über die Priorität vgl. F. FEIGL und V. ANGER bzw. H. FREYTAG, J. prakt. Chem. (2) 139, 1934, S. 343.

¹⁰ H. H. CUSTIS, J. Franklin Inst. 184, 1917, S. 849 (Ch. Abstr. 12, 1918, S. 116, Chem. Centr. 1919/I, S. 208). In die Originalabhandlung konnte leider nicht Einsicht genommen werden.

(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin, 2-(*o*, *p*-Dinitrobenzyl)-pyridin, Dibenzylpyridine (Isomerenmisch), Papaverin, Papaveraldin.

E. PATERNÒ¹¹ studierte das photochemische Verhalten von *Papaverin* in Azetonlösung. Er konnte nach siebenmonatiger Bestrahlung im Sonnen- und diffusen Tageslicht im Glasgefäß nur die Ausgangsstoffe zurückerhalten nebst Spuren von Veränderungsprodukten des Papaverins. Dieser Versuch ist offenbar (eine ausdrückliche Erwähnung fehlt) bei Luftabschluß ausgeführt worden. Andere Angaben bezüglich der Lichtwirkung auf Papaverin und die übrigen genannten Körper (abgesehen von der Phototropie des Dinitrobenzylpyridins, siehe unten) liegen unseres Wissens in der Literatur nicht vor¹².

Wir konnten nun zeigen, daß bei der Bestrahlung des 2-Benzylpyridins an der Luft neben weitgehenden Veränderungen (Harzbildung, Verkohlung) hauptsächlich zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionen eintreten.

1. Im kurzwelligen UV. (zirka 275—<238 $m\mu$) bildet sich wahrscheinlich unter *Aufspaltung des Pyridinkerns*, ähnlich der Entstehung von Glutakonaldehyd aus Pyridin, ein im Vakuum destillierbarer, noch nicht näher untersuchter Körper von *Aldehyd*charakter.

Da es sich um ungesättigte Aldehyde handelt, ist eine Gasentwicklung nicht zu erwarten und auch tatsächlich nicht beobachtet worden (für das Pyridin bereits von FREYTAG mitgeteilt). Denn nach A. FRANKE¹³ werden nur gesättigte Aldehyde photochemisch in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe gespalten, nicht aber ungesättigte.

Es ist bemerkenswert, daß eine analoge Aufspaltung des 2-Benzylpyridins zu einem Derivat des Glutakonaldehyds mittels Chlorsulfonsäure⁷ (die wir versuchten) und wahrscheinlich auch mit anderen rein chemischen Methoden nicht herbeigeführt werden kann. Denn diese Aufspaltung gelingt bekanntlich mit den bisher angewandten Agentien, wie Dinitrochlorbenzol, Bromcyan u. a., ohne Lichteinwirkung, außer beim Pyridin selbst, nur bei gewissen β - oder γ -, nicht aber bei α -substituierten Pyridinen^{5, 6}.

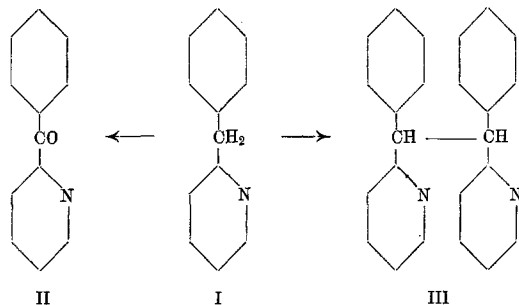
2. *Photooxydation*. Im langwelligen UV. (zirka 365—275 $m\mu$) entsteht aus 2-Benzylpyridin (I) durch Autoxydation *2-Benzoylpyridin*

¹¹ E. PATERNÒ, Gazz. chim. 44/II, 1914, S. 104.

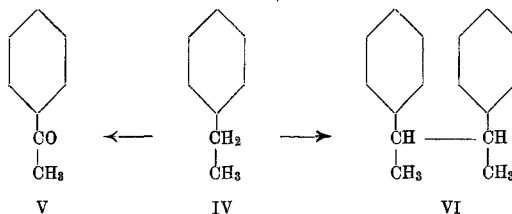
¹² L. STUČLIK, Monatsh. Chem. 21, 1900, S. 816, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 109, 1900, S. 816, gibt an, daß das an sich fast farblose *Papaverinol* nach längerem Liegen an der Luft einen Stich ins Gelbliche zeigt. Dabei wird von einem Einfluß des Lichtes, das hier vielleicht einwirkt, nichts mitgeteilt.

¹³ A. FRANKE und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 797; 46, 1925, S. 61, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 122, 1913, S. 797; 134, 1925, S. 61.

(II) (identifiziert durch Mischschmelzpunkte der Phenylhydrazone und Semikarbazone) und daneben höchstwahrscheinlich (unter Kondensation zweier Moleküle) 1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan (III) in geringer Menge:



Diese Reaktionen sind vergleichbar mit der Photooxydation fettaromatischer Kohlenwasserstoffe¹⁴; z. B. Äthylbenzol (IV) zu Azetophenon (V) und β , γ -Diphenylbutan (VI):

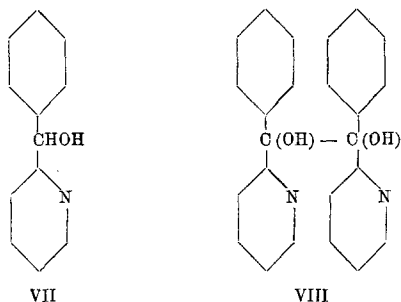


Die Bildung des Azetophenons wurde von CIAMICIAN und SILBER¹⁵ nachgewiesen. Das β , γ -Diphenylbutan entsteht nach PATERNÒ und CHIEFFI¹⁶ wahrscheinlich beim Bestrahlen von Äthylbenzol in Gegenwart von Benzophenon (neben Benzpinakon und einem Additionsprodukt). Auch bei einigen anderen Lichtreaktionen, die in Gegenwart von Benzophenon verlaufen, bildet sich Benzpinakon¹⁶. Im bestrahlten 2-Benzylpyridin konnte weder *Pyridylphenylkarbinol* (VII), als Zwischenprodukt bei der Oxydation von 2-Benzylpyridin zum 2-Benzoylpyridin noch *Pyridylphenylpinakon* (VIII) aufgefunden werden (vgl. aber Experimenteller Teil, V).

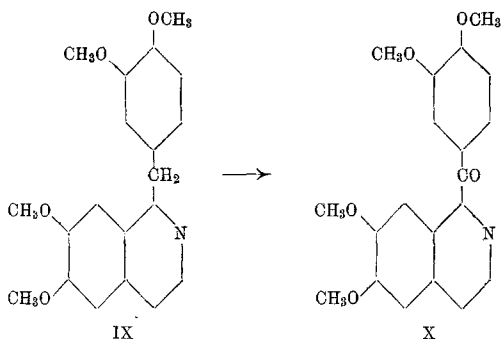
¹⁴ Nach E. PATERNÒ und G. CHIEFFI, Gazz. chim. 39/II, 1909, S. 430, gibt Diphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, mit welchem das 2-Benzylpyridin noch besser verglichen werden könnte, mit Benzophenon belichtet, wahrscheinlich keinen Kohlenwasserstoff, sondern Tetraphenyläthanol $(C_6H_5)_2CH-C(OH)(C_6H_5)_2$.

¹⁵ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 417.

¹⁶ E. PATERNÒ und G. CHIEFFI, Gazz. chim. 39/II, 1909, S. 415 und 426.



In analoger Reaktion wie 2-Benzylpyridin erleidet *Papaverin* (IX) im Sonnenlicht (im langwelligen UV.) Autoxydation zu *Papaveraldin* (X) (Analyse und Mischschmelzpunkte der freien Basen und der Hydrochloride):



Da Papaveraldin (Xanthalin) als Opiumalkaloid neben Papaverin in geringer Menge natürlich vorkommt¹⁷, beansprucht diese Autoxydation im Licht auch pflanzenphysiologisches Interesse.

Mehrere Beobachtungen deuten darauf hin, daß auch bei einigen der übrigen hier untersuchten Körper Reaktionen wie unter 1. oder 2. anzunehmen sind.

Den *Einfluß der Atmosphärenbestandteile* untersuchten wir durch Bestrahlung von Substanzproben (Papaverin und Papaveraldin in Benzol gelöst) mit der Quarzlampe in dünnwandigen abgeschmolzenen (bzw. an Manometer angeschmolzenen) Glaskölbchen mit folgendem Ergebnis: 1. Bei völligem *Ausschluß der Atmosphäre* wird Pyridin

¹⁷ Nach B. DOBSON und W. H. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 99, 1911, S. 135, welche die Identität von Papaveraldin und Xanthalin festgestellt haben, ist es ungewiß, ob Papaveraldin als solches im Opium bereits enthalten ist oder ob es sich während der umständlichen Operationen zu seiner Trennung von den übrigen Opiumbestandteilen aus dem Papaverin erst bildet.

sehr langsam und schwach gebräunt, 2-Benzylpyridin und Papaverin erleiden kaum eine bzw. keine Veränderung, 2-Benzoylpyridin und Papaveraldin werden sehr bald gebräunt. 2. In *sauerstofffreiem Wasserdampf* wird Pyridin nicht gebräunt, 2-Benzylpyridin wird hell gelbbraun und spurenweise in einen Aldehydkörper übergeführt, Papaverin bleibt gänzlich unverändert, 2-Benzoylpyridin und Papaveraldin erleiden aber bald Braunfärbung. 3. *Trockener Sauerstoff* bewirkt in allen Fällen starke Braunfärbung¹⁸, am wenigsten beim Pyridin, und wird von 2-Benzylpyridin, Papaverin, 2-Benzoylpyridin und Papaveraldin kräftig absorbiert¹⁸ (festgestellt nach Prüfung der thermischen Absorption).

Bei diesen Versuchen ließen die Glasgefäße einen gewissen Teil der für die Aufspaltung des Pyridinkerns wirksamen Strahlung ($\lambda < 275 m\mu$) hindurch, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde. (Damit steht auch unsere Beobachtung in Übereinstimmung, daß Pyridin in einem gewöhnlichen Reagensglas unter der Quarzlampe bei Luftzutritt schwach gelbbraun wird.) Das Verhalten von Pyridin, welches vielleicht mit dem Befund von CUSTIS (siehe oben) in Einklang gebracht werden kann, deutet darauf hin, daß bei der Bildung des Photopyridins in Quarzgefäßen unter der Quarzlampe der Sauerstoff der Luft eine nicht unbedeutende Rolle spielt. Das Photopyridin ist offenbar keine einheitliche Verbindung.

Nach unseren Versuchen scheint es, daß entweder der Luftsauerstoff in einer noch unbekanntenen Weise die Photohydrolyse (durch Wasser aus der Atmosphäre) beim Pyridin und 2-Benzylpyridin begünstigt oder daß der Luftsauerstoff mit dem Wasserstoff aus anderen Pyridinmolekülen, die zerstört werden (Photolyse), die Umwandlung des Pyridins zum Ammoniumsalz des Glutakonaldehyds bewirkt, ohne daß Wasser an der Reaktion beteiligt ist.

Von den untersuchten Körpern erwies sich das 2-Benzoylpyridin als der lichtempfindlichste. $\lambda\lambda$ 405 — $< 238 m\mu$ bewirken die Bildung eines olivgrünen, bisher nicht näher untersuchten Körpers. Die Grünfärbung bei Bestrahlung eines mit „vorbestrahltem“ 2-Benzylpyridin imprägnierten Papiers wird dadurch zum Teil erklärt.

Bezüglich der Empfindlichkeit der übrigen Pyridinderivate im spektral zerlegten Licht der Quarzlampe sei auf die Tabelle am Schluß des experimentellen Teiles verwiesen.

Die hier erstmalig (durchwegs an sehr reinen Substanzproben) ermittelten *Molrefraktionen* (M_D) von 2- und 4-Benzylpyridin sowie

¹⁸ Beim Papaverin mit *trockenem* Sauerstoff nicht eigens festgestellt.

von 2-Benzoylpyridin stehen im Einklang mit den spektrochemischen Untersuchungen von K. v. AUWERS und Mitarbeitern¹⁹ bei anderen Pyridinderivaten. Aus diesen Arbeiten ist bekannt, daß der Stammkörper, das Pyridin, eine tiefe Depression der Molrefraktion (EM_D) und eine entsprechende spezifische Depression ($E\Sigma_D$) aufweist, welche durch den Eintritt von Alkylen in den Kern gemildert werden. Es ergeben sich folgende Vergleichszahlen:

	$E\Sigma_D$		$E\Sigma_D$		$E\Sigma_D$
Pyridin	-1.44				
2-Methylpyridin	-0.83	2-Benzylpyridin	-0.30	Diphenylmethan	+0.20
4-Methylpyridin	-0.95	4-Benzylpyridin	-0.46		
Pyridin-		2-Benzoyl-		Benzophenon	+1.00
2-aldehyd	+0.01	pyridin	+0.49		

Man sieht, daß die spezifischen Depressionen beim 2- und 4-Benzylpyridin, wohl infolge des schweren Benzyls, geringer sind als bei den Methylpyridinen und daß in beiden Fällen in 4-Stellung tiefere Depressionen erhalten werden als in 2-Stellung. Der Einfluß des Stickstoffs zeigt sich beim Vergleich mit den Werten für Diphenylmethan²⁰ und Benzophenon²¹. Die Konjugation beim 2-Benzoylpyridin wirkt sich in ähnlicher Weise aus wie beim Pyridin-2-aldehyd und beim Benzophenon.

Experimenteller Teil.

I. Präparate.

Bei der Darstellung der zu untersuchenden Präparate wurden alle erforderlichen Vorsichtsmaßregeln eingehalten, um höchste Reinheit der Endprodukte zu gewährleisten.

1. *2-Benzylpyridin* und *4-Benzylpyridin* wurden nach A. TSCHITSCHIBABIN (Tsch.)^{22c} und McELVAIN²³ aus Pyridin und Benzylchlorid hergestellt

¹⁹ K. v. AUWERS und Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. 116, 1925, S. 448; (A) 148, 1930, S. 133; (A) 164, 1933, S. 33.

²⁰ F. KROLLPFEIFFER, Liebigs Ann. 430, 1923, S. 193.

²¹ K. v. AUWERS und F. EISENLOHR, J. prakt. Chem. (2) 84, 1911, S. 75; K. v. AUWERS, Ber. D. ch. G. 54, 1921, S. 999.

²² A. TSCHITSCHIBABIN und Mitarbeiter, a) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 1901, S. 249 (Chem. Centr. 1901/II, S. 127; b) ebenda, S. 700 (Chem. Centr. 1902/I, S. 206); c) ebenda, 47, 1915, S. 1297 (Chem. Centr. 1916/II, S. 147); d) Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 1370; e) Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1580.

²³ K. E. CROOK und S. M. McELVAIN, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 4007. Erhitzt man das Gemisch nach den an dieser Stelle gemachten

und das Gemisch der beiden Isomeren nach A. MÜLLER und P. KRAUSS²⁴ über die Pikrate getrennt. Dazu sei bemerkt, daß zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute an reinen Basen großes Gewicht auf eine sehr sorgfältige fraktionierte Destillation zu legen ist. Man destilliert das zwischen 260—310° bei Atmosphärendruck Übergende (etwa 250 g) im Wasserstrahlvakuum unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes (mit Schliß verbundene oder angeschmolzene 50 cm hohe, 3 cm weite, entsprechend mit Asbest isolierte Glasröhre), fängt das Destillat (von etwa 136° an) von Grad zu Grad auf und wiederholt die Fraktionierung einige Male. Die Trennung über die Pikrate wird dadurch wesentlich erleichtert. Man verwendet nur die an 2- bzw. 4-Benzylpyridin reichsten Fraktionen. Zur Gewinnung des 2-Benzylpyridinpikrates löst man die niedriger siedenden Fraktionen (jede für sich) in wenig Azeton, versetzt mit der jeweils berechneten Menge in Azeton gelöster Pikrinsäure, läßt auskristallisieren, kocht auf dem Wasserbade unter Rückfluß und weiterem Hinzufügen von soviel Azeton, bis sich alles löst, läßt langsam erkalten und impft, wenn nötig, die übersättigte Lösung. Zur Gewinnung des 4-Benzylpyridinpikrates löst man die höher siedenden Fraktionen in Alkohol, versetzt mit alkoholischer Pikrinsäure und kristallisiert erst aus Alkohol und dann aus Benzol um. — Versuche zur Trennung von 2- und 4-Benzylpyridin über verschiedene Salze (Styphnate, Perchlorate, Schwermetallsalze) verliefen ungünstig.

Das 2- bzw. 4-Benzylpyridinstyphnat schmilzt bei 171—172° bzw. 152° (korr.).

Schmelzpunkt des 2- bzw. 4-Benzylpyridinpikrates 141.5° bzw. 140° (korr.), wie in der Literatur.

Die weiteren Operationen und die Destillation der Basen im Wasserstrahlvakuum im Stickstoffstrom wurden bei schwacher Beleuchtung ausgeführt.

Es wurden folgende Konstanten (die optischen erstmalig) ermittelt:

$$2\text{-Benzylpyridin. } d_{4(\text{Vak.})}^{20.0} = 1.0538,$$

$$(\text{Tsch.}^{22a} \ d_{\text{c}}^{20} = 1.0536); \ n_D^{20.0} = 1.5795.$$

$$\text{Ber.}^{25}: \ M_D \ (\text{C}_{12}\text{H}_{11}\overset{\text{C}}{\text{N}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{F}_5) = 53.88.$$

$$\text{Gef.}: \ M_D = 53.37, \ EM_D = -0.51, \ E\Sigma_D = -0.30.$$

Angaben mit Steigrohr rasch auf 225—230°, dann langsam auf 240—245°, so geht nach unserer Erfahrung ein großer Teil verloren. Offenbar müßte es dort heißen: langsam auf 225—230°, dann rasch auf 240—245°. — Wir ziehen es vor, erst mit Rückflußkühler langsam bis etwas über 200° zu erhitzen, dann den Kühler durch ein Steigrohr, welches mit absteigendem Kühler verbunden ist, zu ersetzen, die Temperatur langsam auf 240—245° zu bringen (wobei etwas Pyridin abdestilliert) und drei Stunden auf dieser Höhe zu erhalten. — Die Trennung von 2- und 4-Benzylpyridin durch fraktioniertes Ausschütteln mit Salzsäure nach J. OVERHOFF und J. P. WIBAUT, Rec. trav. chim. 50, 1931, S. 964, erwies sich als ungenügend.

²⁴ A. MÜLLER und P. KRAUSS, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 217, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 595.

²⁵ Mit den von K. v. AUWERS und KRAUL, Z. physikal. Chem. 116, 1925, S. 450, benutzten Werten.

4-Benzylpyridin: $d_{4(\text{Vak.})}^{20.0} = 1.0615$

(Tsch. $d_0^{20} = 1.0614$); $n_D^{20.0} = 1.5812$.

Gef.: $M_D = 53.11$, $EM_D = -0.77$, $E\Sigma_D = -0.46$.

2. 2-Benzoylpyridin wurde durch Oxydation von reinem 2-Benzylpyridin mit Kaliumpermanganat nach Tsch. ^{22b} und McELVAIN ²³ gewonnen. Das im Vakuum destillierte Präparat wurde in das Pikrat übergeführt und dieses mehrmals aus Azeton umkristallisiert. Schmelzpunkt 128° (korr.), auch bei Wiederholung der Bestimmung nach Erstarren (Tsch. 130°, McELVAIN 122—123°). Die aus dem Pikrat in der Dunkelkammer in Freiheit gesetzte Base wurde im Vakuum im Stickstoffstrom destilliert.

Kp.₁₀ 166°; $d_{4(\text{Vak.})}^{20.0} = 1.1557$

(Tsch. $d_0^{20} = 1.1558$); $n_D^{20.0} = 1.6080$.

Ber.²⁵: $M_D (\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}^{\text{C}}-\text{N}^{\text{C}} \text{ } \overline{\text{f}}_5) = 53.89$.

Gef.: $M_D = 54.78$, $EM_D = +0.89$, $E\Sigma_D = +0.49$.

Das Phenylhydrazon des 2-Benzoylpyridins wurde nach Tsch. hergestellt. Schmelzpunkt 137—138° (korr.).

4-Benzoylpyridin kristallisiert aus einem Ketongemisch, welches aus einem Gemisch von 2- und 4-Benzylpyridin durch Oxydation entsteht, in der Winterkälte aus und kann abgesaugt werden. Durch Umlösen aus Petroläther wurde es völlig rein erhalten. Schmelzpunkt 72° (korr.), wie in der Literatur.

Die bisher in der Literatur nicht verzeichneten Semikarbazone wurden in essigsaurer Lösung bereitet und zeigten sehr gutes Kristallisationsvermögen.

Semikarbazon des 2-Benzoylpyridins. Farblose Kristalle. Schmelzpunkt 184° (korr.).

3.497 mg Substanz gaben 8.363 mg CO₂, 1.672 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₂ON₄: C 64.97, H 5.04%.

Gef.: C 65.22, H 5.35%.

Semikarbazon des 4-Benzoylpyridins. Farblose Kristalle. Schmelzpunkt 208° (korr.).

3.039 mg Substanz gaben 7.244 mg CO₂, 1.475 mg H₂O.

Gef.: C 65.01, H 5.43%.

3. 3-Benzoylpyridin wurde nach R. WOLFFENSTEIN ²⁶ aus Nikotinsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Thionylchlorid hergestellt, über das Pikrat gereinigt (Schmelzpunkt 165°) und im Hochvakuum destilliert.

4. 2-Pyridylphenylkarbinol wurde nach Tsch. ^{22d} durch Reduktion des 2-Benzoylpyridins mit Zinkstaub dargestellt. Der Schmelzpunkt des Karbinols liegt nach Tsch. bei 82°. Wir konnten dagegen durch mehrmaliges

²⁶ R. WOLFFENSTEIN und F. HARTWICH, Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 2048.

Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther und Sublimieren im Hochvakuum nur einen Schmelzpunkt von 75° (korr.) erreichen.

3·635 mg Substanz gaben 10·385 mg CO₂, 2·084 mg H₂O.

Ber. für C₁₂H₁₁ON: C 77·80, H 5·99%.

Gef.: C 77·92, H 6·41%.

Sein noch nicht bekanntes *Phenylurethan* bildet sich leicht mittels Phenylisocyanats in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur. Schmelzpunkt 139—140° (korr.), aus Benzol.

3·397 mg Substanz gaben 9·348 mg CO₂, 1·695 mg H₂O.

Ber. für C₁₅H₁₆O₂N₂: C 74·96, H 5·30%.

Gef.: C 75·05, H 5·58%.

5. 2-*Chinolyphenylketon* wurde aus Chinaldinsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach E. BESTHORN²⁷ gewonnen, dessen Angaben bestätigt werden konnten.

6. 2-(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin und 2-(*o*, *p*-Dinitrobenzyl)-pyridin wurde nach TSCH.^{22e} hergestellt und die dort gemachten Angaben, insbesondere über die Phototropie des Dinitrobenzylpyridins, bestätigt.

7. Aus einem Gemisch von isomeren *Dibenzylpyridinen* konnten nach J. v. BRAUN²⁸ kristallisierte Pikrate nicht erhalten werden. Dagegen ergaben sich aus verdünnter Salzsäure gut kristallisierte Hydrochloride, die beim Trocknen anscheinend Chlorwasserstoff abspalten. Auf eine Reindarstellung der Dibenzylpyridine wurde wegen der geringen Lichtempfindlichkeit ihres Gemisches verzichtet.

8. Das verwendete *Papaverin* (sowohl das käufliche als auch das durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigte Präparat) zeigte den Schmelzpunkt 147° (korr.) unter geringer Gelbfärbung. Nach Erstarren schmolz der Körper 1—2° tiefer.

9. *Papaveraldin* wurde nach R. PSCHORR²⁹ und M. OBERLIN³⁰ gewonnen und (bei schwacher Beleuchtung) aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 210° (korr.) unter Braunfärbung, wie in der Literatur. Nach Erstarren und Wiederholung 206—208°.

10. Das zu Vergleichszwecken benötigte *Natriumsalz* des *enol-Glutakondialdehyds* wurde nach BAUMGARTEN⁷ aus Pyridin und Chlorsulfonsäure bereitet. Die Ausführung des Versuches an einem einzigen Tage ist unbedingt zu empfehlen. Das Glutakonaldehydnatrium kristallisiert man aus dem doppelten Gewicht Wasser (nicht aus Methanol) um. Dabei erhitzt man möglichst rasch (Drahtnetz ohne Asbest) unter gutem Rühren bis eben zum Sieden (jedes längere Erhitzen ist sehr nachteilig), kühlt in Eis (ohne vorher zu filtrieren), saugt ab und trocknet auf Ton. Das braune Natriumsalz kann, wie wir gefunden haben, durch Lösen in möglichst wenig Wasser, Filtrieren und Füllen mit Azeton bei Raumtemperatur anscheinend sehr gut gereinigt werden.

²⁷ E. BESTHORN, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 2002.

²⁸ J. v. BRAUN und W. PINKERNELLE, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 1873.

²⁹ R. PSCHORR, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 1936.

³⁰ M. OBERLIN, Arch. Pharmaz. 265, 1927, S. 263.

Ein Versuch, die Spaltung des Pyridins mit Chlorsulfonsäure auf das 2-Benzylpyridin zu übertragen, wobei das entsprechende Derivat des Gluktakonaldehyds erwartet werden konnte, verlief negativ. Unter den von BAUMGARTEN angegebenen Bedingungen (und auch auf siedendem Wasserbad) entsteht keine Färbung, und es wird wohl nur das unveränderte 2-Benzylpyridin zurückerhalten.

II. Prüfung von bestrahltem 2-Benzylpyridin auf Aldehydcharakter.

Die Bestrahlung von mit 2-Benzylpyridinlösungen imprägnierten Filtrierpapieren zeigt bei Anwendung von ganz reinem (vor Licht geschützt aufbewahrt) 2-Benzylpyridin zunächst eine weitgehende Ähnlichkeit mit Pyridin. — Für solche Versuche wurden in der Regel Filtrierpapierstreifen mit alkoholischen Lösungen der zu prüfenden Körper im Verhältnis 1:50 getränkt und nach freiwilligem Trocknen an der Luft, teilweise mit Fensterglas abgedeckt, der Quarzlampe ausgesetzt. Mit anderen Lösungsmitteln, wie Methanol, Benzol, Chloroform, und nicht sehr stark abweichenden Konzentrationen zeigten sich gewöhnlich nur geringe Unterschiede. — Der direkt bestrahlte Teil des 2-Benzylpyridinpapiers weist schon nach weniger als 1 Min., bei etwa 25 cm Abstand von der Quarzlampe (fabriksneuer Brenner für 110 V Gleichstrom mit Reflektor von der *Quarzlampen-Gesellschaft* in Linz, der auch für die folgenden Versuche verwendet wurde), schwache Gelbfärbung auf, die sich allmählich nach Braun vertieft und nach sehr langer Bestrahlung wieder aufgehellt wird. Unterhalb des Glases zeigt sich auch nach einigen Stunden keine Veränderung. Nähert man aber das Papier der Quarzlampe bis auf mindestens 8 cm, so entsteht unter dem Glase nach ungefähr 1 Stunde graublau-grüne Färbung, während der direkt bestrahlte Teil schmutzig braungrün wird.

Wesentlich anders verhält sich ein durch vorherige Bestrahlung an der Luft gebräuntes („vorbestrahltes“) 2-Benzylpyridin. In diesem Fall erscheint die grüne Farbe viel rascher, wie schon von FREYTAG und MÜLLER² beobachtet wurde. Diese Farbe wird durch fortgesetzte Bestrahlung nur sehr langsam ausgebleicht. Die blaugrüne Farbkomponente auf bestrahltem Filtrierpapier entsteht mit zunehmender Länge der Vorbestrahlung (und Bräunungstiefe) des verwendeten Präparates immer rascher und intensiver bis zu einem Maximum, welches erst nach sehr lange fortgesetzter starker Vorbestrahlung wieder abfällt. Es gelang in keinem Falle, eine Verstärkung der blaugrünen Färbung durch gewisse Zusätze (die gebräuchlichsten Säuren und Basen, einige Salze, organische Säuren und Alkohole) bei der Vorbestrahlung herbeizuführen.

Die blaugrüne Färbung schlägt beim Betupfen mit Zinnchlorürlösung oder schwefliger Säure³¹ (weniger gut mit Schwefelwasserstoffwasser) scharf nach Rot um. Die mit den beiden letzteren Reagenzien erhaltenen Farben verschwinden nach mehrstündigem Liegen an der Luft, und die

³¹ Über einen Nachweis der schwefligen Säure und des Zinns mittels dieser Reaktion siehe H. FREYTAG, Ber. D. ch. G. 67, 1934, S. 1477. Vgl. hierzu auch F. FEIGL und H. LEITMEIER, Ber. D. ch. G. 68, 1935, S. 354.

blaugrüne Farbe kehrt zurück. Die braune Färbung auf mit nicht vorbestrahltem 2-Benzylpyridin imprägniertem und bestrahltem Papier wird durch obige Reagenzien in Bläßrosa verwandelt, die braune Farbe auf Pyridinpapier nur ausgebleicht. Natriumamalgam und Wasser oder Zink und Salzsäure bleiben ohne Einwirkung.

Bezüglich des gelbbraunen Körpers, der durch Bestrahlung von 2-Benzylpyridin auf Papier entsteht, läßt sich auf Grund der Analogie mit Pyridin auf eine Verbindung von *Aldehydcharakter* schließen. Diese Vermutung wird gestützt durch das Verhalten gegen ammoniakalische Silbernitratlösung nach TOLLENS³², fuchsinschweflige Säure und Kaliumpermanganat (FEHLINGSCHE Lösung und Diazobenzolsulfosäure erwiesen sich als ungeeignet).

Auf mit 2-Benzylpyridin bzw. mit Pyridin imprägnierten, bestrahlten Filtrierpapieren treten beim Betupfen mit Silberlösung nach TOLLENS und mit fuchsinschweflicher Säure die Reaktionen gegenüber den Blindversuchen rascher und intensiver ein. — Die Reaktion mit fuchsinschweflicher Säure (sowohl ein Reagens nach GAYON³³ als auch eine 0·2prozentige, mit wenig starker schweflicher Säure entfärbte Fuchsinlösung) erwies sich beim Pyridin und 2-Benzylpyridin in Substanz als unverläßlich, da sie zu sehr von der Menge der überschüssigen Salzsäure abhängt.

Reinstes 2-Benzylpyridin wurde im lose bedeckten Quarzkolben in 15 cm Abstand von der Quarzlampe bei etwa 40° 5 Stunden bestrahlt, Präparat (B).

1. Einige Tropfen (B) geben in wässrig-alkoholischer Lösung oder auch nur in wässriger Suspension mit Silberlösung nach TOLLENS eine schwache, aber deutlich positive Reaktion. Ebenso verhält sich bestrahltes Pyridin. (Wasserszusatz ist bei diesen Reaktionen notwendig, weil sorgfältig gereinigter unverdünnter Alkohol oder auch mit solchem bereitete Lösungen der unbestrahlten Präparate sehr bald Niederschläge geben.)

2. (B) gibt in verdünnter Salzsäure mit Anilinhydrochloridlösung eine schwache Verfärbung nach Gelbbraun, die sich durch Aufkochen etwas vertieft. Nach einigen Stunden entsteht ein sehr geringer dunkelgrüner Niederschlag.

3. (B) entfärbt in verdünntem Methylalkohol eine sehr verdünnte soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung augenblicklich. Ebenso verhält sich bestrahltes Pyridin in wässriger Lösung.

Kontrollproben mit unbestrahltem 2-Benzylpyridin, Pyridin und 2-Benzoylpyridin verliefen bei den Reaktionen 1—3 absolut negativ.

(B) wurde zu etwa drei Vierteln im Hochvakuum abdestilliert. Das Destillat (D) war farblos und verhielt sich wie (B) unter 1—3. (D) unterscheidet sich aber von (B) beim Bestrahlen auf Filtrierpapier: Es wird keine blaugrüne Färbung erhalten wie mit dem vorbestrahlten Präparat (B). (D) enthält daher einen flüchtigen Aldehydkörper (aber kein 2-Benzoylpyridin, siehe unten, vgl. dagegen unter V. Der Aldehyd läßt sich anscheinend aus

³² B. TOLLENS, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 1635.

³³ U. GAYON, Compt. rend. 105, 1887, S. 1182.

(D) durch Ausschütteln mit Wasser oder stark verdünnter Natronlauge extrahieren. Die wässerigen Auszüge geben die Reaktionen 1—3.

Der mehr oder weniger braune, halb feste Rückstand nach möglichstem vollständigem Abdestillieren von verschieden lange bestrahltem 2-Benzylpyridin im Hochvakuum (Badtemperatur 100—115°) gab mit Silberlösung nach TOLLENS keine oder eine sehr schwache Reaktion, mit Anilinhydrochlorid einen rotbraunen Niederschlag in sehr geringer Menge (löslich im Überschuß von 2-Benzylpyridin). In solchen Rückständen ließ sich durch Kochen mit Natronlauge *kein* Ammoniak nachweisen.

III. Photochemisches Verhalten von Pyridin und 2-Benzylpyridin zu Sauerstoff und Wasser.

Zur Bildung des Glutakonaldehyds aus Pyridin ist nach FEIGL und ANGER, wie oben erwähnt, Wasser, nach FREYTAG Sauerstoff notwendig. Da beim 2-Benzylpyridin ein ähnliches Verhalten wie beim Pyridin anzunehmen ist, versuchten wir zunächst, uns beim Pyridin durch neue Versuche Klarheit zu verschaffen. Es sollte also festgestellt werden, ob Wasser oder Sauerstoff oder beide für die Bildung des „Photopyridins“ notwendig sind.

A. Vorläufige Versuche.

Die Versuche von FREYTAG³⁰ über die Notwendigkeit des Sauerstoffs wurden überprüft und im wesentlichen bestätigt. 3 g Pyridin (Merck puriss., auch für alle folgenden Versuche verwendet, durch Schütteln mit KOH und Destillation bei Ausschluß von Feuchtigkeit gereinigt) wurden in einem Reagenrohr aus Quarz (mit Gummistopfen) unter Durchleitung von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff in 15 cm Abstand von der Quarzlampe bestrahlt. Erst nach 5 Stunden zeigte sich schwache Gelbfärbung, während eine gleichzeitig unter gleichen Bedingungen bei Luftzutritt bestrahlte Kontrollprobe dieselbe Farbintensität schon nach 45 Minuten erreichte und nach 5 Stunden braungelb erschien. Daher wird die Reaktion durch Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit verzögert. Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, daß ein trockener Sauerstoffstrom und größere Mengen von Wasser bei Luftzutritt die Bräunung nicht beschleunigen. — Weniger ausgeprägt waren die Farbunterschiede bei einem analogen Versuch mit 2-Benzylpyridin, doch konnte deutlich beobachtet werden, daß die Bräunung hauptsächlich an den Gefäßwänden und an der Oberfläche erfolgt.

Obigen Versuchen kommt nur orientierende Bedeutung zu, da Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff, die an den Gefäßwänden adsorbiert werden, und Gummiverbindungen eine große Rolle spielen können.

B. Exakte Versuche.

a) Bestrahlung von Pyridin in abgeschmolzenen Glasgefäßen.

Bestrahlt man Pyridin in einem gewöhnlichen Reagensglas in 5 cm Abstand von der Quarzlampe einige Stunden, so zeigt das Prä-

parat schwache gelbbraune Färbung und gibt positive Reaktionen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und sodaalkalischer Permanganatlösung. Daher wurde reinstes Pyridin (je 2—3 cm^3) in dünnwandigen abgeschmolzenen Glaskölbchen bestrahlt, u. zw. 1. bei völligem Ausschluß der Atmosphäre, 2. in sauerstofffreiem Wasserdampf, 3. in trockenem Sauerstoff.

Die Apparate zur Vorbereitung dieser Proben und für alle späteren ähnlichen Versuche bestanden nur aus zusammengeschmolzenen Glasteilen. Die Durchlässigkeit des verwendeten Thüringer Glases für das Licht der Quecksilberlampe reichte bei der Wandstärke der Kölbchen bis einschließlich zur Linie 265 $m\mu$, wie mit dem weiter unten erwähnten Quarzspektrographen festgestellt wurde. Damit stand eine Prüfung mit dem Eisenbogen und einem Gitterspektrographen in Übereinstimmung³⁴.

1. Pyridin wurde nach K. ZIEGLER und H. WOLLSCHITT³⁵ in einem Schlenkrohr im Stickstoffstrom mit Natriumpulver geschüttelt, die braune Lösung im Stickstoffstrom in ein Kölbchen dekantiert, in ein zweites Kölbchen im Hochvakuum destilliert und unter Kühlung mit flüssiger Luft abgeschmolzen.

2. Von zwei kommunizierenden Kugelrohren enthielt das eine Wasser, das andere Pyridin. Durch Schütteln und Evakuieren wurde die gelöste Luft entfernt und unter Kühlung mit flüssiger Luft das Rohr abgeschmolzen.

3. Zunächst wurde wie bei 1. verfahren, dann, vor dem Abschmelzen über Natronkalk, durch konzentrierte Schwefelsäure und ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr geleiteter Bombensauerstoff bis etwa zum Atmosphärendruck eingelassen.

Die drei Kölbchen wurden der Quarzlampe ausgesetzt (Abstand 5 cm). Nach drei Stunden zeigte nur das Pyridin unter Sauerstoff eine sehr schwache Gelbfärbung. Nach im ganzen 85stündiger Bestrahlung war die Flüssigkeit im Hochvakuum schwach gelblich, im Wasserdampf farblos, im Sauerstoff gelbbraun. *In sauerstofffreiem Wasserdampf erfolgt also keine Photopyridinbildung.*

b) Versuche mit 2-Benzylpyridin in abgeschmolzenen Gefäßen.

Reinstes 2-Benzylpyridin (je $\frac{1}{2}$ cm^3) wurde in Kugelrohren in ähnlicher Weise wie beim Pyridin vorbereitet: 1. im Hochvakuum, 2. in sauerstofffreiem Wasserdampf, 3. in trockenem Sauerstoff. Die drei Kugelrohre wurden gleichzeitig in zunächst 30 cm Abstand von der Quarzlampe bestrahlt. Die erste ganz schwache Gelbfärbung wurde nach etwa 15 Minuten bei 2. beobachtet. Nach etwa 30 Minuten

³⁴ Die Untersuchung des Glases mit dem Eisenbogen verdanken wir Herrn Professor E. HASCHEK (II. Physikal. Inst. d. Univ. Wien).

³⁵ K. ZIEGLER und H. WOLLSCHITT, Liebigs Ann. 479, 1930, S. 133.

zeigte sich bei 3. schwache Gelbfärbung, die allmählich zunahm und nach etwa sechs Stunden jene Färbung von 2. bei weitem übertraf, während bei 1. keinerlei Veränderung zu bemerken war. Hierauf wurde im Abstand von 3 *cm* (bei zirka 85°) noch etwa 90 Stunden bestrahlt. Bei Tageslichtbetrachtung konnte folgende Veränderung festgestellt werden: 1. war äußerst schwach gelblich, 2. hell gelbbraun, 3. dunkelbraun.

Die Kugelrohre wurden jetzt geöffnet und mit ammoniakalischer Silberlösung nach TOLLENS und mit Anilinhydrochlorid geprüft; auch wurden Filtrierpapiere mit alkoholischen Lösungen imprägniert und bestrahlt: 1. verhielt sich wie reines, unbestrahltes 2-Benzylpyridin, 2. gab mit Silberlösung eine sehr schwache, mit Anilinhydrochlorid keine Reaktion, 3. verhielt sich wie an der Luft bestrahltes 2-Benzylpyridin.

c) Messung der Sauerstoffabsorption.

Der Apparat bestand aus einem in schräger Stellung an ein Quecksilbermanometer angeschmolzenen Kugelrohr. Ein seitlicher Rohransatz nahe am Manometer, der an die Hochvakuumapparatur angeschmolzen war, wurde nach Einlassen von trockenem Sauerstoff bis zum Atmosphärendruck abgeschmolzen. Der Apparat enthielt 77 *mg* 2-Benzylpyridin und 25.5 *cm*³ Sauerstoff.

Zur Feststellung, ob durch bloße Erwärmung Sauerstoffabsorption eintritt, wurde der Apparat mit einem elektrischen Heizkörper unter Lichtabschluß 42 Stunden bei etwa 100° (maximal 115°) auf der Maschine geschüttelt. Es konnte keine Sauerstoffabsorption festgestellt werden (Kolbeninhalt schwach gelblich).

Bei Bestrahlung in 5 *cm* Abstand (Höchsttemperatur 85°) färbte sich der Kolbeninhalt bei gleichzeitiger Absorption von Sauerstoff braun. Nach etwa 200stündiger Bestrahlung war die Flüssigkeit sehr viskos und die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption hat beträchtlich abgenommen. Hierbei war die Druckdifferenz auf 258 *mm* (17°) angestiegen. Dies entspricht etwa 0.38 Millimol absorbierten Sauerstoffs auf 0.46 Millimol angewandtes 2-Benzylpyridin. Die Anwesenheit von Wasser ließ sich durch Dampfdruckmessungen zeigen. Der Apparat wurde unter Wasser getaucht und die Drucke bei verschiedenen Temperaturen (11—74°) abgelesen. Die beobachteten Druckdifferenzen stimmten bis etwa 33° mit den berechneten überein, waren aber bei höheren Temperaturen geringer.

IV. Photochemisches Verhalten des 2-Benzoylpyridins.

Mit einer Lösung von 2-Benzoylpyridin in Alkohol imprägniertes Filtrierpapier wird, unter der Quarzlampe direkt oder durch Fensterglas bestrahlt (Abstand 25 *cm*), innerhalb einiger Sekunden gelb,

dann grün und nach etwa einer Stunde dunkelolivgrün, welche Farbe durch weitere Bestrahlung kaum verändert wird. Die Wirkung des Sonnenlichtes ist ungefähr die gleiche. Nach Übergießen mit einer heißen salzsauren Lösung von Anilin oder β -Naphthylamin wird das Papier augenblicklich dunkelrot (etwas bläustichig). Die olivgrüne Farbe schlägt mit Zinnchlorürlösung oder schwefliger Säure nach Rotbraun um.

Das reine, an sich sehr schwach gelbliche 2-Benzoylpyridin wird bei Bestrahlung mit der Quarzlampe im Reagenrohr (Quarz oder Glas) erst gelb, dann braunviolett, dunkel braungrün und schließlich beinahe schwarz und viskos. Im Gegensatz zum Verhalten des vorbestrahlten 2-Benzylpyridins zeigt Filtrierpapier, gleichgültig ob mit reinem (vor Licht geschütztem) oder vorbestrahltem 2-Benzoylpyridin imprägniert, beim Bestrahlen dieselbe Färbung.

Um den *Einfluß des Sauerstoffes und Wasserdampfes* bei der photochemischen Veränderung des 2-Benzoylpyridins zu ermitteln, wurde in derselben Weise wie beim 2-Benzylpyridin vorgegangen. Bei gleichzeitiger Bestrahlung der Glaskölbchen im Hochvakuum, im sauerstofffreien Wasserdampf und im trockenen Sauerstoff vertiefte sich die ursprüngliche Farbe in allen drei Gefäßen nach wenigen Minuten. In dem angeschmolzenen Kölbchen mit Wasser zeigte sich bald in der Flüssigkeit eine gelblichgrüne Färbung. Später entstanden darin dunkelgrüne feine Nadeln. Nach 80stündiger Bestrahlung waren alle drei Proben dunkelbraun, am stärksten unter Sauerstoff.

Zur Feststellung, ob Sauerstoff thermisch absorbiert wird, wurde reinstes 2-Benzoylpyridin in einem an ein Quecksilbermanometer angeschmolzenen Kugelrohr (wie beim 2-Benzylpyridin) 20 Stunden bei 100° bis 150° unter Lichtabschluß geschüttelt. Es konnte keine Sauerstoffabsorption und keine Farbvertiefung beobachtet werden. Nach darauffolgender Bestrahlung (Abstand 5 cm, 80°, 62 Stunden) wurde eine Absorption von 0.194 Millimol Sauerstoff auf 0.47 Millimol angewandtes 2-Benzoylpyridin festgestellt. Im Zeitpunkt der Unterbrechung hat die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption kaum abgenommen.

Da sowohl 2-Benzylpyridin wie auch 2-Benzoylpyridin beim Bestrahlen Sauerstoff aufnehmen, wurden zur Prüfung einer eventuellen auffallenden Wirkung von gebundenem Sauerstoff Lösungen dieser Basen in 2%igem Kollodium auf Glasplatten gegossen und bestrahlt. Die Empfindlichkeit blieb etwa die gleiche wie bei den mit alkoholischen Lösungen imprägnierten Filtrierpapieren.

V. Reaktionsprodukte aus bestrahltem 2-Benzylpyridin.

Die Sauerstoffabsorption durch 2-Benzylpyridin und eine gewisse Ähnlichkeit der Färbungen von mit vorbestrahltem 2-Benzylpyridin einerseits und mit 2-Benzoylpyridin andererseits imprägnierten, bestrahlten Pa-

pieren legten die Vermutung nahe, daß bei Bestrahlung von 2-Benzylpyridin an der Luft 2-Benzoylpyridin entstehe. Um das zu prüfen und gleichzeitig über andere Reaktionsprodukte Aufschluß zu erlangen, wurde wie folgt verfahren.

26.5 g reines 2-Benzylpyridin wurden in einem schräggestellten, mit Glaskappe lose verschlossenen, etwa zur Hälfte gefüllten Kugelrohr in 8 cm Abstand mit der Quarzlampe ungefähr 200 Stunden bestrahlt. Der Kolbeninhalt ist dunkelbraun, etwas trüb geworden, und zeigte eine Gewichtszunahme von 0.132 g. Hierauf wurde die Lösung (aus demselben Kolben) im Hochvakuum möglichst vollständig abdestilliert (Badtemperatur 100—115°) und alles in einer Vorlage aufgegangen. Das Destillat war hell grünlichgelb und zeigte (auch eine 2 Monate im Dunkeln aufbewahrte Probe davon) deutliche Ag-Ausscheidung mit TOLLENS' Reagens, Farbvertiefung mit Anilinhydrochlorid und sofortige Entfärbung einer sodaalkalischen Kaliumpermanganatlösung. Verdünnte Lösungen dieses Destillats in Alkohol bzw. Chloroform, Benzol färbten sich im Licht intensiv grün bzw. rotbraun, gelb. Das Destillat wurde nun bei 10 mm im Stickstoffstrom in eine BRÜHLSCHHE Vorlage in 5 Fraktionen destilliert. Der größte Teil ging beim Kochpunkt des 2-Benzylpyridins fast farblos über, dann wurde das Destillat allmählich grüngelb und erst gegen Ende der Destillation war ein Ansteigen des Kochpunktes um etwa 16° zu beobachten. Dieser Umstand und die Ähnlichkeit der höchst siedenden Fraktionen beim Bestrahlen auf Filterpapier mit dem 2-Benzoylpyridin deuteten auf eine Anreicherung des 2-Benzoylpyridins. Das leichter flüchtige Destillat wurde, mit frischem 2-Benzylpyridin ergänzt, wieder bestrahlt und destilliert. In gleicher Weise wurden insgesamt vier Versuche ausgeführt.

Die vereinigten höher siedenden Anteile (5.5 g) destillierte man fraktioniert im Hochvakuum in vier Fraktionen: 1. 2.1 g, 2. 1.4 g, 3. 1.1 g, 4. 0.5 g, Rückstand 0.4 g. Die Farbe aller Fraktionen war gelblich bis bräunlich, ein wenig grünstichig.

Nachweis des 2-Benzoylpyridins.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten $n_D^{20.0}$ in einem ABBESCHEN Refraktometer ergab für die Fraktionen 1—4 die Werte 1.5788, 1.5790, 1.5924, 1.6046 für reines 2-Benzylpyridin 1.5767 und für reines 2-Benzoylpyridin 1.6073³⁶.

Zur Identifizierung des Ketons schien das Phenylhydrazon und Semikarbazon am besten geeignet. Aus Fraktion 3 konnten diese beiden Derivate gut kristallisiert erhalten werden. Das *Phenylhydrazon* schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 137—138° (korr.). Der Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (unter I, 2) gab ab-

³⁶ Die hier gefundenen Werte für reines 2-Benzylpyridin und 2-Benzoylpyridin sind niedriger als die mit dem PULFRICHSCHEM Refraktometer ermittelten (unter I, 1, 2). Diese Abweichungen beruhen, wie durch besondere sorgfältige Versuche festgestellt werden konnte, auf Wasseranziehung aus der Luft.

solut keine Depression; da es sich, streng genommen, um einen Zersetzungspunkt handelt, wurden alle drei Proben gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt.

3·345 mg Substanz gaben 9·706 mg CO₂, 1·798 mg H₂O.

Ber. für C₁₈H₁₄N₂: C 79·08, H 5·53%.

Gef.: C 79·13, H 6·01%.

Das *Semikarbazon* zeigte den Schmelzpunkt 183—184° (korr., schwache Gelbfärbung). Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (unter I, 2) lag bei genau der gleichen Temperatur. Bei nochmaligem gleichzeitigem Erhitzen nach Erstarren schmolzen alle drei Proben bei 175—178°.

3·425 mg Substanz gaben 8·219 mg CO₂, 1·621 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₂ON₂: C 64·97, H 5·04%.

Gef.: C 65·45, H 5·30%.

1, 2-Di- α -pyridyl-1, 2-diphenyläthan.

Der dunkelbraune halb feste Rückstand nach der Hochvakuumdestillation des bestrahlten 2-Benzylpyridins wurde auf Ton abgepreßt. Es ergaben sich hellbraune glitzernde Kristalle in sehr geringer Menge, die aus 50%igem Alkohol mehrmals umgelöst wurden. Farbloser, im Hochvakuum unzersetzt sublimierbarer Körper vom Schmelzpunkt 220—221° (korr.).

2·378 mg Substanz gaben 7·384 mg CO₂, 1·319 mg H₂O

2·900 mg „ „ 9·029 mg CO₂, 1·649 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₀N₂: C 85·67, H 6·00%.

Gef.: C 84·69, 84·91, H 6·21, 6·36%.

Die Werte stimmen leidlich mit den für das (bisher in der Literatur nicht verzeichnete) 1, 2-Di- α -pyridyl-1, 2-diphenyläthan, C₂₄H₂₀N₂, berechneten Zahlen. Eine Verunreinigung durch das (bis jetzt unbekannte) 2-Pyridylphenylpinakon, C₂₄H₂₀O₂N₂ (ber. C 78·22, H 5·47), erscheint wohl möglich.

Um festzustellen, ob 2-Pyridylphenylkarbinol bei der Photooxydation von 2-Benzylpyridin auftritt, versuchten wir, das erstere aus den in Betracht kommenden Fraktionen als Phenylurethan abzuscheiden. Es konnte jedoch mittels Phenylisozyanats in benzolischer Lösung kein Urethan erhalten werden.

VI. Photochemisches Verhalten von Papaverin und Papaveraldin.

Bestrahlt man Papaverin in benzolischer Lösung in Quarz- oder Glasgefäßen bei Luftzutritt im (Juli-) Sonnenlicht, so erfolgt nach etwa 10 Minuten Gelbfärbung. Sogar im diffusen Tageslicht werden Lösungen von Papaverin in Methanol, Benzol, Azeton gelblich. Auch festes, pulverisiertes Papaverin wird durch längere Bestrahlung in direktem Sonnenlicht oder auch unter Glas, rascher unter der Quarzlampe, braun. Papaveraldin erwies sich in Lösung als bedeutend lichtempfindlicher,

in fester Form etwas empfindlicher als Papaverin. Mit Papaverin- oder Papaveraldinlösungen (desgleichen mit vorbestrahlten Lösungen) imprägnierte Filtrierpapiere werden unter der Quarzlampe gelb. Grünfärbung konnte nie beobachtet werden. Das bestrahlte Papaverin- bzw. Papaveraldinpapier wird von heißen salzsauren Lösungen von Anilin oder β -Naphthylamin nicht oder kaum verändert bzw. gelb gefärbt (Farbe der Papaveraldinsalze).

In folgender Weise ist es gelungen, das *Papaveraldin* als Produkt der Photooxydation zu isolieren. 1.6 g reines Papaverin wurden in 100 cm³ thiophenfreiem Benzol³⁷ gelöst und in lose verschlossenem Quarzkolben dem Sonnenlicht drei Tage ausgesetzt (Höchsttemperatur 40°). Hernach resultierte eine dunkelbraune Lösung mit etwas Niederschlag. Nach Absaugen des Benzols im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand gepulvert, zweimal mit kaltem Äthylalkohol digeriert und abgesaugt. (Bekanntlich ist Papaverin in Alkohol viel leichter löslich als Papaveraldin.) Der braune Niederschlag, der im wesentlichen aus Papaveraldin bestand, wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es ergaben sich 0.13 g hellbraune Substanz vom Schmelzpunkt 204—205° und durch nochmaliges Umlösen 0.064 g analysenreines *Papaveraldin*, das in Schmelz- und Mischschmelzpunkt 210° (korr., unter Braunfärbung) mit durch Chromsäureoxydation erhaltenem Papaveraldin vollkommen übereinstimmte.

3.141 mg Substanz gaben 7.824 mg CO₂, 1.503 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₉O₅N: C 67.96, H 5.42%.

Gef.: C 67.93, H 5.36%.

Zur weiteren Identifizierung wurde das *Hydrochlorid* hergestellt. Der Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat lag (bei gleichzeitigem Erhitzen der drei Proben) bei 208° (korr.) unter Schäumen und Dunkelfärbung. W. H. PERKIN³⁸ gibt den Schmelzpunkt des Papaveraldinhydrochlorids mit 209° an.

Der *Einfluß der Atmosphäre* auf das photochemische Verhalten der beiden Alkaloide wurde in benzolischer Lösung untersucht: 1. bei Ausschluß der Atmosphäre, 2. bei Gegenwart von sauerstofffreiem Wasser, 3. bei Gegenwart von trockenem Sauerstoff.

1. Thiophenfreies Benzol wurde mit Natrium und Benzophenon³⁹ in

³⁷ Benzol erleidet im Licht keine Veränderung. Vgl. hiezu H. SUDA, Monatsh. Chem. 33, 1912, S. 1277; G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 417; K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Grundlagen der Photochemie, Dresden und Leipzig, 1933, S. 169.

³⁸ W. H. PERKIN und Mitarbeiter, Journ. Chem. Soc. London 125, 1924, S. 2184.

³⁹ K. ZIEGLER und Mitarbeiter, Liebigs Ann. 473, 1929, S. 30.

ähnlicher Versuchsanordnung geschüttelt, wie oben beim Pyridin beschrieben, bis Blaufärbung eintrat (Benzophenonnatrium). Hierauf wurde das Rohr im Stickstoffstrom an die Vakuumapparatur angeschmolzen, gekühlt, evakuiert, ein Teil des Benzols (5 cm^3) in das mit Papaverin (0.08 g) beschickte Kugelrohr hineindestilliert und nach Kühlen auf -85° abgeschmolzen.

2. Ein Kugelrohr mit einer Benzollösung von Papaverin bei Gegenwart von sauerstofffreiem Wasserdampf wurde ähnlich wie beim Pyridin vorbereitet (Konzentration wie unter 1.).

Die Lösungen von 1. und 2. bleiben nach 40 Stunden Quarzlampenbestrahlung (Abstand 12 cm , Maximaltemperatur 60°) vollkommen farblos. Beide Benzollösungen hinterließen nach freiwilligem Verdunsten in der Dunkelkammer farblose Rückstände, die getrocknet bei gleichzeitiger Bestimmung mit dem ursprünglichen Papaverin genau denselben Schmelzpunkt ergaben. Da nicht umkristallisiert wurde, ist durch Licht keine Veränderung entstanden.

3. 0.04 g Papaverin in 4 g Benzol (gereinigt mit Benzophenonnatrium) wurden im Sauerstoffabsorptionsapparat (vgl. oben, Inhalt etwa 38 cm^3) 48 Stunden unter gelegentlichem Schütteln auf $100\text{--}115^\circ$ bei Lichtabschluß erwärmt (der Druck erreichte etwa $3\frac{1}{2}$ Atmosphären, daher Abschluß des Quecksilbermanometers gegen die Außenluft durch Glashahn). Der Druck sank insgesamt von 819 auf 643 mm bei 21° . Somit hat thermische Absorption stattgefunden, die Lösung ist hellbraun geworden.

Durch folgende Versuche konnte jedoch gezeigt werden, daß es sich bei der Photooxydation des Papaverins nicht um eine thermische Reaktion handelt. Eine Lösung von 0.16 g Papaverin in 10 cm^3 Benzol wurde bei Lichtabschluß unter gelegentlichem Schütteln bei Luftzutritt je 48 Stunden erwärmt, u. zw. auf $60\text{--}70^\circ$, $40\text{--}50^\circ$ und schließlich auf $30\text{--}40^\circ$. Die tieferen Temperaturen wurden angewendet, um einer Verdünnung des Luftsaauerstoffs durch Benzoldampf Rechnung zu tragen. Der getrocknete Rückstand aus der erhaltenen farblosen Lösung zeigte (ohne Umkristallisation) bei gleichzeitiger Bestimmung mit dem ursprünglichen Papaverin den unveränderten Schmelzpunkt $146\text{--}147^\circ$.

Ähnliche Versuche mit Papaveraldin führten zu durchaus verschiedenen Ergebnissen. Die Benzollösungen bei Abschluß der Atmosphäre und bei Gegenwart von sauerstofffreiem Wasser werden schon nach kurzer Quarzlampenbestrahlung hellgelb, dann braun, nach 40 Stunden noch dunkler und enthalten beträchtliche Niederschläge, die sich bei 65° (Wasserbad) nicht lösen. Eine fast farblose Lösung von 0.02 g Papaveraldin in 4 g Benzol (gereinigt mit Benzophenonnatrium) zeigte im trockenen Sauerstoff bei angeschmolzenem Manometer nach 48stündiger Erwärmung auf $100\text{--}115^\circ$ bei Lichtabschluß gar keine Absorption und keine Farbvertiefung. Die Bestrahlung erfolgte gleichzeitig mit einem Blindversuch (reinstes Benzol in Sauerstoff in gleichartigem Apparat) in 6 cm Abstand von der Quarzlampe bei einer Höchsttemperatur von 80° . Die Papaveraldinlösung wurde sehr bald gelb und dann braun. Der Druck nahm nach 100stündiger Bestrahlung von 805 auf 723 mm bei 21° ab. Die Blindprobe zeigte absolut keine Veränderung.

VII. Einfluß des Lichtes verschiedener Wellenlängen auf Benzylpyridine, Benzoylpyridine und einige Derivate.

Durch die folgende Untersuchung wurde die Abhängigkeit der photochemischen Veränderung (soweit sie sich durch Farbbildung kundgibt) von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes festgestellt. Streifen von gehärtetem Filtrierpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 575) wurden mit methylalkoholischen Lösungen der zu prüfenden Körper getränkt. Die Konzentrationen waren im allgemeinen zirka 0.005 Millimol pro Quadratcentimeter, beim Papaverin aber (wegen zu geringer Löslichkeit in Methanol) und beim Papaveraldin (in Chloroform) etwa nur halb so hoch. Wegen der bedeutenden Flüchtigkeit des Pyridins wurde starkes Filtrierpapier (Nr. 598) mit der unverdünnten Base getränkt. Die Streifen wurden, nach freiwilligem Trocknen, über eine Glasplatte gespannt, in die Kassette des Spektrographen eingesetzt (Quarzspektrograph von C. LEISS, Lichtstärke 1:5, dessen Spalt mit der Quecksilberlampe in 5 cm Abstand direkt beleuchtet wurde). In nachstehender Tabelle sind die Beobachtungen zusammengestellt:

Einwirkung des spektral zerlegten Lichtes der Hg-Lampe auf Pyridinderivate.

Intensitätsskala der abgebildeten Spektrallinien: 1 kaum sichtbar, 2 sehr schwach, 3 schwach, 4 stark, 5 sehr stark.

Verbindung	Farbe der Linien	Stärke	Wellenlängen in $m\mu$																				
			405	365	334	313	302	297	289	280	275	270	265	254	248	240	238	< 238					
Pyridin	gelbbraun	5															1	4	4	2	2	2	1
2-Benzylpyridin, reinst	gelbbraun, graugrün*	15		3		3	3	3	1	3	2	2	4	4	3	2	2						1
4-Benzylpyridin	gelbbraun, graugrün*	14		1		1	1	1		1	1	1	2	2	1	1	1						
2-Pyridylphenylkarbinol	gelb, graugrün*	8		3		3	3	3	1	3	2	2	4	4	3	1	1	1					1
2-Benzoylpyridin†	olivgrün	2	1	5	2	5	5	4	2	3	2	2	3	3	3	2	2	2					2
3-Benzoylpyridin†	gelbbraun	8		2	1	2	2	2		1			1	1	1	1	1						
4-Benzoylpyridin	gelbbraun	16		3	1	3	2	1		1			1	1	1	1	1						
2-Chinolyphenylketon	violett-grau	16		3	2	3	3	3	1	2	1	1	2	2	1	1	1	1					1
Papaverin	gelbbraun	21		3	1	3	3	2	1	1			1	1									
Papaveraldin†	gelbbraun	15	3	4	1	3	3	2		1			1	1	1	1	1	1					1

* Die Linien > 275 sind graugrün, die Linien $< 275 m\mu$ gelbbraun bzw. gelb; der Übergang ist unscharf (Mischfarbe); die graugrünen Linien, die offenbar der Bildung der Ketonbasen zuzuschreiben sind, erscheinen mehrere Stunden später als die gelbbraunen.

† An sich schwach gelblich.

Es wurden noch folgende Körper auf imprägnierten Filtrierpapieren mit der Quarzlampe geprüft: Ein innerhalb enger Grenzen siedendes Gemisch von Dibenzylpyridinen, 2-(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin, 2-(*o*,*p*-Dinitrobenzyl)-pyridin und 2-Benzoylimidazol⁴⁰. Die vier Substanzen zeigten eine viel geringere Lichtempfindlichkeit als 2-Benzylpyridin; von einer Untersuchung im spektral zerlegten Licht wurde daher abgesehen.

Zusammenfassung.

1. Die Darstellung des 2-Benzylpyridins und 4-Benzylpyridins wird verbessert.

2. Die spezifischen Molrefraktionen des 2- und 4-Benzylpyridins und des 2-Benzoylpyridins werden erstmalig ermittelt und ein Vergleich mit anderen Pyridinderivaten gezogen.

3. Es wird festgestellt, daß beim Bestrahlen von 2-Benzylpyridin an der Luft neben einem flüchtigen Körper von Aldehydcharakter (und einem Harz) 2-Benzoylpyridin (als Hauptprodukt) und höchstwahrscheinlich 1, 2-Di- α -pyridyl-1, 2-diphenyläthan (in geringer Menge) gebildet werden.

4. Aus dem Papaverin entsteht durch Photooxydation das Papaveraldin.

5. Das Verhalten von Pyridin, 2-Benzylpyridin, 2-Benzoylpyridin, Papaverin und Papaveraldin (die beiden letzteren in Benzollösung) bei Bestrahlung mit der Quarzlampe in Glasgefäßen wird untersucht:

- a) bei strengem Ausschluß der Atmosphäre,
- b) bei Anwesenheit von sauerstofffreiem Wasserdampf,
- c) bei Anwesenheit von trockenem Sauerstoff (mit Messung der Sauerstoffabsorption).

6. Bei einer Reihe von Benzylpyridinderivaten wird die Empfindlichkeit im spektral zerlegten Licht geprüft.

Es sei auch an dieser Stelle Herrn Professor E. ABEL (Technische Hochschule in Wien) und Herrn Professor O. KRUMPEL (Graphische Lehr- und Versuchsanstalt in Wien) für entlehene Apparate bestens gedankt.

Ferner gebührt der *Quarzlampen-Gesellschaft* in Linz (Stammhaus *Hanau*) Dank und Anerkennung für die durch Vermittlung des Herrn Direktor K. HERZ erfolgte leihweise Überlassung eines fabriksneuen Quarzbrenners mit Reflektor und Stativ für die vorliegende Arbeit.

⁴⁰ Eine Probe von sehr reinem 2-Benzoylimidazol wurde uns von Herrn Professor A. SONN, Königsberg, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.