

603. Ad. Hesekei: Ueber β -Picolin und die Synthese einiger Homologen des Pyridins.

(Aus dem Kieler Universitätslaboratorium.)

(Eingegangen am 17. November.)

Von denselben Gesichtspunkten ausgehend wie Skraup¹⁾, dem es gelungen war, durch Behandeln eines Gemisches von Anilin, Glycerin und Nitrobenzol mit conc. Schwefelsäure in technisch verwerthbarer Weise das Chinolin darzustellen, versuchte E. Zaroni²⁾ durch Einwirkung des wasserentziehenden Phosphorsäureanhydrids auf eine Mischung von Glycerin und Acetamid zum Pyridin zu gelangen. Bei der Ausführung des Versuches erhielt er aber nicht Pyridin, wie er nach der Gleichung



erwartet hatte, sondern vielmehr Picolin in folgender Weise:



Zaroni erkannte aus dem mit dieser Base unternommenen Oxydationsversuch, dass ihm die β -Verbindung vorlag, sprach aber gleichzeitig die Vermuthung aus, dass die Bildung derselben derjenigen des Baeyer'schen³⁾ Picolins aus Acroleinammoniak analog verlaufe und die Basen möglicherweise identisch seien. — H. Weidel⁴⁾ ist gelegentlich seiner Arbeit über die aus dem Thieröl isolirten α - und β -Picoline zu der Ansicht gekommen, dass das Picolin Baeyer's die γ -Verbindung repräsentire, weil die von Groth an den Krystallen des Platinsalzes dieser Base bei der Messung erhaltenen Zahlen nicht mit den von Ditscheiner an der nämlichen Verbindung seiner Picoline gefundenen übereinstimmen. —

Um in dieser Angelegenheit nun die Wahrheit erkennen zu können, stellte ich zur näheren Untersuchung des noch so gut wie unbeschriebenen β -Picolins nach der Zaroni'schen Vorschrift diese Base in grösserer Menge dar und will ich heute über die gewonnenen Resultate — die ich bereits früher⁵⁾ angekündigt habe — berichten.

10 g Acetamid wurden mit 32 g Glycerin übergossen und nach und nach 25—27 g Phosphorsäureanhydrid hinzugebracht; alsdann wurde diese Mischung etwa 24 Stunden auf dem Sandbade digerirt, darauf mit Wasser und Alkali versetzt, überdestillirt und in der Vor-

¹⁾ Monatshefte 1, 317.

²⁾ Annali di chimica 74, 13.

³⁾ A. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

⁴⁾ H. Weidel, diese Berichte XII, 1989.

⁵⁾ Hesekei, diese Berichte XVIII, 911.

lage nach Zusatz von festem Kali ein klares, auf dem Wasser schwimmendes Oel von dem charakteristischen Picolingeruch erhalten, das gut getrocknet bei der fractionirten Destillation bei $141\frac{1}{2}$ bis $143\frac{1}{2}$ pCt. (uncorr.) sott.

Zanoni hat als Siedepunkt $144-146^{\circ}$ angegeben, Weidel als solchen für das aus dem Knochentheer gewonnene Picolin 140.1° gefunden, während die Baeyer'sche Verbindung zwischen 132 und 150° übergang.

Die Elementaranalyse, bei I mit 0.1724 g, bei II mit 0.1576 g ausgeführt, ergab für

	Gefunden		Ber. für C_6H_7N
	I.	II.	
C	77.30	—	77.42 pCt.
H	7.75	—	7.53 »
N	—	15.23	15.05 »

Das optische Verhalten des β -Picolins wurde im Laurentschen Halbschattenapparat untersucht und gefunden, dass eine Schicht von 100 mm Durchmesser die Ebene des polarisirten Lichtes um $15' 30''$ nach links dreht.

Diese Thatsache ist insofern von besonderem Interesse, als hier nach den bisher üblichen Anschauungen eine Ausnahme von der sogenannten Hoff'schen Hypothese vorzuliegen scheint; dieselbe spricht nur Verbindungen mit unsymmetrischen Kohlenstoffen die optische Activität zu: im Picolin, das man sich nach der Körner'schen Formel constituirte denkt, ist aber kein solches enthalten. Skraup's Ansicht, dass die bereits von Weidel angegebene Drehung [bei 200 mm Rohrlänge: 1°] wahrscheinlich nur von geringen optisch activen Verunreinigungen des Thieröl- β -Picolins herrührt, ist kaum länger zu theilen, nachdem auch die auf synthetischem Wege dargestellte Verbindung thatsächlich eine solche — wenn auch nur ganz geringe — gezeigt hat.

Das specifische Gewicht, das man zur Berechnung des specifischen Drehungsvermögens kennen muss, ist von Zanoni, bezogen auf Wasser

$$\begin{aligned} \text{von } 4^{\circ} \text{ bei } 0^{\circ} &= 0.97712, \\ \text{bei } 30^{\circ} &= 0.94965 \text{ gefunden.} \end{aligned}$$

Das Quecksilbersalz $(C_6H_7N \cdot HCl)_2HgCl_2$ entsteht in saurer Lösung als in feinen weissen Nadeln fallender Niederschlag, der sich aus warmer Lösung zu schönen Säulen umkrystallisiren lässt und bei 143° schmilzt.

Die Doppelverbindung von β -Picolin mit Quecksilberchlorid $(C_6H_7N)_2HgCl_2$ wurde dargestellt durch Versetzen der trocknen Base mit Quecksilberchlorid und bildet einen dicken, weissen, anscheinend amorphen Niederschlag.

Das Goldsalz ($C_6H_7N \cdot HCl$) $AuCl_3$ bildet in schwach saurer Lösung einen voluminösen, gelben Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist. Der leichten Zersetzbarkeit halber mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet, schmilzt es bei $182-184^{\circ}$. — Bei der Analyse wurden mit 0.2013 resp. 0.2763 g:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_7N AuCl_3$
	I.	II.	
C	16.45	—	16.67 pCt.
H	2.08	—	1.85 >
Au	—	45.58	45.50 >

Das salzsaure β -Picolin kann unter dem Exsiccator als feste, krystallinische, beim Herausnehmen ausserordentlich schnell zerfliessende Masse erhalten werden.

Das Pikrat: $C_6H_7NC_6H_2(NO_2)_3OH$ ist in Wasser ziemlich leicht löslich, weniger in Alkohol, und kann aus der warmen Lösung des letzteren in glänzenden Nadeln und Blättern vom Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$ gewonnen werden. Es ist nicht explosiv.

Die Stickstoffbestimmung ergab — mit 0.2029 g ausgeführt — 17.53 pCt. anstatt 17.39, wie die Theorie verlangt.

Das Zinksalz wird mit salzsaurer Zinkchloridlösung erhalten und bildet perlmutterglänzende, weisse Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 158° zeigen. — Ein gleichzeitig vom Pyridin (Siedep. $114-116$) dargestelltes Zinksalz bildete spitze Nadeln ohne Perlmutterglanz und schmolz bei 200° . — Die Zinksalze zersetzen sich beim Kochen sehr leicht und fallen aus mehr oder minder saurer Lösung anscheinend verschiedenartig. —

Das Platinsalz $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$ fällt sofort als orangefarben, in Nadeln krystallisirender Niederschlag, der bei 214° schmilzt.

Die Analysen, mit 0.3128 und 0.2346 g unternommen, ergaben für

	I.		II.		Berechnet für $(C_6H_7N)_2PtCl_6$
	I.	II.	I.	II.	
C	—	23.97	—	—	24.80 pCt.
H	—	2.86	—	—	2.69 >
Pt	32.87	—	—	—	32.99 >

Herr Professor Hjortdahl in Christiania hatte die grosse Freundlichkeit die Messungen an den Ihm von mir übersandten Krystallen auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle noch einmal meinen besten Dank ausspreche.

Derselbe hat mir nun mitgeteilt, dass die Krystalle dem monoklinen System angehören und mit den von Groth ¹⁾ gemessenen aus

¹⁾ A. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 155, 286.

Acroleinammoniak identisch zu sein scheinen, indem sie dieselben Formen wie Groth's, ausserdem $a = 100$ zeigen; die Symmetrieebene ist mehr untergeordnet und die positive Hemipyramide ganz selten, nur mit äusserst schmalen Flächen auftretend. Auch Zwillinge nach ∞P .

Eine starke Krümmung — namentlich in der Prismenzone — erschwerte die Messung.

Folgende Tabelle zeigt die von Hjortdahl gefundenen Messungsergebnisse neben den von Groth erhaltenen:

	n	Gemessen von	
		Hjortdahl	Groth
p p = (110) ($\bar{1}\bar{1}0$)	4	97.27 $\frac{1}{2}$	96.10
p a = (110) (100)	4	41.7	41.55
p b = (110) (010)	3	48.7	48.5
p c = (110) ($00\bar{1}$)	5	96.39 $\frac{1}{2}$	96.36
c a = ($00\bar{1}$) (100)	3	99	98.53
c b = ($00\bar{1}$) ($11\bar{1}$)	2	48.42 $\frac{1}{2}$	47.43
b p = ($11\bar{1}$) (110)	1	46.45 $\frac{1}{2}$	48.53

Die hier angeführten Messungen p c und c a sind die besten und stimmen auch am besten mit Groth's; die Messungen der Prismenzone sind schlecht.

Durch das vorliegende Resultat, welches das β -Picolin aus Glycerin als identisch erkennt mit der von Baeyer aus Acroleinammoniak gewonnenen Verbindung, ist die Vermuthung Weidel's: in der letztgenannten läge ein γ -Picolin vor, als eine irrige erwiesen.

Was die abweichenden Resultate der von Ditscheiner angeführten Messungen mit den hier vorliegenden anbetrifft, so scheinen dieselben dadurch erklärt, dass in der Weidel'schen Veröffentlichung wahrscheinlich eine Verwechslung stattgefunden hat¹⁾.

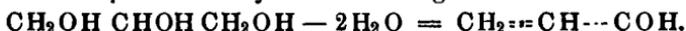
Mit Quecksilbercyanür giebt die salzsaure Lösung des β -Picolins einen anfangs pulvrigen, später kleine Nadeln bildenden Niederschlag; mit Wismuthnitrat giebt die Base ebenfalls eine weisse, flockige Fällung.

Die Bildungsweise des β -Picolins

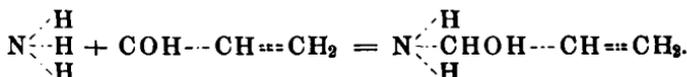
aus Glycerin und Acetamid mit Hülfe des wasserentziehenden Phosphorsäureanhydrides mag durch folgende Formeln ausgedrückt werden, wenn man erkannt hat, dass das Acetamid hier nichts Anderes als eine passende Ammoniakquelle ist.

¹⁾ Privatmittheilung.

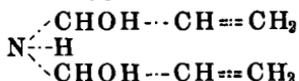
In der I. Phase wird aus dem Glycerin durch das wasserentziehende Phosphorsäureanhydrid Acrolein gebildet:



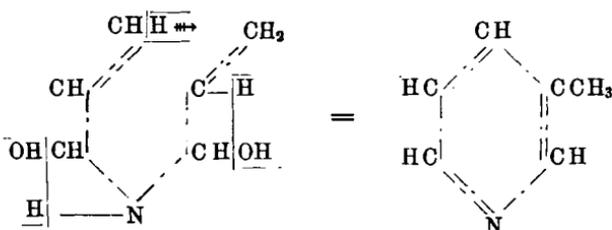
In der II. Phase verbindet sich das Acrolein mit Ammoniak zu Acroleinammoniak:



Alsdann vereinigt sich ein Molekül Acroleinammoniak mit einem Molekül Acrolein zu einem hypothetischen Zwischenproduct,



aus welchem sich endlich die Elemente zweier Moleküle Wasser abscheiden, so dass unter der gleichzeitig stattfindenden Umlagerung eines Wasserstoffatoms sich die bisher offene Kette mit den zwei doppelt gebundenen (labilen) Endgliedern schliesst und β -Picolin entsteht:



Darstellung des Methyläthylpyridins.

In der Hoffnung zu einem nächsthöheren Homologen des Picolins zu gelangen, wendete ich anstatt des aus dem Glycerin durch Wasserentziehung gebildeten Acroleins den Acetaldehyd an, und schloss sein Condensationsproduct — den Paraldehyd — mit 3 Theilen Acetamid und 2 Theilen Phosphorsäureanhydrid in Selterwasserflaschen ein, die ich 16—20 Stunden in einem Oelbade auf 160° erhitze.

Ich erhielt so ein gleichmässig braunes, dickflüssiges Reactionsproduct, das auf die gewöhnliche Weise auf Basen untersucht, in der That ein klares, farbloses Oel von dem bekannten Collidingeruch lieferte und nach langandauernder Trocknung bei 175—179° sott.

Die Analysen, einmal mit 0.2171, dann mit 0.1756 und bei der Stickstoffbestimmung mit 0.2870 g ausgeführt, ergaben einen Gehalt an

	I.	II.	III.	Ber. f. C ₈ H ₁₁ N
C	78.23	78.99	—	78.34 pCt.
H	9.31	9.25	—	9.09 »
N	—	—	11.69	11.57 »

Die Platindoppelverbindung: $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in besonders schönen, anscheinend rhombischen Tafeln von dunkelorange gelber Farbe und verwittert, eine hellgelbe Farbe annehmend, schnell an der Luft. — Von diesem Salz wurde gleichzeitig mit dem Platinsalz, welches Dürkopf¹⁾ aus Aldehydcollidin gewonnen und einer Methyläthylverbindung zu erkennen zu müssen glaubt²⁾, eine Schmelzpunktbestimmung ausgeführt, die bei beiden Verbindungen vollkommen übereinstimmend genau 180° ergab.

In Anbetracht dieser Thatsache und der weiteren, dass die beiden in Frage stehenden Collidine im Grunde genommen auf gleiche Art entstanden, darf man wohl die Identität derselben mit einander nicht bezweifeln.

Für einen Oxydationsversuch lag mir leider nicht genügend Material vor.

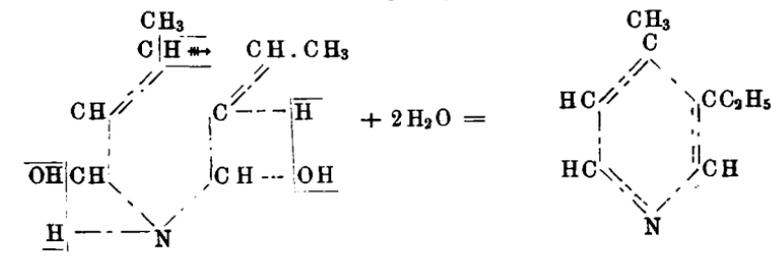
Das Goldsalz: $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$, ist, übereinstimmend mit den Angaben von Herzig³⁾, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 72° .

Das Pikrat: $C_8H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet sehr schöne, grünlichgelbe (rhombische?) Tafeln, die bei 157° , ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen.

Die Bildungsweise

dieses Collidins aus Paraldehyd, Ammoniak und Phosphorsäureanhydrid kann man sich ganz analog der für β -Picolin mitgetheilten graphisch darstellen.

Aus dem sogenannten Tetrelallylammoniumoxydhydrat von Heintz und Wislicenus⁴⁾, welches identisch ist mit dem Oxytetraldin von Schiff⁵⁾: einer Verbindung zweier Moleküle Crotonaldehyd mit einem Molekül Ammoniak, entsteht durch Austritt von Wasser und Umlagerung eines Wasserstoffatoms ein Methyläthylpyridin.



1) C. Dürkopf, diese Berichte XVIII, 928.

2) Hr. Dürkopf wird seinerzeit darüber nähere Mittheilung machen.

3) Herzig, Monatshefte II, 404.

4) Heintz und Wislicenus, Poggendorff's Ann. 105, 577.

5) Schiff, Ann. Chem. Pharm. Supplem. VI, 19.

Darstellung von Parvolin.

Als Propionaldehyd, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid in ähnlicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen längere Zeit in einer Flasche auf 160—170° erhitzt wurde, erhielt ich als Reactionsproduct einen dunkelbraunen, dickflüssigen Syrup, aus welchem sich bei entsprechender Behandlung ein basisches Oel von pyridinartigem Geruch gewinnen liess. Bedauerlicher Weise liess sich indessen kein bestimmter Siedepunkt dafür angeben: der grösste Theil destillirte zwischen 222—225°, doch ging sowohl unterhalb wie oberhalb dieser Temperatur eine nicht unbeträchtliche Menge Base über.

Die Analysen von der Fraction 222—225 ergaben, bei I. mit 0.2287, bei II. mit 0.2917, bei III. mit 0.1673, bei IV. mit 0.1968 g ausgeführt, folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden				Berechnet für			
	I.	II.	III.	IV.	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
N	8.93	8.85	8.69	—	10.37	9.40	8.59	7.91 pCt.
C	—	—	—	76.42	80.00	80.54	80.98	81.35 »
H	—	—	—	9.92	9.63	10.07	10.43	10.73 »

Das Platinsalz der Hauptfraction fiel als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Umkrystallisiren in kleine, warzenförmig aneinander gelagerte Nadelchen verwandelte. Die Mutterlauge wurde an der Luft stark roth.

Die Verbrennung dieses Salzes, das bei 251° schwarz wurde ohne zu schmelzen, ergab (mit 0.1308 g):

		Während der Theorie fordert für		
		C ₉	C ₁₀	C ₁₁
C	30.93	30.47	33.93	35.90 pCt.
H	4.33	3.95	4.52	4.89 »

Wenn man nun auch aus der letztmitgetheilten Analyse wird muthmaassen können, dass man es hier mit dem Parvolin, C₉H₁₃N, zu thun hat, so liess andererseits doch der viel zu geringe Kohlenstoff und Stickstoffgehalt, den die Verbrennung der Base selbst ergab, die Vermuthung aufkommen, dass die vorliegende Verbindung noch ungespaltene Sauerstoff- und Wasserstoffatome enthalte und wahrscheinlich anfangs nicht hoch genug erhitzt worden sei. Deshalb wurden noch einmal alle Fractionen in einer Flasche vereinigt, mit etwas Phosphorsäureanhydrid versetzt und 2 Tage bei etwa 190° digerirt. Aus dem dunklen Reactionsprocess konnte nun ein fast farbloses, basisches Oel gewonnen werden, das an der Luft nur wenig dunkler wurde und zum bei Weitem grössten Theil bei 196—200° sott, von dem aber auch zwischen 200 und 210° eine nicht ganz unbeträchtliche Menge überging.

Die Analysen davon ergaben, bei I. mit 0.1523, bei II. mit 0.1719, bei III. mit 0.2362 g ausgeführt, für:

	I.	II.	III. ¹⁾	Die Berechnung verlangt für C ₉ H ₁₃ N
N	9.84	—	—	9.40 pCt.
C	—	78.81	79.69	80.00 >
H	—	10.03	9.83	9.63 >

Somit ist es denn wohl kein Zweifel, dass hier das Parvolin von A. Waage²⁾ aus Propionaldehydammoniak vorliegt, dessen Siedepunkt bei 198—200° angegeben ist.

Das Platinsalz der hier erhaltenen Base krystallisirt in hübschen kleinen Nadeln, das Pikrat in besonders schönen, grossen, gelben Tafeln.

Die Bildung des Parvolins

aus Propionaldehyd verläuft nicht ganz in derselben Weise wie diejenige des Collidins aus Paraldehyd; wäre dieses der Fall, so müsste Viridin entstehen nach der Gleichung:



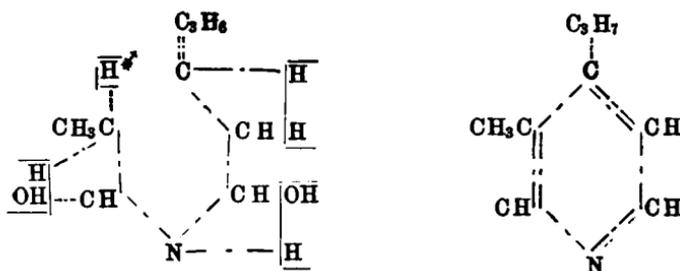
Da A. Waage für die Bildung des Parvolins aus Propionaldehydammoniak eine Formel aufstellt, die er selbst bereits wegen der bei der Oxydation entstehenden Dicarbonsäure als unrichtig erkennt, so möchte ich folgende graphische Darstellung versuchen, die nach dem alten Princip vorgehend, ein zweifach substituirtes Pyridin, nämlich die Methyl-(iso)-propylverbindung entstehen lässt. Allerdings muss ich dabei mit Waage annehmen, dass sich 2 Wasserstoffatome abspalten und event. den gegenwärtigen ungesättigten Aldehyd (C₆H₁₀O) zu Hexylalkohol reduciren.

Aus Propionaldehyd wird durch Wasserentziehung zunächst der ungesättigte Aldehyd, CH₃.CH₂.CH = CH---CH₂CHO, gebildet.

Alsdann verbindet sich ein Molekül Ammoniak sowohl mit einem Molekül dieser Verbindung, als auch mit einem Molekül Propionaldehyd, und dieses hypothetische Zwischenproduct geht durch Abspaltung eines Moleküls Wasserstoff, zweier Moleküle Wasser und Umlagerung eines Wasserstoffatoms in Parvolin über:

¹⁾ Verbrennung No. III wurde zum grössten Theil in reinem Sauerstoffstrom ausgeführt, da die Base ausserordentlich schwer verbrennlich ist, was auch bereits A. Waage angegeben hat.

²⁾ A. Waage, Monatshefte (1883) IV, 721.



Meiner früher¹⁾ gemachten Mittheilung über das β -Pipicolin, $C_6H_{13}N$, habe ich noch Einiges über die Methylierung dieser Base hinzuzufügen.

Etwa 5 g der Hydrobase wurden in 20 g Methylalkohol gelöst und nach und nach mit einem kleinen Ueberschuss an der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Da die Lösung sich dabei nur wenig erwärmte, wurde zur Beschleunigung des Processes während 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Zusatz von Kali erhielt ich als überdestillirendes Reactionsproduct eine kleine Menge nach Piperidin riechende, wasserklare Base, die sich durch ihren Siedepunkt ($123-124^\circ$ uncorr.) und die bei der Analyse gegebenen Zahlen als unverändertes Pipicolin characterisirte. Bei der Stickstoffbestimmung wurden mit 0.2308 g

	Gefunden	Während berechnet war für	
		Pipicolin	Methylpipicolin
N	14.31	14.14	12.5 pCt.

Somit war kein Monomethylsubstitutionsproduct des β -Pipicolins entstanden.

Der stark alkalische Kolbeninhalt, aus dem das eben besprochene Destillat stammte, wurde alsdann mit festem Kali versetzt, und, indem sich dieses löste, schied sich eine feste, krystallinische Verbindung von hellgelber Farbe ab.

Durch Absaugen wurde dieselbe von der Mutterlauge befreit und darauf aus Aceton umkrystallisirt. Sie stellt, auf diese Weise gereinigt, eine vollkommen weisse, in Nadeln krystallisirende, bei 191° sinternde und bei 192.5° schmelzende Masse dar.

Die Analyse ergab mit 0.1812 g:

		Ber. f. $C_6H_{13}NJ$
C	37.32	37.65 pCt.
H	7.14	7.06 >

Von diesem Jodmethyladditionsproduct des Methylpipicolins wurde ein Theil mit Chlorsilber geschüttelt und lange digerirt; nach Besei-

¹⁾ A. d. Hesekiel, diese Berichte XVIII, 911.

tigung des Jodsilbers und Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid bildete sich ein hellorangefarbener, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer und in Alkohol und Aether unlöslich ist.

Der Schmelzpunkt dieses Platinsalzes konnte wegen eintretender Zersetzung nicht bestimmt werden; bei 226° wird das Salz braun, bei 234° schwarz.

Die Analyse mit 0.2056 g ergab 0.0603 g Platin, d. h.

anstatt der für $C_{16}H_{36}N_2Cl_6Pt$
berechneten

Pt 29.33

29.37 pCt.

Kiel, den 9. November 1885.

604. A. Ladenburg: Piperidin aus Pentamethyldiamin.

(Eingegangen am 25. November.)

Bei den jüngst, im letzten (16.) Heft dieser Berichte, veröffentlichten Untersuchungen, war insofern ein Abschluss erlangt worden, als die vollständige Synthese des Piperidins gelungen war. Dieses Resultat wurde durch eine Reaction erreicht, bei der als Hauptproduct Pentamethyldiamin entstand. War auch so ein Zusammenhang beider Körper dargethan, so war es doch noch nicht gelungen, aus dem Diamin das Imin zu gewinnen, während doch gerade die Möglichkeit einer solchen Reaction, durch die Verwandlung der Diamide in Imide nahegelegt, den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen gebildet hatte. Ich habe daher meine Bemühungen nach dieser Richtung fortgesetzt, und kann heute schon über ein abschliessendes Resultat berichten.

Die Spaltung des Pentamethyldiamins in Piperidin und Ammoniak verläuft nämlich verhältnissmässig glatt beim Erhitzen des Chlorhydrats, und zwar, wie ich glaube, am besten bei raschem Erhitzen. Da nun, wie ich mich überzeugt habe, das Piperidinchlorhydrat scheinbar unzersetzt verflüchtigt werden kann, so habe ich, um meinen Zweck zu erreichen, Pentamethyldiaminchlorhydrat in Mengen von 5—10 g einer raschen Destillation unterworfen.

Das zur Zersetzung benutzte Salz war durch Reduction von Trimethylencyanür gewonnen und wurde, um es von event. vorhandenem Piperidinchlorhydrat zu befreien, mehrmals mit absolutem Alkohol ge-