

cyclische Doppelbindung des Pulegons anlagerte, worauf die Gruppe .Mg.Hal. durch .H ersetzt wurde. Eine Oxydation mit Permanganat unterblieb teils aus Materialmangel, teils weil in beiden Fällen voraussichtlich β -Methyl-adipinsäure entstanden wäre.

Basel. Universitätslaboratorium.

196. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXIII.

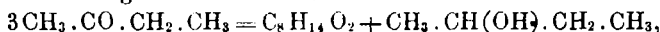
(Eingegangen am 9. Mai 1912.)

Verhalten des Methyl-äthyl-ketons.

In unserer XIX. Mitteilung¹⁾ bemerkten wir kurz, daß das Methyl-äthylketon in methyl- und äthylalkoholischer Lösung ein vom Aceton durchaus verschiedenes Verhalten gegenüber dem Lichte aufweist. Wie wir damals zeigten, lagert sich das Aceton an die beiden Alkohole an, um die entsprechenden Glykole, das Isobutylene- und das Trimethyläthylene-glykol zu bilden; gleichzeitig wird es aber auch reduziert zu Isopropylalkohol; die hierbei entstehenden Aldehyde, der Formaldehyd und der Acetaldehyd, kondensieren sich ihrerseits wieder mit den entsprechenden Alkoholen und geben so Veranlassung zur Bildung des Äthylen- und Dimethyläthylen-glykols. Bei der Anwendung von Methyl-äthyl-keton an Stelle des Acetons ließ sich mit aller Wahrscheinlichkeit ein ähnlicher Reaktionsvorgang erwarten. Statt dessen waren jedoch alle unsere Bemühungen, die Gegenwart eines Glykols aufzufinden, bisher vergebens.

Aus diesem Grunde haben wir nun die Untersuchung wieder von neuem aufgenommen; diese führte uns zu einem ganz unerwarteten und sehr bemerkenswerten Resultate. Unsere einschlägigen Studien sind allerdings noch nicht erschöpfend und bedürfen einer weiteren Ausdehnung, immerhin glauben wir aber schon in der Lage zu sein, uns bezüglich der Natur des Hauptreaktionsprodukts äußern zu können.

Das Methyl-äthyl-keton kondensiert sich im Lichte mit sich selbst, ganz unabhängig von der Gegenwart der Alkohole, unter Bildung eines Diketons; durch Reduktion entsteht gleichzeitig sekundärer Butylalkohol. Die statthabende Reaktion ließe sich etwa in folgender Weise ausdrücken:



¹⁾ B. 44, 1288 [1911].

und entspricht dem Typus der gegenseitigen Oxydations- und Reduktionsvorgänge, die das Licht so häufig hervorruft und begünstigt.

Im vorliegenden Falle bietet nun aber die Reaktion ein ganz besonderes Interesse, insofern das Kondensationsprodukt jenes *p*-Diketone ist, welches durch Einwirkung von Ammoniak Tetramethylpyrrol liefert.

Wir haben ferner beobachtet, daß andere, höhere Ketone ein ähnliches Verhalten aufweisen, und daß selbst auch das Aceton sich allerdings in sehr untergeordneter und beschränkter Weise, mit sich selbst kondensiert. Der mit Wasserdampf flüchtige Anteil des im vergangenen Jahre beschriebenen Einwirkungsprodukts von Aceton auf Äthylalkohol¹⁾ gibt nämlich, mit essigsäurem Ammonium in essigsaurer Lösung (Knoorrsche Reaktion) erhitzt, eine schwache aber deutliche Fichtenspan-Reaktion und eine starke Färbung mit der Ehrlichschen Lösung, woraus man auf die Gegenwart von Acetonylaceton schließen könnte.

Die Bildung von *p*-Diketonen im Licht ist im Hinblick auf die Entstehung von Pyrrolverbindungen in den Pflanzen als eine bemerkenswerte Reaktion zu begrüßen.

Methyl-äthyl-ke-ton in methylalkoholischer Lösung. Eine Lösung von 500 g Keton in einem Liter Methylalkohol wurde vom 31. März bis 1. Januar belichtet. Das in einem Kolben befindliche Reaktionsprodukt hatte eine lichtgelbe Farbe angenommen; wir haben es zunächst einer Destillation auf dem Wasserbad unterworfen, um den unangegiffenen Anteil zu entfernen, und dann den Rückstand mit Wasserdampf weiter destilliert. Hierbei blieb ein dickes, rotbraunes Öl zurück, das wir, auch wegen der geringen Menge, einstweilen beiseite gelassen haben.

Das Destillat, ca. 700 ccm, in dem sich die Hauptmenge der gebildeten Produkte befindet, wird mit kohlen-säurem Kalium ausgesalzen; die abgeschiedene und weiter getrocknete Ölschicht wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck zur Entfernung der leichter flüchtigen, bis 100° siedenden, Anteile destilliert.

In diesem Anteil befand sich der bei 99° siedende sekundäre Butylalkohol. Zu dessen Nachweis wurde die ganze Menge (14 g) zunächst mit einer konzentrierten Lösung von schweflig-säurem Natrium geschüttelt und so das darin enthaltene Keton entfernt. Der nicht verbundene Anteil, der jetzt von 90—100° sott, wurde mit Jod und Phosphor in das Jodid verwandelt. Es sott fast vollständig von 118 bis 120°. Das sekundäre Butyljodid siedet nach Lieben bei 119 bis 120°²⁾.

¹⁾ B. 44, 1282 [1911].

²⁾ Siehe Beilstein I, 193.

Der weniger flüchtige Anteil, der bei gewöhnlichem Druck über 100° sieden würde, wurde dann in vacuo weiter destilliert. Das Hauptprodukt, unter einem Druck von 15 mm zwischen 79° und 95° übergehend, besteht aus dem oben erwähnten Keton $C_8H_{14}O_2$. Es entsteht in gleicher Weise aus dem Methyläthylketon in äthylalkoholischer Lösung im Lichte; wir haben uns nun vorzugsweise dieses letzteren Versuchs zu genauerem Studium bedient, da wir in diesem Falle mit mehr Material gearbeitet haben.

Methyl-äthyl-keton in äthylalkoholischer Lösung. Eine Lösung von 1200 ccm Keton (vom Sdp. 79°) in 2400 ccm Äthylalkohol (99,8 %) wurde in Röhren vom 14. Juni bis 1. Januar 1912 dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die erste Verarbeitung des Produkts geschah in völlig gleicher Weise wie oben erwähnt; wir haben daher nicht nötig, noch einmal darauf zurückzukommen.

Nachdem wir das mit Wasserdampf flüchtige Produkt von dem bis 100° siedenden Anteil, welcher den sekundären Butylalkohol enthielt, befreit hatten, wurde der gebliebene Rückstand einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Auch hier ging die Hauptmenge unter 14 mm Druck zwischen 78—95° über. Bevor wir jedoch die eingehendere Untersuchung dieser Hauptfraktion unternahmen, haben wir nochmals versucht, ein etwa vorhandenes Glykol, das nach der Analogie mit dem entsprechenden Versuche mit Aceton sich hätte bilden können, zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde das ganze Destillat von neuem in Wasser gelöst und diese Lösung wiederholt ausgeäthert, unter der Annahme, daß ein etwa vorhandenes Glykol im Wasser hätte gelöst bleiben müssen.

Der aus dem Wasser schließlich nach dem völligen Aussalzen mit kohlen-saurem Kalium erhaltene Anteil war indessen höchst gering (1 g ca.); die Hauptmenge hingegen wurde vom Äther aufgenommen. Diese (24 g) vom Sdp. 78—95° wurde nun einer mehrfachen Destillation unterworfen, wobei das Hauptprodukt als zwischen 81—85° siedend aufgefangen werden konnte. Zur Analyse wurde die bei 82° unter 11 mm siedende Fraktion verwandt. Diese führte zur Formel $C_8H_{14}O_2$.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67,60, H 9,84.
Gef. » 67,24, 67,40, » 9,84, 9,81.

Die Verbindung stellt eine in Wasser lösliche Flüssigkeit dar von einem speziellen, etwas an Acetonylaceton erinnernden, aber mehr ausgesprochenen Geruch. An der Luft nimmt sie leicht saure Reaktion an. Die Haut färbt sie rot; diese Färbung macht sich indessen erst nach einigen Tagen bemerkbar, in ähnlicher Weise wie dies das Alloxan tut. Wir sind nicht der Meinung, daß diese Fraktion aus

einer einheitlichen Verbindung besteht; daß aber in ihr ein Diketon von der oben erwähnten Formel enthalten ist, beweist das Dioxim $C_8H_{14}(N.OH)_2$, welches entsteht durch Einwirkenlassen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat (9 g in 20 ccm Wasser und 25 ccm Alkohol und 22 g kohlensaures Natrium) auf die in Rede stehende Fraktion (7 g). Das am Rückflußkühler auf dem Wasserbad während 15 Stunden erhitzte Gemisch läßt nach dem Entfernen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser das Dioxim (2.8 g) zurück, das, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, in glänzenden, großen, bei 202° schmelzenden Prismen sich abscheidet. In vacuo über Schwefelsäure verwittern sie unter Verlust von einem Molekül Wasser.

$C_8H_{16}O_2N_2 + H_2O$. Ber. H_2O 9.47. Gef. H_2O 9.55, 9.55.

$C_8H_{16}O_2N_2$. Ber. C 55.81, H 9.27, N 16.28.

Gef. » 55.91, » 9.54, » 16.33.

Das Dioxim ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther und läßt sich am besten aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisieren.

Die alkalische Lösung, aus der sich das Dioxim ausgeschieden hatte, wurde angesäuert und wiederholt ausgeäthert. So erhielten wir noch ein dickes, farbloses Öl, das langsam nach einiger Zeit krystalinisch erstarrte.

Da seine Menge aber immerhin eine geringe war im Verhältnis zum angewandten Produkt, möchten wir daraus schließen, daß darin noch eine andere Substanz enthalten war, die mit Hydroxylamin sich nicht verbindet.

Um die Natur des in der erwähnten Hauptfraktion enthaltenen Diketons zu bestimmen, glaubten wir sofort uns der Knorr'schen Reaktion bedienen zu müssen, da nach unserer Annahme die Kondensation des Methyläthylketons zu einem *p*-Diketon geführt hatte. Beim Erhitzen einer kleinen Menge des erwähnten Öls in Essigsäure mit essigsauerm Ammonium färbt sich die Flüssigkeit auch sofort braun; beim Verdünnen mit Wasser und Absättigen der Lösung mit Alkali scheiden sich glänzende Blättchen von fäkalem Geruch ab, die den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schwach röten und die Ehrlich'sche Reaktion geben. Die Bildung eines Pyrrolderivats war also somit bewiesen.

Um es in größerer Menge zu erhalten, bedienten wir uns in der Folge der Paal'schen Reaktion, indem wir das das Diketon enthaltende Öl mit alkoholischem Ammoniak im Rohr im siedenden Wasserbad während einer Stunde erhitzten. Aus dem gelb gefärbten Rohrinhalt schieden sich auf Zusatz von Wasser die schon oben erwähnten perlmutterglänzenden Blättchen ab. Da die Substanz an der Luft

ungemein leicht veränderlich ist, haben wir immer nur mit kleinen Mengen gearbeitet und das erhaltene Produkt sogleich direkt analysiert, ohne es vorher weiter zu reinigen. Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung wurde unvollständig mit Wasser gefällt und die so erhaltenen perlmutterglänzenden Blättchen, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser kurz gewaschen, abgepreßt zwischen Filterpapier und im Vakuum kurze Zeit getrocknet. Die so erhaltene Verbindung ist fast farblos; sie hatte den Schmp. 114° , gab keine Fichtenspan-Reaktion und mit dem Ehrlichschen Reagens nur eine ganz schwache rötliche Färbung. Die Analyse führte zur Formel $C_8H_{13}N$.

$C_8H_{13}N$. Ber. C 78.05, H 10.57, N 11.38.

Gef. » 77.66, » 10.80, » 11.39.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50%. Aus der alkoholischen Lösung, aus der durch unvollständigen Zusatz von Wasser die eben beschriebene Verbindung erhalten worden war, fällt nach weiterer Zugabe von Wasser ein gelbbraun gefärbtes, zum größten Teil öliges Produkt heraus, das eine sehr starke Ehrlichsche Reaktion gibt.

Die bei 114° schmelzende Pyrrolverbindung ist leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; sie ist ungemein leicht veränderlich an der Luft, indem sie sich zunächst gelb färbt, dann mehr und mehr braun und schließlich ganz verharzt. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig, aber sie zersetzt sich zum Teil bei der Destillation. Das gelbgefärbte Destillat gibt nun die Ehrlichsche Reaktion.

Auf Zugabe einer gesättigten ätherischen Lösung von Pikrinsäure zu der festen Pyrrolverbindung färbt sich die Lösung sofort dunkelbraun, und es scheiden sich, wenn die Pyrrolverbindung genügend rein war, beim Köhlen mit Eis sofort gelb gefärbte Prismen ab, die aufs Filter geworfen und mit wenig Äther nachgewaschen, bei 130° schmelzen.

Das auf diese Weise erhaltene Pikrat $C_8H_{13}N, C_6H_2(NO_2)_3.OH$ ist weit beständiger und läßt sich während einiger Zeit aufbewahren.

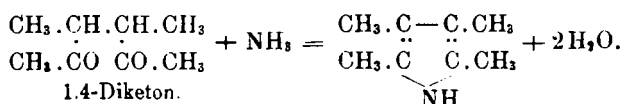
$C_{14}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 15.91. Gef. N 15.77.

Es ist unlöslich in Petroläther; aus Benzol krystallisiert es in großen, glänzenden, wohl ausgebildeten, gelbbraun gefärbten Krystallen.

Aus dem Pikrat erhielten wir durch Behandlung mit der nötigen Menge Natronlauge in Äther die freie Pyrrolverbindung in Gestalt von perlmutterglänzenden, fast farblosen Blättchen, die die Ehrlichsche Reaktion nicht geben. Kocht man hingegen die Krystalle mit Wasser, so erhält man die Reaktion.

Wir haben auch die Verbindung mit Trinitro-resorcin (Styphninsäure) dargestellt und erhielten sie in Gestalt von rotbraunen Nadeln vom Schmp. 159° .

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht nun hervor, daß durch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das unter Einwirkung des Lichts auf Methyläthylketon entstandene Diketon eine Pyrrolverbindung entsteht, die, falls sie genügend rein ist, weder die Fichtenspan-Reaktion, noch die Ehrlichsche Reaktion mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd gibt. Nach den schönen Untersuchungen von Willstätter über das Phyllopyrrol wäre dies gerade die charakteristische Eigenschaft der vollständig am Kohlenstoff substituierten Pyrrole. Unsere Verbindung ist demnach als Tetramethyl-pyrrol anzusprechen, und dem Diketon, dem es seinen Ursprung verdankt, käme die folgende Formel zu:



Es bleibt natürlich noch zu entscheiden, ob dieses Diketon das einzige Produkt in dem von uns untersuchten Destillat darstellt, oder ob noch andere Verbindungen darin enthalten sind. Weitere Untersuchungen sollen darüber entscheiden.

Unser gemeinschaftlicher Freund, Hr. Prof. Giuseppe Plancher in Parma, teilte uns mit, daß er das Tetramethyl-pyrrol aus dem Trimethyl-acetyl-pyrrol durch Erhitzen mit Natriummethylat erhalten hat; sein Produkt schmilzt bei 111° und hat dieselben Eigenschaften wie das unserige.

Mehr oder weniger leicht reagiert das von uns erhaltene *p*-Diketon auch mit den Aminen; wir haben noch das Verhalten zu Phenylhydrazin und *p*-Phenylendiamin untersucht und glauben, daß die erhaltenen Substanzen als Pyrrolverbindungen anzusprechen seien.

Phenylhydrazin gibt in essigsaurer Lösung mit dem Diketon anfangs eine ölige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Methylalkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 130°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 78.50, H 8.41, N 13.08.

Gef. » 78.46, » 8.32, » 13.23.

Die Verbindung ist löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser; sie ist ziemlich beständig.

p-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung ganz kurze Zeit mit dem Diketon auf dem Wasserbad erwärmt, bildet eine schwach rötlich gefärbte Lösung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Öl ab, das sogleich krystallinisch erstarrt.

Aus Alkohol erhält man ganz schwach gefärbte, prismatische Krystalle, die zwischen 174—175° schmelzen. Die Zusammensetzung der Verbindung,

die isomer mit der vorigen ist, läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:
 $C_8H_{11}O_2 + C_6H_4(NH_2)_2 = 2H_2O + C_{14}H_{18}N_2$.

$C_{14}H_{18}N_2$. Ber. C 78.50, H 8.41, N 13.08.
 Gef. » 78.62, » 8.43, » 13.01.

Die Verbindung ist ziemlich beständig und läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren: die alkoholischen Lösungen färben sich nach einiger Zeit rot.

Wir haben uns bisher nur mit dem bei der Destillation mit Wasserdampf flüchtigen Anteil des ursprünglichen Rohprodukts beschäftigt. Der Rückstand von der Destillation hingegen, der durch Filtrieren von einem verharzten, braunen, dicken Öl getrennt war, lieferte uns nach dem Aussalzen mit kohlensaurem Kalium eine geringe ölige Abscheidung, die unter einem Druck von 15 mm zwischen 80° und 150° überging. Auch sie läßt sich fast vollständig wieder aus der wäßrigen Lösung mit Äther ausziehen. Das weitere Studium dieses Produkts muß einer erneuten Untersuchung vorbehalten bleiben: da nämlich nur der flüchtigste Anteil dieses Produkts die Knorr'sche Reaktion gibt, scheint es, als ob darin Verbindungen enthalten seien, die anderer Natur sind, als das vorher beschriebene Diketon.

Zum Schluß möchten wir noch der eifrigen Unterstützung des Hrn. Dr. Fedro Pirani, der wir uns wieder zu erfreuen hatten, dankend Erwähnung tun.

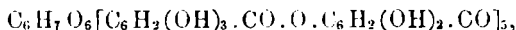
Bologna, 3. Mai 1912.

197. R. J. Manning und M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

[X. Mitteilung¹⁾.]

(Eingegangen am 2. Mai 1912.)

In Anbetracht der vor kurzem erschienenen Mitteilung von Emil Fischer und K. Freudenberg²⁾, die gefunden haben, daß das von ihnen untersuchte Tannin (Kahlbaum und Merck) 7—8 % Glucose enthält und daher annehmen, daß Tannin eine Penta-digalloyl-glucose,



ist, möchten wir Folgendes über unsere Erfahrungen bezügl. des Glucosid-Charakters des Tannins (Schering) mitteilen. Vor unge-

¹⁾ M. Nierenstein, B. **38**, 3641 [1905]; **40**, 917 [1907]; **41**, 77, 3015 [1908]; **42**, 1122, 3552 [1909]; **43**, 628 [1910]; A. **386**, 318 [1912]; **388**, 223 [1912].

²⁾ B. **45**, 915 [1912].