

Einfluß des Sonnenlichts auf die Synthese von Alkaloidbasen durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf die Aldehyde.¹⁾

IV. Mitteilung.

Von
G. Inghilleri.

(Der Redaktion zugegangen am 26. Juni 1912.)

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Butyraldehyd in alkoholischer Lösung während der Monate Juli und August bei einer Mitteltemperatur von 25–30°, und zuletzt eintägige Erhitzung des Gemenges auf 100° gewann U. Schiff²⁾ im Jahre 1871 eine gelbe Flüssigkeit, woraus er verschiedene Produkte darstellte, unter anderen Dibutyraldin $C_8H_{17}NO$, und aus diesem, das er mit feinem Sand vermischt trocken destillierte, gewann er dann neben Wasser und Ammoniak eine Base in Form öligler, nach Coniin stark riechender Tropfen, aus welcher er ein Chlorplatinat von derselben Zusammensetzung wie dasjenige dieses Alkaloids darstellte. Eine Reihe von Versuchen ließ diese Base als ein Isomeres des Coniins erscheinen, und sie wurde infolgedessen Paraconiin genannt.

Später gewannen Barbaglia und Gucci³⁾ aus einem Gemisch von gleichen Volumina Isobutyraldehyd und mit Ammoniak gesättigtem Alkohol eine flüchtige Base von betäubendem Geruch, welcher an den des Coniins erinnerte, und fanden, daß es zum Gelingen der Reaktion Hauptbedingung war, die Mischung nicht zu erhitzen, sondern

¹⁾ Die dieser Arbeit vorausgehende Mitteilung wurde im Jahre 1911 in den *Atti delle R. Acc. Fisiocr.*, Bd. 220, S. 771–773 veröffentlicht.

²⁾ *Gazz. chim. ital.*, Bd. I, S. 46; *Ber.*, Bd. 5, S. 42 (1872); *Liebigs Ann. d. Chem.*, Bd. 152, S. 352 (1872).

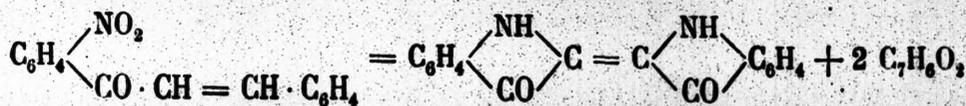
³⁾ Extrakt aus dem Verbalprozeß der *Scienze Nat. (Pisa)*, Bd. 13, S. 47.

in geschlossenen Röhren bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens drei Monate sich selbst zu überlassen.

Weder der erstgenannte, noch die zwei letzteren sprechen jedoch von der Wirkung des Lichts, und erst Paternò¹⁾ kündigte im Jahre 1909 die Photosynthese eines Alkaloids durch Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf das Acetophenon an.

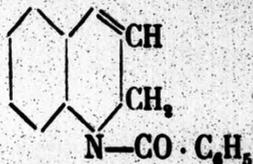
Bisher hat meines Wissens niemand außer den genannten Autoren, von anorganischen Stickstoff enthaltenden Verbindungen ausgehend, organische Stickstoffverbindungen durch Einwirkung des Lichts dargestellt.

Man darf aber nicht vergessen, daß schon seit 1895 Engler und Durant²⁾ die Verwandlungen der Nitroverbindungen durch Einwirkung des Lichts nachgewiesen hatten und zur Synthese des Indigos aus Benzyliden-o-Nitroacetophenon durch intramolekulare Oxydation gelangten.



Später studierten Ciamician und Silber³⁾ den Einfluß des Lichts auf Mischungen von Alkohol und Nitrobenzol, Nitrotoluole und Nitroaniline und dann auf andere Nitroderivate, unter ihnen in Benzol aufgelösten Nitrobenzaldehyd und Nitropiperonal und bemerkten, daß der Nitrobenzaldehyd in Nitrosobenzoessäure überging, und daß aus den Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Chinaldine entstanden.

Benrath⁴⁾ fand, daß der Benzaldehyd, immer unter Einwirkung der Sonnenstrahlen, mit Chinolin nach dem Schema



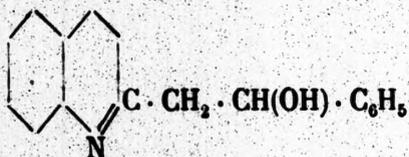
und mit Chinaldin nach dem anderen Schema

¹⁾ Gazz. chim. it., Bd. 39(b), S. 213 (1909); id., Bd. 42(a), S. 71 (1912).

²⁾ Ber., Bd. 28, S. 2497 (1895).

³⁾ Gazz. chim. ital., (a) Bd. 33, S. 355 (1903); id., (b) Bd. 36, S. 201 (1906).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem., Bd. 73, S. 383 (1906).



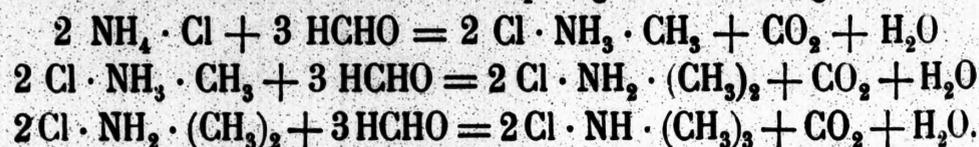
reagiert.

Ich begann die Reihe meiner Versuche mit Formaldehyd, welcher, wie bekannt, ein sehr verschiedenes Verhalten im Vergleich zu den anderen aufweist, und auch weil er nach meiner Anschauung die Basis aller Umwandlungen und der Bildung der organischen Substanzen in den Pflanzen ist.

In drei durch Eis und Salz kalt erhaltenen Glasröhren wurden je 150 g Formaldehyd, 75 g wässrigen konzentrierten Ammoniaks und 75 g Methylalkohol allmählich, um eine Erhitzung der Gemische zu vermeiden, eingeführt, dann wurden diese Röhren zugeschmolzen und im Freien der direkten Sonnenbelichtung ausgesetzt. Diese Gemische wurden mit der Zeit gelblich. Nach sieben Monaten wurden die Röhren geöffnet: es bestand kein Druck, der Ammoniakgeruch war verschwunden, derjenige des Aldehyds war aber deutlich zu spüren.

Nach Vereinigung der gesamten Flüssigkeit der drei Röhren übersättigte man sie mit Chlorwasserstoffsäure, um die kondensierende Wirkung des eventuell noch freien Ammoniaks während der Ausdunstung zu verhindern und gleichzeitig einen Teil davon im Zustand von Chlorid abzuscheiden. Darauf wurden der Alkohol und der unzersetzte Aldehyd durch Destillation entfernt. Der Rückstand der Destillation war eine gelbe sirupartige Flüssigkeit.

Dieser saure Rückstand wurde mit Ätzkali alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade bei 60—70° konzentriert. Es entwickelte sich ein starker Geruch nach Trimethylamin vielleicht mit niederen Aminen zusammen, nach der von Plöchl¹⁾ studierten Reaktion, nämlich infolge Einwirkung des Formaldehyds auf das Ammoniumchlorid, das durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die ursprüngliche Mischung entsteht:



¹⁾ Ber., Bd. 21, S. 2117 (1893).

Nach Abstumpfung des überschüssigen Natriumhydrats mittels eines Kohlensäurestroms wurde das Carbonat abgenutzt und sodann mit Alkohol gewaschen.

Das Filtrat mit dem Waschkohol des Natriumcarbonats zusammen konzentrierte man auf dem Wasserbade zwischen 60—70° und säuerte den sirupartigen gelblichen Rückstand, der weder nach Aminen, noch nach Ammoniak mehr roch, sondern einen betäubenden Geruch besaß, mit Weinsäure an und schüttelte ihn mehrmals mit Äther, bis letzterer entfärbt wurde. Auf diese Weise entfernt man die fremden Substanzen, welche die Flüssigkeit, worin man die Gegenwart des Alkaloids vermutet, verunreinigen könnten (Portion (a)).

Die saure, wässerige, in Äther unlösliche Lösung wurde zur Verdunstung des Äthers hingestellt und sodann wie vorher mit überschüssigem Natriumhydrat versetzt. Darauf wurde sie ebenfalls wiederholt mit Äther geschüttelt. Die ätherische Schicht wurde in eine Krystallisierschale gebracht und an der Luft verdunsten gelassen. Nach einer gewissen Zeit schieden sich kleine Krystalle aus. Gleichzeitig wurden alle Rückstände der früheren Auszüge, die, wie wir sehen werden, auch die Reaktionen der Alkaloide geben, gesammelt.

a) Analyse der Krystalle.

Die in alkalischer Lösung durch Äther extrahierten Krystalle wurden gesammelt und aus Alkohol durch langsames Verdunsten an der Luft umkrystallisiert.

Ihre Mutterlaugen, auf dem Wasserbade konzentriert, schieden beim Erkalten einen neuen festen Anteil in kleiner Menge aus.

Ihre Lösung in Alkohol sowie in Wasser gab alkalische Reaktion, betäubenden Geruch und verursachte bei längerem Einatmen Schwindel und Kopfschmerzen. Auf einem Platinblech erhitzt riecht sie nach Knoblauch und brennt mit etwas rußender Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen. Beim Kochen mit Ätzkali spürt man einen Geruch wie nach Aminen und ein darauf gehaltenes, mit Chlorwasserstoffsäure benetztes Glas-

stäbchen raucht. Die Krystalle zersetzen sich, ohne zu schmelzen (die Zersetzung beginnt bei 185°) und nehmen an der Luft Feuchtigkeit auf.

Mit Schwefelsäure und Kaliumchromat behandelt gab die Lösung dieser Krystalle eine grüne Färbung. Mit den verschiedenen Reagenzien der Alkaloide zeigen sie folgendes Verhalten:

a) mit dem Reagens von Selmi Niederschlag von metallischem Jod;

b) mit dem Reagens von Bouchardat rotbraunen Niederschlag;

c) mit dem Esbachschen Reagens gelben Niederschlag, der nach einer bestimmten Zeit kleine nadelförmige Krystalle bildet;

d) mit dem Reagens von Dragendorff orangeroten Niederschlag, der nach einem Tag prismatische hellgelbe Krystalle ausschied;

e) mit dem Nesslerischen Reagens grauen Niederschlag, der nach einem Tag weiße nadelförmige Krystalle ausscheidet;

f) mit Gerbsäure grauweißen Niederschlag;

g) mit Phosphomolybdänsäure keinen Niederschlag;

h) mit dem Reagens von Mayer gellgelben Niederschlag;

i) mit Goldchlorid rotgelben Niederschlag und nach einer gewissen Zeit metallischen Goldniederschlag;

k) mit Platinchlorwasserstoffsäure hellgelben Niederschlag.

Aus diesen allgemeinen Reaktionen kann man schon a priori ableiten, daß es sich um ein eigentliches Alkaloid handelt.

Ein Kubikzentimeter einer 1%igen Lösung einem Frosche in den Rücken eingespritzt verursacht eine erhöhte Reizbarkeit der Haut und im Lauf der Zeit Paralyse der unteren Glieder. Eine stärkere Dosis wirkt tödlich und die Vergiftung ist von tetanischen Erscheinungen begleitet.

Die analytischen Ergebnisse sind folgende:

a) 0,2360 g Substanz haben 0,5009 g CO_2 und 0,1377 g H_2O geliefert;

b) 0,3518 g Substanz haben 68,8 ccm Stickstoff ($t = 11^{\circ}$, $P = 732$ mm) entwickelt.

Daraus hat man

	berechnet für:	gefunden:
	$C_6H_8N_2O$	—
C %	58,06	57,88
H »	6,45	6,48
N »	22,58	22,64

Infolge der geringen mir zu Gebote stehenden Substanzmenge war es nicht möglich, das Molekulargewicht mit der kryoskopischen Methode zu bestimmen. Auch das Chlorplatinat wurde durch Zusatz einer ziemlich konzentrierten Platinchlorwasserstofflösung zur alkoholischen Lösung des Alkaloids dargestellt. Man gewann so nach einer gewissen Zeit eine mikrokrySTALLINISCHE Substanz, die gegen 220° schwarz zu werden begann und sich zersetzte; 0,1195 g Substanz hinterließen 0,035 g Pt als Rückstand, 0,1673 g Substanz hinterließen 0,0491 g als Rückstand.

Berechnet:	Gefunden:	
$(C_6H_8N_2O)_2H_2PtCl_6$	I	II
Pt % 29,65	29,28	29,34

Wie man sieht, entspricht auch das Chlorplatinat ungefähr der für das besprochene Alkaloid von mir angenommenen Formel.

Mit Silbernitrat behandelt bildet die Lösung dieses Alkaloids einen weißen, käsigen, beim Sieden löslichen Niederschlag. Aus der Lösung scheidet sich reduziertes Silber, zuweilen als Spiegel ab.

Die Bildung dieser Base läßt sich nach meiner Ansicht als Resultat der Reaktion von 6 Formaldehydmolekülen, unter Austritt von 5 Mol. H_2O und Eintritt von 2 Mol. Ammoniak deuten. Also



Diese Deutung wird auch durch andere Produkte, die ich später beschreiben werde, bestätigt, deren Chlorplatinate mich zu der Ansicht geführt haben, daß es sich um eine Kondensation von n-Molekülen Formaldehyd unter Austritt von n—1 Molekülen Wasser und Eintritt von 1—2—3 oder mehr Molekülen Ammoniak handelt.

Dieses Verhalten des Formaldehyds gegen alkoholische Ammoniaklösungen entspricht genau den schon im Jahre 1871

von U. Schiff¹⁾ erhaltenen Ergebnissen. Es sei jetzt auch erwähnt, daß ich gleichzeitig mit diesen intermediären Basen auch kleine Mengen Hexamethylentetramin erhielt.

b) Analyse der ätherischen Rückstände.

Diese Rückstände, die zur Entfernung des Äthers sich selbst überlassen wurden, geben die Reaktion der Alkaloide. Um ihren Inhalt zu untersuchen, verfährt man wie oben. Zu diesem Zweck wird die ganze Flüssigkeit mit neuer Weinsäure angesäuert und ebenfalls auf dem Wasserbad konzentriert, dann mit Natriumhydrat behandelt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt.

In den Äther geht eine harzige Substanz über, die ihn gelb färbt; doch tritt diese Substanz in kleinen Mengen auf, was mich folgern läßt, daß die in diesem Teil enthaltene Base in Äther unlöslich ist.

Wie im ersten Fall fälle ich das überschüssige Natriumhydrat mit reinem CO₂, filtriere, wasche den gewonnenen Carbonatniederschlag gründlich aus und beginne in der filtrierten Flüssigkeit die fraktionierte Fällung mit Platinchlorwasserstoff.

Wie gesagt, hat diese Flüssigkeit betäubenden Geruch, gelbe Farbe, gibt alle Alkaloidreaktionen, nur mit Goldchlorid bildet sie anstatt eines haltbaren Niederschlags wie im früheren Fall zuerst diesen Niederschlag, der nach einer bestimmten Zeit vielleicht infolge eines Reduktionsprozesses reduziertes Gold bildet, und die Flüssigkeit nimmt die charakteristische violette Farbe der kolloiden Suspensionen dieses Metalls an.

Bei der fraktionierten Fällung mit Platinchlorwasserstoff gewann ich zuerst einen hellgelben Niederschlag. Getrocknet ist dieser amorphe Niederschlag in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, nur in Essigsäure zum Teil löslich.

Aus dieser Essigsäurelösung scheiden sich beim Erkalten hellgelbe kleine Krystalle aus, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen und 47,35% Pt enthalten, wie aus folgenden analytischen Ergebnissen zu folgern ist: 0,1888 g veraschter Substanz gaben 0,0894 g Platin.

¹ Gazz. chim. A I. S. 48.

Der Versuch, die Mutterlaugen dieser Krystalle auf dem Wasserbad zu konzentrieren, führte statt dem zu einer raschen Reduktion von metallischem Platin, das sich an den Wänden des Gefäßes absetzte.

Der in Essigsäure unlösliche Teil des Niederschlags ist von stärkerer gelber Farbe als der vorige, amorph, schmilzt bei 188° und gibt bei Analyse folgende Resultate:

0,1788 g. Substanz geben 0,0466 g Platinrückstand, was 26,06% entspricht.

Bei den anderen Fällungen erhalte ich 25,51% Pt enthaltende Chlorplatinate.

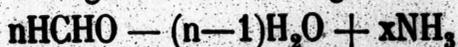
0,18824 g Substanz geben 0,048 g Pt-Rückstand, nämlich 25,51% Pt.

Aus diesen analytischen Ergebnissen entnimmt man, daß in diesem in Äther unlöslichen Teil mannigfache Basen von verschiedener Zusammensetzung enthalten sein müssen, die vielleicht die intermediären Bildungsstadien, um zu der von mir dargestellten und beschriebenen Base zu gelangen, vorstellen.

Zusammenfassend: Aus dem flüssigen Teil erhält man 3 Chlorplatinate mit folgenden Prozentsätzen:

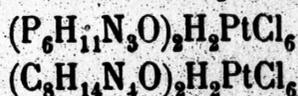
I. Pt %	47,35
II. Pt %	26,06
III. Pt %	25,51

was vermuten lassen würde, daß das Ammoniak in alkoholischer Lösung bei Belichtung auf Formaldehyd derartig einwirke, daß eine Reihe Verbindungen von der allgemeinen Formel



entsteht. Zur Bestätigung meiner Vermutung seien einige Stickstoffbestimmungen des II. und III. Chlorplatinats mitgeteilt. Für das zweite hat man: 0,1256 g haben 14,5 ccm Stickstoff ($P = 732$, $t = 12$) nämlich 0,0167 g (13,29%) entwickelt; für das dritte: 0,154 g Substanz haben 19,5 ccm Stickstoff ($P = 132$, $t = 12$) entwickelt, was 0,0225 (14,61%) entspricht.

Betrachtet man nun die Prozentsätze sowohl an Stickstoff als an Platin der zwei Chlorplatinate von der Formel



ergibt sich, daß das erstere

Pt % 28,18

N % 12,13

und das zweite

Pt % 25,19

N % 14,47

enthält, während wir mit den von mir analysierten Chlorplatinaten beim ersten Pt % = 26,06

N % = 13,29

beim zweiten

Pt % = 25,51

N % = 14,61 finden.

Die Resultate des zweiten Produktes sind genauer, doch gibt auch das Erste eine fast gänzliche Übereinstimmung der Prozentsätze, wenn man annimmt, daß es 2 Mol. H₂O enthält. Dies vorausgesetzt, kann man das erste als



und das zweite als $8\text{HCHO} - 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$ betrachten.¹⁾

Dies sind die ersten in diesem Forschungsgebiet erhaltenen Ergebnisse, die nicht vollständig sind, aber mit dem übereinstimmen, was U. Schiff fand, indem er alkoholisches Ammoniak mit Butyraldehyd aufeinander in der Wärme reagieren ließ.

Ich habe hierüber andere Versuche mit größerer Substanzmenge und anderen Aldehyden angestellt, und da ich nun auch eine Heräussche Quecksilberlampe besitze, werde ich diese Untersuchungen und diejenigen meiner zwei ersten Mitteilungen mit diesem Mittel wiederholen.

¹⁾ Ein Kontrollrohr, welches im Finstern gehalten wurde, gab die Alkaloidreaktion nicht.