

15. **M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin.**

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Bekanntlich wird beim Erhitzen von Pyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht nur Acetylpyrrol erhalten, sondern auch Pyrrolmethylketon,¹⁾ d. h. eine Verbindung, in welcher die Acetylgruppe ein Wasserstoffatom des Pyrrolkerns selbst vertritt. Man könnte annehmen, dass bei dieser Reaction sich zunächst nur Acetylpyrrol bilde, welches erst beim längeren Erhitzen in das isomere Pyrrolmethylketon übergehe. Ciamician und Magnaghi²⁾ haben jedoch gezeigt, dass das Acetylpyrrol erst beim Erhitzen auf 250 bis 280° in die isomere Verbindung übergeht, und es ist daher nicht wahrscheinlich, dass die Imidgruppe des Pyrrols bei der Acetylierung des Kerns eine Rolle spielt.

Es erschien uns daher nicht unwahrscheinlich, durch gleiche Behandlung in ein tertiäres Amin, nämlich das Pyridin, die Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms einzuführen.

Wird Pyridin mit ungefähr dem dreifachen Volum Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr während 5 Stunden auf ca. 220—230° erhitzt, so lässt sich aus dem schwarzen, stark verharzten Reactionsproduct, nachdem unangegriffenes Pyridin und Essigsäureanhydrid entfernt sind, eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz isoliren, welche wir für das gesuchte Keton halten. Die Ausbeuten an diesem Körper sind jedoch so gering, dass wir diese Darstellung vorläufig unterbrachen und auf bequemere Weise, nämlich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin zu demselben Körper zu gelangen suchten. Die Einführung von Säureradicalen in den Benzolkern tertiärer, aromatischer Amine, wie sie von Michler, O. Fischer und O. Döbner ausgeführt worden ist, versprach uns günstigen Erfolg. Die Reaction verläuft jedoch nicht in dem erwarteten Sinne, so dass wir die Gewinnung des Ketons nach der zuerst angegebenen Methode von Neuem versuchen werden. In Folgendem wollen wir unsere Beobachtungen über die Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyridin kurz mittheilen. Pyridin und Chloracetyl wirken heftig auf einander ein, indem sie sich unter theilweiser Verharzung zu einer dunkel gefärbten, krystallinischen Masse vereinigen. Die Verbindung kann vollkommen farblos erhalten werden, wenn man die

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2348; XVII, 432 und XVII, 2944.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1828.

stark mit Aether verdünnten Substanzen mit einander mengt; es scheiden sich weisse Krystallnadeln ab, die abfiltrirt im Exsiccator unzersetzt aufbewahrt werden können. An der Luft ziehen sie jedoch alsbald Feuchtigkeit an, indem sie in Pyridin und Essigsäure zerfallen. Es entsteht also offenbar unter diesen Bedingungen nur ein Additionsproduct, das durch Wasser wieder zerlegt wird. Das Product lässt sich unzersetzt destilliren und siedet bei 214—219°. Auch durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf hohe Temperaturen wird das Product nicht verändert. Fügt man jedoch, ohne auf die starke Erhitzung, welche eintritt, Rücksicht zu nehmen, in kleinen Portionen so lange Chloracetyl hinzu, als noch Einwirkung zu bemerken ist, so erhält man eine zähe, fast schwarz gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeuten sind am besten, wenn man im kleinen Kolben nicht mehr als 10 g Pyridin nach und nach, aber schnell hintereinander mit ungefähr dem gleichen Volum Acetylchlorid versetzt.

Die entstandene Krystallmasse enthält zum grossen Theil das oben beschriebene Additionsproduct, löst sich aber in Wasser nicht vollkommen auf. Der Inhalt einer Reihe kleiner Kölbchen wird nunmehr mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, um das überschüssige Pyridin vollkommen zu binden (aus essigsaurer Lösung lässt sich Pyridin mit Aether ausschütteln) und mit Aether wiederholt ausgezogen. Der Aetherrückstand, welcher stark nach Essigsäure riecht, erstarrt krystallinisch, wenn man ihn einige Zeit in einer offenen Schale sich selbst überlässt. Wird die erstarrte Materie alsdann, mit wenig Wasser versetzt, der Destillation im Dampfstrom unterworfen, so erhält man eine noch etwas gelblich gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder auch durch Sublimation leicht gereinigt werden kann. Da ihre Löslichkeit auch in kaltem Wasser nicht unbedeutend ist, so müssen, um Verluste zu vermeiden, die Mutterlaugen stets mit Aether ausgezogen werden.

Die reine Substanz krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 108 bis 109° und siedet bei ca. 269°, sie ist eine Säure und enthält keinen Stickstoff.

Bei der Verbrennung lieferten 0.2501 g 0.5225 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser, d. i. in 100 Theilen:

Kohlenstoff 56.97 pCt.,
Wasserstoff 4.76 »

Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ schliessen lassen, nämlich berechnet:

Kohlenstoff 57.14 pCt.,
Wasserstoff 4.76 »

Es gelang unschwer, die erhaltene Säure mit der zuerst von Geuther, dann von Oppenheim dargestellten Dehydracetsäure zu identificiren.

Wir haben einige Salze dargestellt und sie genau mit den Angaben Geuther's¹⁾ übereinstimmend gefunden. Die letzten Zweifel wurden durch Darstellung des Amides und des Anilides gehoben. Das erstere erhielten wir nach den Angaben von Oppenheim und Precht²⁾ durch Abdampfen einer Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak. Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten und dann sublimirten Substanz liegt bei 207—208° (Oppenheim fand 208.5°).

Das Anilid wurde gleichfalls nach den Angaben von Oppenheim durch Erwärmen der Säure mit überschüssigem Anilin und Entfernen des letztern durch verdünnte Salzsäure dargestellt. Aus der schwach salzsauren Lösung mit Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 114—115° (Oppenheim 115°). Die Bildung der Dehydracetsäure aus Pyridin und Chloracetyl erschien uns um so interessanter, als bekanntlich der nahe Zusammenhang zwischen den ersten beiden Substanzen durch die Arbeiten Haitinger's³⁾ und diejenigen Perkin's⁴⁾ (junior) in jüngster Zeit nachgewiesen worden ist.

Leider haben wir uns überzeugen müssen, dass das Pyridin bei Bildung der Säure nicht mit in Reaction tritt, dass dasselbe wahrscheinlich nur Salzsäure entziehend wirkt und nach der Gleichung:



die Dehydracetsäure allein aus dem Acetylchlorid gebildet wird.

Allerdings ist es uns nicht gelungen, aus dem Acetylchlorid selbst weder durch Leiten seiner Dämpfe durch Glas- oder Eisenröhren bei verschiedenen Temperaturen, noch durch Erhitzen für sich allein im geschlossenen Rohr, noch durch Erhitzen mit Bleioxyd Dehydracetsäure zu gewinnen.

Träte bei Bildung der Säure das Pyridin mit in Reaction, so müsste der Stickstoff desselben in irgend einer Form im Reactionproduct nachgewiesen werden können. Wir haben aber weder die Abspaltung von Stickstoff selbst, noch von Ammoniak oder einer anderen Stickstoffverbindung nachweisen können.

Endlich haben wir die Frage noch dadurch zu entscheiden versucht, dass wir an Stelle des Pyridins, Picolin zur Verwendung brachten. Träte das Pyridin mit in Reaction, so hätten wir wahrscheinlich eine homologe Dehydracetsäure gewinnen müssen. Picolin

¹⁾ Jenaische Zeitschrift II, 387.

²⁾ Diese Berichte IX, 1100.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 452.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 682.

verhält sich dem Acetylchlorid gegenüber genau wie Pyridin, die erhaltene Säure war ebenfalls Dehydracetsäure.

Was die Ausbeuten anbelangt, so erhielten wir aus 100 g Pyridin, welches aus der sauren Flüssigkeit fast vollkommen wiedergewonnen wird, und der entsprechenden Menge Acetylchlorid, ungefähr 6 g reine Säure, so dass uns die Reaction als eine bequeme Darstellung der Dehydracetsäure erscheint.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Stud. Wernekinck, der uns bei Anstellung der besprochenen Versuche auf das Eifrigste unterstützt hat, unseren besten Dank auszusprechen.

16. K. Polstorff und P. Schirmer: Ueber Conessin.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Deutsche Missionare sandten vor etwa 7—8 Jahren die Rinde eines im tropischen Afrika wachsenden Baumes, welche dieselben mit Erfolg gegen Dysenterie angewandt hatten, nach Deutschland. Diese Rinde wurde von Wiggers für Cortex Conessi seu antidysentericus erklärt, und Wulfsberg stellte durch eine im hiesigen pharmakologischen Institute ausgeführte Untersuchung¹⁾ fest, dass dieselbe von der *Holarrhena africana* D. C. abstamme. Aus dieser Rinde stellte A. Faust und später auch A. Abich ein (nicht völlig reines) Alkaloïd dar, welches Hr. Prof. Marmé in Gemeinschaft mit A. Keidel²⁾ physiologisch untersuchte, während eine chemische Untersuchung des Alkaloïds bislang nicht ausgeführt wurde. Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. A. Faust und des Hrn. Apotheker A. Abich verdanken wir einen grösseren Posten der Rinde, und wurde es uns dadurch ermöglicht, eine grössere Menge des Alkaloïds im reinen Zustande darzustellen und näher zu untersuchen.

Es erscheint uns zweifellos, dass dieses Alkaloïd identisch ist mit der von Haims 1858 aus der ostindischen Conessirinde, der Rinde

¹⁾ N. Wulfsberg: *Holarrhena africana* D. C. Dissertation, Göttingen 1880.

²⁾ A. Keidel: Ueber die physiologische Wirkung des Conessins. Dissertation. Göttingen 1878.