

40. Eug. Bamberger und Alfr. Einhorn: Zur Kenntniss der im Fuselöl enthaltenen Basen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Als wir in letzter Zeit eine Reihe aromatischer Verbindungen (*p*-Amidophenol, Benzylamin, Benzylamincarbonsäuren etc.) in amyloalkoholischer Lösung reducirten, gelang es in jedem einzelnen Falle, aus den Reactionsproducten Basen von der Formel $C_6H_{14}N_2$ herauszuarbeiten. Unsere Vermuthung, dass dieselben dem als Wasserstoffquelle benützten Fuselöl entstammten, bestätigte sich, als wir reinsten Kahlbaum'schen Amylalkohol der Einwirkung von Natriummetall unterwarfen, denn auch in diesem Fall entstand ein Körper von oben erwähnter Zusammensetzung; aus dem Amylalkohol selbst konnte durch Extraction mit Schwefelsäure die um sechs Wasserstoffatome ärmere Muttersubstanz von der Formel $C_6H_8N_2$ isolirt werden. Die Natur beider Substanzen festzustellen, bot keine Schwierigkeit: die Fuselbase $C_6H_8N_2$ erwies sich als 2.5-Dimethylpyrazin¹⁾, die wasserstoffreichere als 2.5-Dimethylpiperazin²⁾, welches letzteres unter dem Namen »Lycetol« bei der harnsauren Diathese verwendet wird.

Neben dem Dimethylpyrazin haben wir dem käuflichen Amylalkohol noch eine Reihe anderer Basen entziehen können, unter ihnen bisher aber nur eine — nämlich Pyridin — mit Sicherheit identificirt; das anscheinend complicirt zusammengesetzte Gemenge der übrigen, das sich wohl als Gemisch homologer Basen der Pyridin- und Pyrazin-Reihe herausstellen dürfte, zu entwirren, ist vorläufig unterlassen worden, soll aber noch versucht werden.

Das Vorkommen basischer Körper im Fuselöl ist eine längst bekannte Thatsache, wenn es auch mit Ausnahme eines Falles (Haitinger³⁾) constatirte die Anwesenheit von Pyridin im Amylalkohol nicht gelungen war, die chemische Natur dieser Substanzen auszumitteln. Schrötter⁴⁾ fand in einem aus Runkelrübenmelasse stammenden Material ein Gemenge von mindestens 2 Körpern, welche den Formeln $C_8H_{12}N_2$ resp. $C_{10}H_{16}N_2$ zu entsprechen scheinen«, Morin⁵⁾ isolirte aus Fuselöl eine Base $C_7H_{10}N_2$, von welcher Stöhr⁶⁾ aminirt, dass sie identisch sei mit dem von ihm synthetisirten Trimethylpyrazin — eine Vermuthung, welche durch unsere Beobachtungen sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

¹⁾ Vgl. Stöhr, Journ. f. prakt. Chem. 47, 454. ²⁾ Ibid. S. 494.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 3, 688. Krämer und Pinner gewannen aus Fuselöl eine Substanz, welche sie für Aldehydcollidin halten, ohne sie jedoch näher charakterisirt oder analysirt zu haben. Diese Berichte 3, 75.

⁴⁾ Diese Berichte 12, 1431. ⁵⁾ Compt. rend. 106, 360.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. 53, 509.

Der Basengehalt des technischen »reinsten« Amylalkohols ist — worauf übrigens bereits früher von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde — je nach der Provenienz sehr wechselnd; während wir Jahre lang mit einem Präparat gearbeitet haben, welches Basen gar nicht oder nur spurenweise enthielt, konnten wir aus dem in letzter Zeit (aus verschiedenen Quellen) bezogenen Amylalkohol ungefähr 0.1 pCt. alkalischer Substanzen extrahiren.

2,5-Dimethylpiperazin und Piperidin

20 g *p*-Amidophenol¹⁾ wurden in 900 ccm siedendem Amylalkohol mit 70 g Natrium unter Anwendung eines absteigenden Kühlers in der Weise reducirt, dass das Lösungsmittel in dem Maasse, in welchem es im Destillat abtropfte, durch Zufluss von frischem während der Reduction ununterbrochen ersetzt wurde. Nach Auflösung sämtlichen Metalles gab man 500 ccm Wasser hinzu und trieb mit Dampf ab. Die abgehobene Wasserschicht wurde mit 20 g conc. Schwefelsäure versetzt und dazu benützt, sowohl den während der Reduction, als den nachher mit Dampf überdestillirten Amylalkohol systematisch durchzuschütteln.

Die unter Anwendung von 18 kg Fuselöl in 8 Operationen derart gewonnenen schwefelsauren Lösungen wurden, nachdem sie in gelinder Wärme concentrirt waren, mit Natron neutralisirt, und das sich hierbei abscheidende, intensiv nach Pyridin riechende Basengemisch (A) mittels Aether gesammelt. Aus der abgehobenen wässrigen Schicht schied sich auf Zusatz von Stangenkali eine zweite Basenfraction (B) ab, welche mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und dann ausgeäthert wurde, um ihr geringe Beimengungen von A zu entziehen; letztere wurden mit der Hauptpartie A vereinigt. Diese enthält vorzugsweise schwache Basen und zeigt Lakmus gegenüber eben erkennbare Alkalität, B dagegen enthält die starken, deutlich nach Piperidin riechenden Basen, welche durch Einleiten von Kohlendioxyd in die feuchte ätherische Lösung als Carbonate fällbar sind.

A in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, war bei der geringen Menge (8 g) nicht möglich, obwohl wir es wiederholt durchfractionirten, in die sehr schwer löslichen, in glänzenden Nadeln krystallisirenden Sublimatverbindungen überführten, aus diesen regenerirten etc. Es genüge daher die Bemerkung, dass Eigenschaften und Analysen der verschiedenen Fractionen die Annahme zulassen (s. später), dass sowohl Pyridin als 2,5-Dimethylpyrazin — zugleich aber noch andere Basen (Methylpyrazin? etc.) — darin vorkommen.

¹⁾ Körper, welche mit Sicherheit als Hydrirungsproducte des *p*-Amidophenols zu betrachten sind, haben wir nicht isoliren können. Dasselbe gilt für *o*-Amidophenol.

B wurde mittels Kohlendioxyd zunächst in die entsprechenden, schön krystallisirenden und in Wasser nicht eben leicht löslichen Carbonate verwandelt, welche durch Waschen mit Aether gereinigt und in die Basen zurückverwandelt wurden; ihre Isolirung gelingt nach der Methode des Ansätherns vollständig, wenn man reichlich Stangenkali anwendet und die Extraction des Oefteren wiederholt; die Basen hinterbleiben nach dem Abdestilliren des Aethers (Colonne) als schneeweisse, selbst bei Wasserbadtemperatur nicht schmelzende Krystallkruste, welche durch Abkühlung der kochenden Ligroönlösung unschwer in prächtig glänzende, breite Nadeln vom Schmp. 109° bis 110° — fast reines 2.5-Dimethylpiperazin — verwandelt werden können.

Aus den Mutterlaugen lassen sich noch weitere Mengen des letzteren, und schliesslich durch Zusatz von Phenylsenföf Piperidin in Form von Piperidylphenylthioharnstoff isoliren, welcher aus heissem Ligroöf umkrystallisirt wurde¹⁾. (Analysezahlen s. später.)

Um obige Base vom Schmp. $109-110^{\circ}$ in chemisch reines 2.5-Dimethylpiperazin überzuführen, wurde sie nach Baumann-Schotten's Methode benzoylirt; das so erhaltene Dibenzoat, prachtvolle, stark lichtbrechende Prismen, schmolz — einige Male aus Alkohol und aus Xylol umkrystallisirt — genau gleich mit einer aus käuflichem »Lycetol« hergestellten Substanzprobe bei $224-225^{\circ}$, lieferte die von der Formel $C_{23}H_{22}N_2O_2$ berechneten Analysezahlen:

Analyse: Ber. Procente:	C 74.53,	H 6.83	N 8.7,
Gef. »	74.41,	6.96	8.9

und erwies sich auch krystallographisch identisch mit 2.5-Dibenzoyldimethylpiperazin, wie uns Herr Prof. Grubenmann mit folgenden Worten freundlichst mittheilte: »Ich kann Ihnen hierdurch bestätigen, dass beide Substanzen gleich sind. An beiden beobachtet man (001) ($\bar{1}01$), (110) (100) und auch (010), was Fischer (der das Stöhr'sche Präparat bestimmt hat) nicht angab. Immer liegt auf (010) eine Auslösungsschiefe von 32° ; (001), ($\bar{1}00$), (100) löschen gerade aus. Die Fläche (100) ist stark vorherrschend und bedingt annähernd tafelförmigen Habitus der Krystalle. In Anbetracht der klaren Uebereinstimmung hielt ich die Controlle von Fischer's Messungen für überflüssig.«

Die Molekulargewichtsbestimmung, im Depressimeter mittels Naphthalin ausgeführt, ergab als Mittel von 4 Bestimmungen $M = 326$, während sich 322 berechnet.

Aus dem Dibenzoat (0.6 g) wurde durch zweistündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure (auf 120°) die Base regenerirt, welche — der stark alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen — nach dem

¹⁾ Diese Mutterlaugen enthalten noch eine andere Base, welche intensiv basisch — aber ganz anders wie Piperidin und Dimethylpiperazin — riecht und vielleicht aus dem Amidophenol stammt.

Verdunsten des Lösungsmittels in prächtigen Krystallen hinterblieb; das charakteristische, von Stöhr beschriebene Phänomen der regenartig niederschwebenden, irisirenden Krystallflimmerchen war dabei sehr schön zu beobachten. Einmal aus Ligoïn umkrystallisirt, schmolz sie constant und scharf bei 117° , genau übereinstimmend mit einem Controllpräparat von reinem Lycetol; Stöhr beobachtete 118° . Die Angaben des Letzteren fanden wir sämmtlich genau bestätigt — bis auf die »Unlöslichkeit«¹⁾ der Base in Aether, denn, wie oben bemerkt, kann man dieselbe durch mehrmalige Extraction mit diesem Solvens aus stark alkalischer Lösung unschwer isoliren. Hinzuzufügen ist, dass sie sich aus sehr concentrirter, wässriger Lösung in erheblicher Menge mit Wasserdampf verflüchtigt.

Schliesslich wurde noch das Dinitrosamin hergestellt, pfeilbündelartig übereinander gelagerte Nadeln, welche genau wie eine Vergleichsprobe bei 172.5° schmolzen (Stöhr 172°).

Direct aus Kahlbaum'schem Amylalkohol gewonnene Basen.

30 kg »reiner« Amylalkohol wurden in Portionen von 1.5 kg derart mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, dass jedesmal 6 kg mit 1 Liter Säure in Berührung kamen; obwohl die Gesamtoperation zwei Mal durchgeführt wurde (d. h. also Behandlung von 30 kg Alkohol mit insgesamt 10 L Säure), zeigte sich, dass die Basen noch immer nicht vollständig entfernt worden waren.

Die vereinigten sauren Waschflüssigkeiten, auf etwa 2.5 L eingedampft, wurden mit 1 kg Eis und 1.4 kg Kaliumcarbonat versetzt, mit Natron stark alkalisirt und mit Dampf behandelt, bis das Destillat auf Zusatz von Sublimat klar blieb; diese Dampfdestillation wurde unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wiederholt. Das gesammte Destillat erstarrte, als es mit gesättigter, warmer Quecksilberchloridlösung versetzt wurde, zu einem steifen Krystallbrei, welcher abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet 240 g wog.

Die daraus unter Anwendung von 33 proc. Natronlauge und Wasserdampf regenerirten Basen wurden in ätherischer Lösung getrocknet, vom Lösungsmittel befreit²⁾ und mit Colonnenaufsatz dreimal bei 724 mm Druck durchfractionirt (Temperatur des Oelbades anfangs 140° , zum Schluss 190°). Dabei ergab sich folgendes Siedebild:

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 491 u. 494 »so gut wie unlöslich in Aether.« Die Base ist allerdings schwer löslich in Aether und kaltem Ligoïn.

²⁾ Dabei verflüchtigte sich ein kleiner Theil der Basen, welcher durch abermalige Colonnendestillation des Aethers gesammelt und mit der Hauptportion vereinigt wurde.

Fraction	Siedep.	Geruch	Gewicht
I	115—20 ⁰	rein und stark nach Pyridin	2.3 g
II	120—35 ⁰		2.0 »
III	135—355	nach Pyridin, aber	2.5 »
IV	136—40 ⁰	schwächer wie I u. II	9.2 »
V	140—45 ⁰	schwach nach	3.8 »
VI	145—50 ⁰	Pyridin	3.8 »
VII	151—53 ⁰	nach Dimethylpyrazin	1.0 »

Fraction VII zeigt ziemlich genau den von Stöhr angegebenen Siedepunkt des 2.5-Dimethylpyrazins und, wie die folgende Analyse beweist, auch die dieser Base eigene Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2$.

Procente: C 66.7, H 7.4.

Gef. » 66.1, » 7.46.

Jeden Zweifel an der Identität beseitigte die Untersuchung des Pikrats und Chloraurats. Ersteres, in Form prächtig glänzender gelber Nadeln erhalten, schmolz genau übereinstimmend mit demjenigen Salz, welches wir aus einer von Hrn. Stöhr gütigst übersandten 2.5-Dimethylpyrazinprobe hergestellt hatten, nämlich bei 155—156°; ebenso zeigte sich das Chloraurat in jeder Beziehung identisch mit einem Stöhr'schen Controllpräparat.

Fraction I — durch abgestufte Destillation (bei der geringen Menge von 2.3 g) nicht weiter zerlegbar — wurde in äthylalkoholischer Lösung mittels Natrium reducirt. Die in bekannter Weise isolirten Hydrobasen liessen sich in verdünnt wässriger Lösung mittels eines Dampfstroms in einen flüchtigen und einen nicht oder sehr schwer flüchtigen Theil zerlegen. Ersterer gab sich als Piperidin zu erkennen, als man seine ätherische Lösung mit Phenylsenfölversetzte; der Piperidylphenylthioharnstoff krystallisirte aus erkaltendem Lignoïn genau wie ein Vergleichspräparat, schmolz wie dieses bei 97° und lieferte nachfolgende Analysenzahlen:

Ber. für $(C_5H_{11}N + CSN \cdot C_6H_5)$.

Procente: C 65.45, H 7.27, N 12.73.

Gef. » 65.49, » 7.45, » 12.85.

Die schwer flüchtigen Basen wurden in alkalischer Lösung mittels Benzoylchlorid in Benzoate verwandelt, aus welchen sich durch achtmaliges Umkrystallisiren chemisch reines 2.5 Dibenzyldimethylpiperazin von allen oben angegebenen Eigenschaften isoliren liess.

Fraction I enthält demnach — neben anderen Körpern (Pyrazin, Methylpyrazin etc.?) — Pyridin und 2.5-Dimethylpyrazin.

Zum Schluss sei beiläufig erwähnt, dass wir auch einer sauerstoffhaltigen Base begegnet sind, als wir *p*-Amidophenol in einer Lösung von ungereinigtem Amylalkohol in oben angegebener Weise reducirten.

Die gesammten Rohbasen wurden in diesem Falle direct fractionirt, und die höchstübergehenden Parthieen theils mit Phenylcyanat, theils mit Platinchlorid versetzt. Ersteres erzeugte in ätherischer Lösung einen in Alkohol schwer löslichen und daraus in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirenden Harnstoff vom Schmp. 286° , welcher auf eine dreisäurige Basis $C_{10}H_{21}N_3O$ schliessen lässt:

Gef. Procente: C 67.39, H 6.71, N 15.5;

denn die Formel $C_{10}H_{21}N_3O + 3(C_7H_5NO)$ verlangt:

Procente: C 66.91, H 6.47, N 15.1.

Das aus derselben Basenfraction erhaltene, in orangeröthen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Säulen krystallisirende Chloroplatinat lieferte Werthe:

Procente: C 14.62—14.41, H 3.23—3.08, Pt 35.89,

welche ebenfalls auf eine Base von der Zusammensetzung $C_{10}H_{21}N_3O$ hinweisen, wie die für ein Chloroplatinat von der Formel $[C_{10}H_{21}N_3O]_2 [H_2PtCl_6]_3$ berechneten Zahlen zeigen:

Procente: C 14.76, H 2.95, Pt 35.85.

Wir begnügen uns mit diesen wenigen Angaben, da wir von der letzterwähnten Base zu wenig batten, um auch nur ihre Zusammensetzung mit Sicherheit feststellen zu können.

Herrn Dr. Alex. Meyenberg sprechen wir für seine hingebungs-volle, vortreffliche Assistenz unseren herzlichsten Dank aus.

Nachschrift.

Die soeben — nach Niederschrift unserer Mittheilung — erschienene Arbeit von Brandes und Stöhr¹⁾ bringt den Nachweis, dass die von Tanret aus Traubenzucker und Ammoniak gewonnenen Basen (die »Glucosine«) Pyridin, Pyrazin und Homologe des letzteren enthalten. Diese neueste Abhandlung und die unsrige ergänzen sich insofern, als gerade das Dimethylpyrazin, welches Brandes und Stöhr unter den Zuckerbasen zwar vermuthen, aber nicht nachweisen konnten, von uns aus Fuselöl in relativ beträchtlicher Menge isolirt werden konnte.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.

München. Chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 54, 481.