

409. M. Dennstedt: Ueberführung des Pyrrols in seine Homologen.

(Eingegangen am 4. August.)

Man kennt bis jetzt zwei Reactionen, nach welchen es gelingt, das Pyrrol in seine Homologen überzuführen. Die eine, im Jahre 1886 von J. Zimmermann und mir gefunden, besteht in der Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Pyrrol und Destillation der entstehenden Condensationsproducte, die andere, beschrieben von Ciamician und Zanetti in diesen Berichten XXII, 659, beruht auf der Einwirkung der Alkyljodide auf Pyrrolkalium. Als Nachtheil der ersten Reaction ist anzusehen, dass die Zahl der verwendbaren und in grösserer Menge leicht beschaffbaren Aldehyde und Ketone eine verhältnissmässig beschränkte ist und dass sich, wie es scheint, nur die Monoalkylpyrrole und zwar die β -Verbindungen bilden, während gleichzeitig aus dem Pyrrol und den Condensationsproducten der Aldehyde beziehungsweise Ketone complexere Verbindungen entstehen, wie ich es kürzlich bei der Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol nachgewiesen habe (diese Berichte XXIII, 1370).

Eine ausgedehntere Anwendung der Reaction von Ciamician und Zanetti dürfte durch den hohen Preis der Alkyljodide und die verhältnissmässig geringe Ausbeute ausgeschlossen sein.

Alle diese Nachtheile würden vermieden werden, wenn es gelänge, Pyrrol mit den Alkoholen unter Wasserabspaltung in Reaction zu bringen.

Kocht man Gemische von Alkohol und Pyrrol unter Zusatz von Chlorzink, so tritt in der That Einwirkung ein, jedoch ist die Ausbeute an dem gewünschten Product nur gering, die Verharzung beträchtlich, beide wachsen, wenn man in geschlossenen Röhren bei höherer Temperatur arbeitet. Wendet man an Stelle des Chlorzinks weniger energisch wirkende Mittel, z. B. wasserfreies Chlormagnesium an, so sinkt mit der Verharzung auch die Ausbeute.

Im Jahre 1880 hat Hans Jahn (diese Berichte XIII, 983) gezeigt, dass der Aethylalkohol und wahrscheinlich auch seine höheren Homologen bei der Destillation über mässig erhitzten Zinkstaub in sein Olefin d. i. Aethylen und Wasser zerfällt; es war möglich, wenn man die Reaction bei Gegenwart von Pyrrol vor sich gehen liess, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome für die Wasserbildung auch dem Pyrrolmolekül entzogen und so Alkylpyrrole gebildet würden. Diese Annahme ist durch den Versuch in gewisser Beziehung vollständig bestätigt worden.

Ich habe in der folgenden Weise gearbeitet: ein möglichst weites und langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wird rechtwinklig

umgebogen, so dass der kleinere Schenkel etwa die Höhe von 20 bis 30 cm hat. Nachdem der längere Schenkel etwa in $\frac{1}{3}$ der Rohrweite mit Zinkstaub beschickt, der kürzere mit Kupferdrehspännen locker ausgefüllt ist, wird das Rohr im Verbrennungsofen auf etwa 270—280° erhitzt, indem man nur etwa die Hälfte der Brenner entzündet und die Flammen niedrig hält. An das Rohr schliesst sich eine tubulirte Vorlage mit Rückflusskühler, und den letzteren versieht man mit einem Abzugrohr zur Ableitung der gebildeten Gase. Auf den kürzeren, senkrecht stehenden Schenkel steckt man mit Hilfe eines durchbohrten Korkes einen Tropftrichter, der mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Pyrrol und Aethylalkohol gefüllt wird. Hat das Rohr die angegebene Temperatur erreicht, so öffnet man den Hahn des Tropftrichters und lässt die Flüssigkeit eintropfen. Durch die Kupferdrehspäne wird bewirkt, dass die Flüssigkeit nicht unmittelbar auf das erhitzte Glas fällt, vielmehr vollständig in Gas verwandelt wird, ehe sie mit dem Zinkstaub in Berührung kommt. Man kann, ohne befürchten zu müssen, dass das Rohr springt, etwa in der Sekunde einen Tropfen fallen lassen. Das erhitzte Rohr überzieht sich bald seiner ganzen Länge nach mit einer dünnen dunkelbraunen Harzschicht, in der Vorlage sammelt sich eine braune Flüssigkeit an, während aus dem Kühlrohr ein lebhafter Gasstrom (Aethylen) entweicht. Man kann etwa 100—120 ccm des Gemisches hindurchleiten, ehe der Zinkstaub erneuert werden muss. Die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen. Sie beginnt schon gegen 60° zu sieden und enthält neben unverändertem Alkohol auch aldehyd- und ketonartige Körper. Die Temperatur steigt allmählich, bei 130—135° bleibt sie einige Zeit constant (Pyrrol und N-Aethylpyrrol), das über 135° Siedende wird gesondert aufgefangen, das unter 135° Uebergehende für neue Operationen wieder verwandt. Der Siedepunkt des über 135° Uebergehenden steigt bis gegen 260°. Durch sorgfältige fractionirte Destillation konnten die folgenden Fractionen getrennt werden und zwar aus 100 g Pyrrol etwa die folgenden Mengen:

- 1) 163—165° etwa 15 g,
- 2) 175—177° » 3—5 g,
- 3) 185—187° » 8—10 g,
- 4) 200—205° » 5 g
- 5) 210—220° » 3 g
- 6) 220—240° » 2 g

Die erste Fraction, bei 163—165° siedend, zeigt alle Eigenschaften eines C-Aethylpyrrols und ist jedenfalls identisch mit dem von Ciamician und Zanetti (diese Berichte XXII, 659) aus Pyrrol und Jodäthyl erhaltenen; die Frage, ob es auch identisch ist

mit dem von Zimmermann und mir aus Pyrrol und Paraldehyd gewonnenen, möchte ich noch offen halten, obwohl sowohl die Siedepunkte der Verbindungen selbst, als auch Siedepunkte und Schmelzpunkte der daraus dargestellten C-Acetylverbindungen sehr nahe zusammenfallen. Beobachtungen aber, die ich bei der Einwirkung des Methylalkohols auf Pyrrol gemacht habe und die ich später veröffentlichen werde, lassen noch einige Bedenken aufkommen.

Das frisch destillierte Oel vom Siedepunkt 163—165° ist vollkommen farblos und hält sich so unverändert, wenn es in fest verschlossenen, vollständig damit angefüllten Gefäßen aufbewahrt wird. Auch die sonstigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben Ciamician's und Zanetti's überein:

Die Analysen bestätigen die Formel C_6H_9N d. i. diejenige eines Aethylpyrrols $C_4H_3(C_2H_5)N \cdot H$.

I. 0.2656 g gaben 0.7358 g Kohlensäure und 0.2285 g Wasser, entsprechend 75.55 pCt. Kohlenstoff und 9.56 pCt. Wasser.

II. 0.2563 g gaben 27.2 cem Stickstoff bei 16° und 746 mm, entsprechend 14.36 pCt. Stickstoff.

	Ber. für C_6H_9N	Gefunden	
		I.	II.
C	75.79	75.55	— pCt.
H	9.47	9.56	— »
N	14.74	—	14.36 »

Das C-Aethylpyrrol wurde in der von mir und A. Lehne in diesen Berichten XXII, 1918 beschriebenen Weise im geschlossenen Rohr mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 190° erhitzt, das Reactionsproduct aber nach dem Abtreiben der gleichzeitig gebildeten N-Acetylverbindung nicht mit verdünntem Alkohol, sondern nur wiederholt mit Wasser ausgekocht und durch Ausschütteln mit Aether die C-Acetylverbindung gleich im Zustande ziemlicher Reinheit gewonnen, ein Verfahren, dass sich auch in allen weiteren Fällen bewährt hat.

Die C-Acetylverbindung sott bei 244—245°, schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 44—45°. Ciamician und Zanetti fanden denselben Siedepunkt, Dennstedt und Zimmermann (diese Berichte XIX, 2193) 249—250° und 47° Schmp.

Ich habe ferner das C-Acetyl-*c*-äthylpyrrol mit Benzaldehyd condensirt und das aus Alkohol wiederholt umkrystallisirte C-Aethylpyrrolcinnamylketon in gelben bei 148° schmelzenden Krystallnadeln erhalten, während die früher von mir und Zimmermann dargestellte Verbindung bei 149—150° schmolz.

Bei der Analyse gaben 0.2289 g Substanz 0.6725 g Kohlensäure und 0.1469 g Wasser entsprechend 80.13 pCt. Kohlenstoff und 7.13 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_4H_2(C_2H_5)(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)NH$

= $C_{15}H_{15}NO$ verlangt 80.00 pCt. Kohlenstoff und 6.67 pCt. Wasserstoff.

Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung bildeten sich tafelförmige Krystalle, welche zu messen Hrn. Dr. A. Fock bei seiner bekannten Meisterschaft in der Bewältigung unvollkommenen Materials leicht gelang, und bin ich demselben sowohl für diese, als auch für die weiter unten anzuführenden krystallographischen Angaben zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Aethylpyrryleinnamylketon.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.2266 : 1 : 0.4123.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty, b = \{010\} \infty \check{P} \infty \text{ und } p = \{111\} P.$$

Die gelblich gefärbten Krystalle sind dünn tafelförmig nach dem Brachypinakoid und nach der Verticalaxe verlängert. Die grössten Individuen zeigen eine Länge bis zu 2 ccm, sind aber nur etwa 1 mm breit und $\frac{1}{4}$ mm dick. Prismatische Formen konnten nicht aufgefunden werden. Die Flächen der Pyramide erscheinen selten vollzählig.

	Beobachtet	Berechnet
$p : b = (111) : (010) = 70^{\circ} 8'$	—	—
$p : a = (111) : (100) = 63^{\circ} 4'$	—	—
$p : p = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	$64^{\circ} 59'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Makropinakoid a.

Die zweite Fraction, bei $175-177^{\circ}$ siedend, gab bei der Analyse Zahlen, welche die Substanz als ein Gemisch von Mono- und Diäthylpyrrol erkennen liessen. Es ergaben nämlich 0.1981 g Substanz 0.5568 g Kohlensäure und 0.1884 g Wasser entsprechend 76.66 pCt. Kohlenstoff und 10.57 pCt. Wasserstoff. 0.1887 g lieferten 21.8 ccm Stickstoff bei 22° und 756 mm entsprechend 12.93 pCt. Stickstoff.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Mono- und Diäthylpyrrol würde verlangen 77.06 pCt. Kohlenstoff, 10.09 pCt. Wasserstoff und 12.84 pCt. Stickstoff.

Das Verhalten des Oels gegen Essigsäureanhydrid, wobei das eben beschriebene C-Acetyl-c-äthylpyrrol und das noch zu beschreibende C-Acetyl-c-diäthylpyrrol isolirt werden konnten, bestätigt die Richtigkeit obiger Annahme.

Die dritte Fraction vom Siedepunkt $185-187^{\circ}$ zeigte ebenfalls die bekannten Eigenschaften der höheren Pyrrole und ergab bei der Analyse die folgenden Resultate, welche die Substanz als ein C-Diäthylpyrrol $C_4H_2(C_2H_5)_2NH$ erweisen.

I. 0.2336 g lieferten 0.6814 g Kohlensäure und 0.2293 g Wasser, entsprechend 77.89 pCt. Kohlenstoff und 10.68 pCt. Wasserstoff.

II. 0.3159 g gaben 31.6 ccm Stickstoff bei 16° und 755 mm, entsprechend 11.58 pCt. Stickstoff.

Ber. für C ₈ H ₁₃ N		Gefunden	
		I.	II.
C	78.05	77.89	— pCt.
H	10.57	10.68	— »
N	11.38	—	11.58 »

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 190° wurde neben einer nicht näher untersuchten N-Acetylverbindung eine C-Acetylverbindung gebildet. Dieselbe siedet ungefähr bei 295—300° und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder besser Benzol bei 98°. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak versetzt einen weisslichen, sehr bald schwarz werdenden, nicht sehr reichlichen Niederschlag.

Bei der Analyse erhielt ich aus

0.2255 g Substanz 0.6031 g Kohlensäure und 0.1994 g Wasser entsprechend 72.94 pCt. Kohlenstoff und 9.82 pCt. Wasserstoff.

Berechnet		Gefunden
für C ₄ H ₂ (C ₂ H ₃ O)(C ₂ H ₅) ₂ NH = C ₁₀ H ₁₅ NO		
C	72.73	72.94 pCt.
H	9.09	9.82 »

Hr. Dr. A. Fock berichtet über die Krystallform wie folgt:

Acetyl-*c*-diäthylpyrrol.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8953 : 1 : ?$$

$$\beta = \text{circa } 90^\circ.$$

Beobachtete Formen:

$$\{010\} \infty P \infty, c = \{001\} 0 P \text{ und } m = \{110\} \infty P.$$

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Klinoaxe und bis 4 mm lang und 1/2 mm dick.

Das Prisma tritt meist nur einseitig auf, so dass die Krystalle hemimorph erscheinen. Klinopinakoid und Basis sind regelmässig von gleicher Grösse. Die Axenschiefe wurde durch mikroskopische Messung des ebenen Winkels bestimmt. Die Flächen des Prismas waren ohne Ausnahme geknickt, so dass das Messungsergebnis etwa auf 1 Grad unsicher ist.

Beobachtet

$$b : m = (010) : (110) = 48^\circ 10'$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene circa 11 Grad gegen die Verticalaxe geneigt.

Die vierte Fraction, Siedepunkt 200—205°, ebenfalls mit allen Eigenschaften der höheren Pyrrole, besteht aus einem C-Triäthylpyrrol $C_4H(C_2H_5)_3NH$.

Analysen:

I. 0.2187 g gaben 0.6403 g Kohlensäure und 0.2242 g Wasser, entsprechend 79.85 pCt. Kohlenstoff und 11.39 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2169 g gaben 17.6 ccm Stickstoff bei 20° und 760.5 mm, entsprechend 9.28 pCt. Stickstoff.

Ber. für $C_{10}H_{17}N$		Gefunden	
		I.	II.
C	79.47	79.85	— pCt.
H	11.26	11.39	— »
N	9.27	—	9.28 »

Die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltene N-Acetylverbindung wurde nicht näher untersucht, die gleichzeitig gebildete C-Acetylverbindung siedet über 300—330° und krystallisirt aus Alkohol in derben, wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 138°. Die alkoholische mit alkoholischem Silbernitrat versetzte Lösung giebt auf Zusatz von wenig Ammoniak eine sehr bald schwarz werdende Trübung.

Analyse:

0.2476 g gaben 0.6778 g Kohlensäure und 0.2290 g Wasser, entsprechend 74.65 pCt. Kohlenstoff und 10.28 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{12}H_{19}NO$		Gefunden	
C	74.61	74.65	pCt.
H	9.84	10.28	»

Hr. Dr. A. Fock berichtet folgendermaassen:

C-Acetyl-c-triäthylpyrrol.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5830 : 1 : ?$$

$$\beta = 87^{\circ}25'$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}0P, m = \{110\}\infty P \text{ und } b = \{010\}\infty P \alpha.$$

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis 1 mm lang bzw. breit und $\frac{1}{2}$ mm dick. Von den Randflächen herrschen diejenigen des Prismas vor, während die Symmetrieebene mehr zurücktritt und bisweilen auch gänzlich fehlt. Die letztere Fläche giebt ebenso wie die Basis gute Bilder.

Die Prismenflächen sind in der Regel matt.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (110) = 60^{\circ}26'$$

$$m : c = (110) : (001) = 87^{\circ}46'$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen-Symmetrieebene. Durch die Basis gesehen tritt eine Axe scheinbar circa 35° gegen die zugehörige Normale geneigt aus, während die andere Axe sich am gegenüberliegenden Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar macht.

Die Untersuchung der bei $210 - 220^\circ$ und der bei $220 - 240^\circ$ siedenden Fractionen hat bis jetzt keine Resultate geliefert, welche sichere Schlüsse auf ihre Zusammensetzung gestatten und muss einer weiteren Bearbeitung vorbehalten bleiben.

Nach den oben angeführten Untersuchungen von Hans Jahn zerfällt der Methylalkohol bei der Destillation über mässig erhitzten Zinkstaub in Kohlenoxyd und Wasserstoff; es war daher zweifelhaft, ob man bei der Einwirkung auf Pyrrol die Methylhomologen erhalten würde. Der Versuch hat aber gezeigt, dass sich Gemische von Methylalkohol und Pyrrol ganz ähnlich bei der Destillation über Zinkstaub verhalten, wie der Aethylalkohol, ja dass sogar die Zahl der entstehenden Verbindungen eine grössere ist. Die vollständige Trennung namentlich der gebildeten Isomeren ist mir bis jetzt nicht gelungen, doch hoffe ich in kurzer Zeit der Gesellschaft auch darüber nähere Mittheilung machen zu können.

Ob nun der Mechanismus der geschilderten Reaction in der That ein so einfacher ist, wie er oben angenommen und aus den Versuchen Jahn's gefolgert wurde, erscheint mir nicht vollständig sicher. Jahn selbst hat festgestellt, dass bei der Destillation von Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub nicht nur Aethylen und Wasser gebildet wird, sondern dass gleichzeitig geringe Mengen höher siedender Zersetzungsproducte auftreten. Die Menge der letzteren ist allerdings sehr gering, wenn man sie mit dem grossen Volumen des gasförmigen Aethylens vergleicht, der Unterschied dürfte aber dem Gewicht nach nicht so bedeutend sein. Wenn man in dem oben geschilderten Apparat reinen Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub leitet, so sammelt sich in der Vorlage, besonders, wenn man die Temperatur nicht über 300° steigen lässt, sehr bald eine beträchtliche Menge von Flüssigkeit an, die zum grossen Theil aus unverändertem Alkohol besteht, daneben aber auch höher siedende Producte enthält. Entfernt man die letzteren durch Fractioniren und leitet man das unter 90° Siedende immer wieder über den Zinkstaub, so gelingt es unschwer, grössere Mengen der höher siedenden Flüssigkeit zu gewinnen, der Siedepunkt derselben steigt bis weit über 200° . Man hat es jedenfalls mit aldehyd- und ketonartigen Körpern zu thun. Aber auch das unter 100° Siedende besteht nicht mehr aus reinem Alkohol, was schon daraus hervorgeht, dass es nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist. Ich will noch hervorheben, dass auf Verwendung wasserfreien Alkohols, überhaupt auf sorgfältiges Fernhalten des Wassers bei diesen Versuchen kein besonderer Werth gelegt worden ist.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass die Bildung der höheren Pyrrole erst durch die Einwirkung dieser aldehydartigen Körper erfolgt. Dafür spricht, dass Bildung derselben bei Gegenwart von Pyrrol überhaupt ausbleibt und dass bei der Destillation des Reactionsproductes aus Aethylalkohol und Pyrrol zwischen 150 — 200° Wasserabspaltung beobachtet wird. Diese Wasserabspaltung tritt dagegen bei dem Einwirkungsproduct zwischen dem Methylalkohol und Pyrrol nicht auf.

Es scheint demnach, dass die Reaction zwischen dem Pyrrol und den Alkoholen eine allgemeine und für die Darstellung auch anderer Alkylpyrrole brauchbare ist; es war aber auch zu prüfen, ob nicht auch andere dem Pyrrol in ihrer Constitution nahe stehende Körper in gleicher Weise in ihre Homologen verwandelt werden könnten. Die am ehesten günstigen Erfolg versprechenden Furfuran und Thiophen standen mir nicht in genügender Menge zur Verfügung, so dass ich von diesen Versuchen vorläufig absehen musste; dagegen habe ich die Reaction am Benzol, Phenol, Anilin, Pyridin und Piperidin geprüft.

Das Benzol, in ganz ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, mit Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub geleitet, liess nur minimale Mengen höher siedender Kohlenwasserstoffe entstehen, deren Trennung von den gleichzeitig in grosser Menge gebildeten Condensationsproducten des Alkohols sich als so umständlich erwies, dass ich von einer Isolirung und Reindarstellung absehen musste.

Auch bei dem Phenol findet die Bildung von Homologen nur in unbedeutendem Maasse statt. Ich arbeitete mit dem Aethylalkohol. Der oberhalb 200° übergelende Theil des Reactionsproductes wurde zunächst in alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen behandelt, um die neutralen Körper zu entfernen, sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und von Neuem im Wasserdampfstrom destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel mit Chlorcalcium getrocknet. Die Hauptmenge ging nach mehrmaligem Fractioniren bei 205—210° über, ein kleinerer Theil sott bei 215—220. Beide Fractionen zeigten dieselbe Zusammensetzung und alle Eigenschaften, die man in der Literatur von den Aethylphenolen angegeben findet. (Die Siedepunkte der drei Isomeren liegen zwischen 205 und 220°). Es dürften sich demnach mindestens zwei isomere Aethylphenole gebildet haben.

Analysen der Fraction I, bei 205—210° siedend:

- I. 0.3260 g gaben 0.9341 g Kohlensäure und 0.2577 g Wasser, entsprechend 78.12 pCt. Kohlenstoff und 8.78 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.3266 g gaben 0.9373 g Kohlensäure und 0.25216 g Wasser, entsprechend 78.27 pCt. Kohlenstoff und 8.59 pCt. Wasserstoff.
- III. 0.3278 g gaben 0.9430 g Kohlensäure und 0.2585 g Wasser, entsprechend 78.46 pCt. Kohlenstoff und 8.76 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_8H_{10}O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78.69	78.12	78.27	78.46 pCt.
H	8.20	8.78	8.59	8.76 »

Analysen der Fraction II, bei 215—220° siedend:

I. 0.3257 g lieferten 0.9354 g Kohlensäure und 0.2668 g Wasser, entsprechend 78.33 pCt. Kohlenstoff und 9.10 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2617 g lieferten 0.7521 g Kohlensäure und 0.2155 g Wasser, entsprechend 78.38 pCt. Kohlenstoff und 9.15 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_8H_{10}O$		Gefunden	
		I.	II.
C	78.69	78.33	78.38 pCt.
H	8.20	9.10	9.15 »

Das Anilin wurde sowohl mit Methyl-, als auch mit Aethylalkohol in Reaction gebracht; in beiden Fällen konnte die Bildung von Toluidinen, Xylidinen oder ähnlichen Basen nicht nachgewiesen werden. Dagegen liessen sich mit Leichtigkeit beträchtliche Mengen von Methyl- und Aethylanilin isoliren. Beim Uebertreiben des Reactionproductes aus dem Methylalkohol mit Wasserdampf in saurer Flüssigkeit zeigte sich ein stark nach Nitrobenzol riechendes Oel, das aus seinem Siedepunkte 191° und der durch Verseifen daraus gebildeten Benzoësäure als Benzonitril erkannt wurde.

Auch bei dem Pyridin trat mit dem Aethylalkohol nur in unbedeutender Weise Reaction ein, während sich beträchtliche Mengen von Condensationsproducten des Alkohols bildeten. Die letzteren wurden aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen. Das aus der alkalisch gemachten, mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit übergegangene Oel bestand zum grössten Theil aus unverändertem Pyridin. Die geringe über 130—200° siedende Menge wurde in zwei Fractionen aufgefangen.

Die erste bei 140—160° siedende Fraction zeigte im Wesentlichen die Eigenschaften des α -Aethylpyridius, auch konnte sowohl das Chloroplatinat vom Schmelzpunkt 164° als auch das Goldsalz vom Schmelzpunkt 119°, aber in nicht zur Analyse genügender Menge gewonnen werden. Ladenburg giebt die Schmelzpunkte zu 164° bezw. 121° an (Ann. Chem. Pharm. 247, 15).

Die zweite bei 180—195° übergehende Fraction zeigte die Eigenschaften des α - γ -Diäthylpyridins, das Platinsalz schmolz bei 169° statt 170—171°, wie Ladenburg (l. c.) angiebt.

Besonders leicht tritt das Piperidin mit den Alkoholen in Reaction. Schon einmaliges Ueberleiten gleicher Raumtheile Piperidin und Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub ergab ein Product, das nur noch etwa die Hälfte an unverändertem Piperidin enthielt.

Durch mehrmaliges Wiederholen der Operation lässt sich das Piperidin vollständig in höher siedende Producte verwandeln. Das höher und zwar zwischen 120—260° Siedende wurde zunächst aus saurer Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt und so die neutralen Körper entfernt, sodann wurde alkalisch gemacht und so lange destillirt, als das Destillat noch rothes Lakmuspapier bläute, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Die zurückgebliebene Salzmasse wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mit festem Aetzkali getrocknet und abgesotten, das zurückbleibende Oel fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren lässt sich aus der ersten bei 125—135° siedenden Fraction mit Leichtigkeit das bei 128° siedende *N*-Aethylpiperidin in grösserer Menge erhalten. Rein dargestellt und analysirt wurde das Chloroplatinat, das Golddoppelsalz und das Pikrat.

Das Chloroplatinat krystallisirt in prachtvollen, hochrothen, schön ausgebildeten Krystallen, deren Identität mit dem von Hjortdahl gemessenen durch Hrn. Dr. A. Fock festgestellt wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0.3435 g ergaben 0.3393 g Kohlensäure und 0.1702 g Wasser, entsprechend 26.91 pCt. Kohlenstoff und 5.51 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.2098 g hinterliessen beim Glühen 0.0640 g Platin, entsprechend 30.51 pCt. Platin.

	Berechnet	Gefunden	
für $(C_5H_{10}N \cdot C_2H_5 \cdot HCl)_2PtCl_4 =$		I.	II.
$C_{14}H_{32}N_2PtCl_6$			
C	26.48	26.91	— pCt.
H	5.04	5.51	— »
Pt	30.61	—	30.51 »

Das Golddoppelsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_2H_5 \cdot HCl)AuCl_3$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in dunkelgelben, glänzenden, übergrossen Krystallen ohne regelmässig ausgebildete Flächen, die bei 106—107° schmelzen.

- I. 0.4281 g gaben 0.2946 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.
 II. 0.1845 g hinterliessen beim Glühen 0.0802 g Gold entsprechend 43.47 pCt.

	Ber. für $C_7H_{16}NAuCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	18.59	18.77	— pCt.
H	3.54	3.73	— »
Au	43.43	—	43.47 »

Das Pikrat, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_5 \cdot C_5H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich krystallinisch ab, wenn man die salzsaure Lösung mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt und einige Zeit stehen lässt. Durch Um-

krystallisiren aus heissem Wasser wird es gereinigt, es schmilzt bei 163°.

0.3307 g gaben 0.5505 g Kohlensäure und 0.1642 g Wasser, entsprechend Kohlenstoff = 45.40 pCt. und Wasserstoff = 5.52 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{18}N_4O_7$	Gefunden
C 45.61	45.40 pCt.
H 5.26	5.52 »

In den nächsten Fractionen vom Siedepunkt 140—146° und 152—158°, die nur in sehr geringer Menge erhalten wurden, vermuthete ich das von Ladenburg (Ann. Chem. Pharm. 247, 72) beschriebene α - und γ -Aethylpiperidin.

Die daraus dargestellten Chloroplatinate, Goldsalze und Pikrate stimmen jedoch in ihren Eigenschaften nur wenig mit den von Ladenburg angegebenen überein, auch konnte ich keines derselben in analysenreinem Zustand gewinnen, da sie beim Umkrystallisiren entweder ölig oder gar nicht wieder ausfielen, so dass ich ihre Zusammensetzung nicht sicher feststellen konnte. So schmolzen das aus der Fraction 140—146° dargestellte Pikrat, hellgelbe Krystallnadeln, bei 119°, das Goldsalz, das zuerst ölig fällt, allmählich krystallisirt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden kann, unscharf bei 77—80°, das Chloroplatinat, das sehr leicht in Wasser löslich ist, konnte beim Stehen seiner Lösung über Schwefelsäure in hellrothen, bei 193° unter Zersetzung schmelzenden Krystallblättern erhalten werden. Ladenburg bestimmte den Schmelzpunkt des Chloroplatinats aus dem bei 142—145° siedenden α -Aethylpiperidin zu 178°. Bei einer Platinbestimmung ergaben 0.3442 g 0.1058 g Platin, entsprechend 30.74 pCt. Aethylpiperidinchloroplatinat verlangt 30.61 pCt.

Eine etwas grössere Menge sammelte sich in der Fraction 165—175° an. Vollständig farbloses Oel von nicht unangenehmem, an Piperidin und Pfeffer erinnerndem Geruch, in Wasser schwer löslich. Die kalte wässerige Lösung trübt sich schon in der Handwärme. Das salzsaure Salz ist eine weisse, an der Luft zerfliessliche Krystallmasse. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid keine Fällung, beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich schöne, lebhaft roth gefärbte, derbe Krystallnadeln ab, die unscharf bei 80—85° schmolzen und beim Liegen an der Luft wieder ölig zerflossen. Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung, so scheiden sich, besonders, wenn man die Flüssigkeit etwas eingedampft hat, zwei schön-krystallisirende pikrinsaure Salze aus. Das eine krystallisirt in langen, derben, spießigen Nadeln, welche bei 89—90° schmelzen, das andere aus kleineren, compacten, glänzenden Krystallen bestehend, schmilzt bei 105—107°. Beide haben dieselbe Zusammensetzung $C_5H_9(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Analysen:

- I. Schmelzpunkt 89—90°. 0.1896 g gaben 0.3357 g Kohlensäure und 0.1109 g Wasser, entsprechend 48.29 pCt. Kohlenstoff und 6.50 pCt. Wasserstoff.
- II. Schmelzpunkt 105—107°. 0.2460 g gaben 0.4366 g Kohlensäure und 0.1381 g Wasser, entsprechend 48.40 pCt. Kohlenstoff und 6.24 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{15}H_{22}N_4O_7$		Gefunden	
		I.	II.
C	48.65	48.29	48.40 pCt.
H	5.95	6.50	6.24 »

Die bei 105—107° schmelzenden Krystalle des Diäthylpiperidinpikrats unterwarf Hr. Dr. A. Fock einer krystallographischen Untersuchung und berichtet darüber wie folgt:

Krystallsystem: monosymmetrisch;

$$a : b : c = 1.578 : 1 : ?$$

$$\beta = 68^\circ 15'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} \infty P, a = \{100\} \infty P \infty \text{ und } m = \{110\} \infty P.$$

Die hellgelb gefärbten Krystalle sind meist tafelförmig nach der Basis und bis $\frac{1}{2}$ mm lang bzw. breit und $\frac{1}{4}$ mm dick. Die Randflächen m und a zeigen unter einander gleiche Grösse, die Prismenflächen m erscheinen aber in der Regel matt oder nach der Verticalaxe gestreift. Auch die Basis ist meist geknickt, so dass die Messungsergebnisse mit einem Fehler von etwa $\frac{1}{2}$ Grad behaftet sein können.

Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001) = 68^\circ 15'$	—
$a : m = (100) : (110) = 55^\circ 42'$	—
$c : m = (001) : (110) = \text{circa } 78^\circ$	$77^\circ 57'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch die Basis tritt eine Axe fast normal aus.

Die nächste Fraction des Einwirkungsproductes zwischen Piperidin und Aethylalkohol sott bei 180—190°. Es ist ebenfalls ein helles, in Wasser schwer lösliches, nicht unangenehm riechendes Oel. Die kalte wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Das salzsaure Salz ist zerfliesslich und giebt in wässriger Lösung mit Platinchlorid keine Fällung, mit Goldchlorid einen gelben öligen, sich allmählich dunkler färbenden Niederschlag, mit Pikrinsäure ebenfalls eine hellgelbe ölige Fällung, die allmählich erstarrte, aus Wasser umkrystallisiert in langen gelben, bei 75—76° schmelzenden Nadeln erhalten

wurde, deren Zusammensetzung ebenfalls auf ein Diäthylpiperidin-pikrat schliessen lässt.

0.3257 g gaben 0.5774 g Kohlensäure und 0.1801 g Wasser, entsprechend 48.35 pCt. Kohlenstoff und 6.14 pCt. Wasserstoff. Berechnet für $C_{15}H_{22}N_4O_7$ 48.65 pCt. Kohlenstoff und 5.95 pCt. Wasserstoff.

Die höher siedenden Fractionen des Einwirkungsproductes zwischen Aethylalkohol und Piperidin wurden noch nicht näher untersucht. Es scheinen mir jedoch alle bei dieser Reaction sich bildenden Basen von genügendem Interesse zu sein, um sie einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen und das um so mehr, als sie sich mit leichter Mühe in grösserer Menge darstellen lassen. Ich hoffe, der Gesellschaft über diesen Gegenstand bald weiteren Bericht erstatten zu können.

410. W. E. Stone: Ueber die Kohlenhydrate des Pfirsichgummis.

(Eingegangen am 9. August.)

Infolge von Verletzung der Rinde des Pfirsichbaums, oder sogar der unreifen Frucht desselben, wird eine gummiartige Substanz ausgeschieden, wie es auch nicht selten bei anderen Bäumen vorkommt. Ein bekanntes Beispiel davon ist das Kirschgummi, welches durch Hydrolyse viel Arabinose liefert ¹⁾.

Das Pfirsichgummi ist ebenfalls in dieser Hinsicht von R. W. Bauer untersucht worden. Durch Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhielt er eine zuckerartige Substanz von der specifischen Drehung $(\alpha)_D = 76.02^\circ$, welche ihm identisch mit der Galactose aus Agar-Agar schien ²⁾. Zur Zeit von Bauer's Untersuchung war auch ich im Besitz von mehreren hundert Gramm Gummi, erhalten von wilden, in den mittleren Vereinigten Staaten wachsenden Pfirsichbäumen. Dasselbe war theils von der Rinde und theils von der Frucht gesammelt. Das erstere war, in Folge seines Ursprungs, unrein und braun gefärbt, dasjenige von der Frucht dagegen erschien in Gestalt von reinen, matt-weissen Tropfen. Beide Sorten wurden einzeln untersucht, obgleich es sich bald zeigte, dass die Producte von gleicher Beschaffenheit waren.

Sie wurden zunächst auf Furfurol und Schleimsäure geprüft, um die Gegenwart von Pentaglucose — resp. Galactose — bildenden

¹⁾ Sachsse und Martin, Phytochemische Untersuchung, S. 69.

²⁾ Landwirthschaftliche Versuchsstationen, XXXV, 33.