

säure. Daraus berechnet sich, daß in 180 kg Hainbuchenblättern 0.1550 g und in 1 kg nur 0.0008613 g Formaldehyd vorhanden sind.

Es wurden dann noch viele Versuche unternommen, die Ameisensäure als solche aus dem Säuregemisch abzuscheiden. Aber alle dahin zielenden Versuche sind fehlgeschlagen, was auch weiter nicht verwunderlich ist, wenn man die durch den vorhergehenden Versuch ermittelten kleinen Mengen Ameisensäure, welche in dem Säuregemisch vorhanden sind, in Betracht zieht. Man erhält aus 180 g Blättern 12 g trockne Natriumsalze der in Äther unlöslichen Säuren. Aus der eben aufgeführten quantitativen Bestimmung geht hervor, daß in diesen 12 g 0.3514 g ameisen-saures Natrium vorhanden sind; es sind also 34-mal soviel andere Natriumsalze als Natriumformiat vorhanden, und es dürfte nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse unmöglich sein, solche kleine Mengen Ameisensäure aus einer Mischung mit ihren nächst höheren Homologen abzuscheiden.

Die drei Reaktionen zeigen in einwandfreier Weise, daß in dem in Äther unlöslichen Säuregemisch Ameisensäure vorhanden ist. Da diese Ameisensäure durch Oxydation ihres Aldehyds mit Silberoxyd entstanden ist, so schließt ihr Nachweis auch den Nachweis von Formaldehyd in der Hainbuche in sich.

Durch unsere Untersuchungen ist also die Gegenwart von Formaldehyd in den Pflanzen und damit die Grundlage der Baeyerschen Assimilationshypothese sichergestellt.

219. M. Scholtz:

Über die Natur des Picolids und Pyrrocolins.

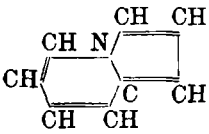
[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald; pharmazeut. Abteilung.]

(Eingegangen am 13. Mai 1912.)

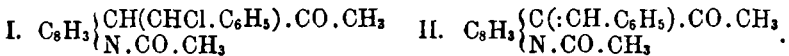
Vor kurzem zeigte ich, daß aus α -Picolin und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 220° eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_2N$ entsteht, die keine basischen Eigenschaften besitzt, und der ich den Namen Picolid beilegte¹⁾. Die Natur dieser Verbindung ist noch nicht aufgeklärt, doch ließ sich nachweisen, daß sie zwei Acetylene in der durch die folgende Formel ausgedrückten Anordnung enthält: $C_8H_5 \begin{cases} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ N \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$. Beim Kochen mit Salzsäure werden

¹⁾ B. 45, 734 [1912].

die beiden Acetyle abgespalten unter Bildung einer Base, C_8H_7N , die Pyrrocolin genannt wurde, und der ich die nebenstehende Formel zuschrieb, wonach sie als eine Kombination des Pyrrols mit Dihydropyridin zu betrachten ist. Wie in der vorigen Arbeit gezeigt wurde, kondensiert sich das Picolid in al-

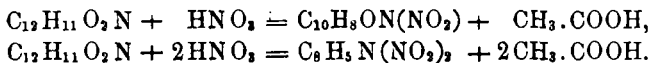


koholisch-alkalischer Lösung mit zwei Molekeln aromatischer Aldehyde. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß in Eisessiglösung auch unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff Kondensation zwischen Picolid und Benzaldehyd stattfindet, doch wird hierbei nur eine Molekel Benzaldehyd aufgenommen. Man erhält zunächst ein Hydrochlorid, dem, da die Kondensation in saurer Lösung erfahrungsgemäß am Methylen stattfindet, die Formel I zukommen wird.



Schon beim Kochen mit Alkohol verliert die Verbindung Chlorwasserstoff und geht in das Monobenzal-picolid von der Formel II über.

Sehr empfindlich ist das Picolid gegen Salpetersäure. Diese wirkt aber weder oxydierend, noch einfach nitrierend, sondern es werden je nach der Konzentration der Säure ein oder zwei Acetyle des Picolids abgespalten und durch Nitrogruppen ersetzt:



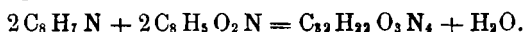
Beide Nitroverbindungen sind gelbe, sehr schön krystallisierende Verbindungen. Die zweite erscheint nach ihrer Formel als ein Din Nitro-pyrrocolin. Ob sie wirklich als ein solches aufzufassen ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Eine direkte Nitrierung des Pyrrocolins läßt sich wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel nicht ausführen. Auch der Versuch, aus der Mononitroverbindung durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure das zweite Acetyl abzuspalten, was in Analogie mit der Überführung des Picolids in Pyrrocolin zu einem Mononitropyrrocolin führen könnte, gelang nicht.

Gleich dem Pyrrol und Indol tritt das Pyrrocolin mit Aldehyden unter Wasseraustritt zusammen, wobei anzunehmen ist, daß der Aldehyd in eins der beiden β -Wasserstoffatome des Pyrrolringes des Pyrrocolins eingreift¹⁾. Es wäre nun als wesentliche Stütze der oben angeführten Formel des Pyrrocolins zu betrachten, wenn sich der Nachweis führen ließe, daß sein Pyrrolring noch drei an Kohlenstoff

¹⁾ B. 45, 738 [1912].

gebundene Wasserstoffatome enthält. Die Wasserstoffatome der Methin-
gruppen des Pyrrols sind sehr leicht ersetzbar und werden z. B. bei
der Einwirkung von Methyljodid auf Pyrrol bei höherer Temperatur
leicht durch Methyl- vertreten ¹⁾. Auch das Pyrrocolin läßt sich auf
diese Weise methylieren. Wird es mit Jodmethyl und Methylalkohol
auf 120° erhitzt, so bilden sich in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle,
die nach dem Resultat der Analyse zunächst für das jodwasserstoff-
saure Salz des gesuchten Trimethylpyrrocolins gehalten wurden. Es
stellte sich aber heraus, daß die Verbindung das Jodmethylat eines
Dimethyl-pyrrocolins, $C_8H_5(CH_3)_2N, CH_3J$, darstellt. Die Reak-
tion verläuft also ebenso, wie sie Ciamician und Anderlini ²⁾ beim
N-Methylpyrrol beobachteten, bei dem unter denselben Bedingungen
zwei Methyl- an die Kohlenstoffatome des Pyrrols treten.

In der vorigen Mitteilung wurde die intensive Farbenreaktion
erwähnt, die das Pyrrocolin gleich anderen Pyrrolderivaten mit Isatin
gibt. Es gelingt aber auch, aus Isatin und Pyrrocolin eine sehr schön
krystallisierende farblose Verbindung zu erhalten. Die tiefviolett
gefärbte und die farblose Verbindung entstehen beide beim Kochen
von Pyrrocolin und Isatin in Eisessiglösung, und es hängt ganz von
den Mengenverhältnissen ab, ob sich die eine oder die andere Ver-
bindung bildet. Die krystallisierte Verbindung besteht aus sehr hoch
schmelzenden, farblosen Tafeln und ist nach dem Resultat der Analyse
durch die folgende Reaktion entstanden:



Durch eine analoge Reaktion, also unter Zusammentritt je zweier
Molekeln der Reagenzien unter Austritt einer Molekel Wasser, entsteht
nach Ciamician und Silber ³⁾ aus Pyrrol und Isatin das Pyrrol-
indophenin, das aber einen tiefblauen Farbstoff darstellt. Übrigens er-
hielten V. Meyer und O. Stadler ⁴⁾ auch aus Pyrrol und Isatin
neben dem bekannten blauen Farbstoff eine aus farblosen Krystallen
bestehende Verbindung, die wegen ihrer geringen Menge nicht genauer
untersucht wurde.

Auch einfache Ketone kondensieren sich leicht mit Pyrrocolin.
Die Reaktion findet schon bei kurzem Erwärmen in Eisessiglösung
statt und führt zu Verbindungen, die aus zwei Molekeln Pyrrocolin
und einer Molekel Keton unter Wasseraustritt entstanden sind. Die
Verbindungen mit Aceton und Acetophenon haben daher die
Formeln $(C_8H_6N)_2C(CH_3)_2$ und $(C_8H_6N)_2C(CH_3)(C_6H_5)$. Die starke

¹⁾ Vergl. Ciamician, B. 37, 4227 [1904]. ²⁾ B. 21, 656 [1888].

³⁾ B. 17, 142 [1881]. ⁴⁾ B. 17, 1036 [1884].

Neigung der Aldehyd-Kondensationsprodukte zur Blaufärbung haben diese Verbindungen nicht.

Auch durch Säureradikale ist der Pyrrol-Wasserstoff des Pyrrocolins leicht ersetzbar. Kocht man es mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht Acetyl-pyrrocolin, $\text{NC}_8\text{H}_6\text{.CO.CH}_3$. Nach Ciamician¹⁾ tritt beim Pyrrol unter ähnlichen Verhältnissen das Acetyl in die α -Stellung zum Stickstoff, während bei der von E. Fischer²⁾ ausgeführten Acetylierung des α -Methylindols das Acetyl die β -Stellung einnimmt. Im Pyrrocolin sind beide β -Stellungen und eine α -Stellung unbesetzt, und zwar sind die β -Stellungen unter sich verschieden, es könnten also drei verschiedene Acetylpyrrocoline entstehen. Welche dieser Verbindungen hier vorliegt, ist zunächst nicht zu entscheiden. Daß sich das Acetyl an einem der Kohlenstoffatome befindet, und nicht am Stickstoff, daß die Verbindung mithin als Pyrrocolyl-methyl-keton zu betrachten ist, ergibt sich daraus, daß sie sich in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Benzaldehyd zu einer gut krystallisierenden, gelben Verbindung, dem [Benzal-acetyl]-pyrrocolin, $\text{NC}_8\text{H}_6\text{.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_5$, kondensiert.

Experimenteller Teil.

Picolid und Benzaldehyd.

2 Tle. Picolid und 10 Tle. Benzaldehyd wurden in 10 Tln. Eisessig gelöst. Die Mischung wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Im Laufe einiger Stunden schied sich eine rote Krystallmasse ab, die mit Äther ausgewaschen wurde. Die Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei etwa 125°. Sie stellt das Hydrochlorid des Benzal-picolids dar: $\text{CH}_3\text{.CO.N:C}_8\text{H}_3\text{.CH(CHCl.C}_6\text{H}_5\text{).CO.CH}_3$.

0.1859 g Sbst.: 0.4803 g CO_2 , 0.0864 g H_2O . — 0.2464 g Sbst.: 7.9 ccm N (21°, 765 mm). — 0.2357 g Sbst.: 0.0994 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 70.0, H 4.9, N 3.9, Cl 10.8.

Gef. » 70.4, » 5.2, » 3.7, » 10.5.

Wird das Hydrochlorid mit Alkohol gekocht, so geht es unter Abgabe von Chlorwasserstoff in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich grünlichgelbe Krystalle aus, die das Benzal-picolid darstellen: $\text{CH}_3\text{.CO.N:C}_8\text{H}_3\text{.C(:CH.C}_6\text{H}_5\text{).CO.CH}_3$. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 157°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv roter Farbe, während die Dibenzalverbindung mit Schwefelsäure eine Violettfärbung gibt³⁾.

1) B. 37, 4239 [1904]. 2) A. 242, 379 [1887]. 3) B. 45, 741 [1912].

Picolid und Salpetersäure.

Picolid löst sich in konzentrierter Salpetersäure, aber sehr bald erfolgt die Ausscheidung gelber Krystalle. Die Reaktion führt je nach der Temperatur und Konzentration der Säure zu zwei verschiedenen Verbindungen, die man am besten auf folgende Weise erhält.

2 g Picolid werden in 20 ccm Eisessig gelöst, die kalte Lösung wird mit 10 ccm 25-prozentiger Salpetersäure versetzt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Bis zum nächsten Tage findet eine Ausscheidung gelber Krystalle statt. Die Verbindung löst sich nur wenig in heißem Alkohol, leicht in Pyridin und heißem Eisessig. Aus mäßig verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, bildet sie gelbe Nadeln von Schmp. 196°. Sie ist, wie oben angegeben, durch Ersatz eines Acetyls des Picolids durch eine Nitrogruppe entstanden und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_8ON(NO_2)$.

0.1829 g Sbst.: 0.3922 g CO_2 , 0.0693 g H_2O . — 0.2162 g Sbst.: 27 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{10}H_8O_3N_2$. Ber. C 58.8, H 3.9, N 13.7.

Gef. » 58.5, » 4.2, » 14.0.

Die andere Verbindung, die durch Ersatz beider Acetyls des Picolids durch Nitrogruppen entsteht, bildet sich, wenn man 2 g Picolid in 20 ccm Eisessig löst, 15 ccm konzentrierte Salpetersäure zusetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es findet eine lebhafte Entwicklung roter Dämpfe statt; bald beginnt Krystallausscheidung, und nach zehn Minuten ist die Reaktion beendet. Die Krystalle sind in heißem Alkohol fast gar nicht und auch in heißem Eisessig nur wenig löslich. Aus diesem umkrystallisiert, stellen sie große, gelbe Tafeln von Schmp. 229° dar. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines Dinro-pyrrocolins, $C_8H_5N(NO_2)_2$.

0.1818 g Sbst.: 0.3090 g CO_2 , 0.0445 g H_2O . — 0.1257 g Sbst.: 22.6 ccm N (21°, 754 mm).

$C_8H_5O_4N_2$. Ber. C 46.4, H 2.4, N 20.3.

Gef. » 46.3, » 2.7, » 20.1.

Beide Nitroverbindungen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe und werden durch Wasser unverändert ausgefällt.

Methylierung des Pyrrocolins.

2 g Pyrrocolin wurden mit 5 g Methyljodid und 5 g Methylalkohol im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt ist nach dem Erkalten dickflüssig und durchsetzt von Krystallen. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand mit Äther verrieben,

wobei man eine braune Krystallmasse erhält, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Wird die alkoholische Lösung durch Äther gefällt, so entstehen farblose, bei 180° schmelzende Blättchen. Natronlauge ruft in der wäßrigen Lösung der Verbindung keine Fällung hervor, sondern verursacht eine lebhaft Rosafärbung, hingegen erhält man beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende Lösung. Die Krystalle stellen mithin ein Jodmethylat dar, und zwar zeigt die Analyse, daß zwei Methyle in das Pyrrocolin eingetreten sind. Es liegt mithin das Jodmethylat des Dimethyl-pyrrocolins vor: $C_8H_5(CH_3)_2N, CH_2J$.

0.1971 g Sbst.: 0.3335 g CO_2 , 0.0901 g H_2O . — 0.2188 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 760 mm). — 0.1282 g Sbst.: 0.1044 g AgJ.

$C_{11}H_{14}NJ$. Ber. C 46.0, H 4.9, N 4.9, J 44.2.
Gef. » 46.1, » 5.1, » 4.8, » 43.9.

Pyrrocolin und Isatin.

Die in der vorigen Mitteilung beschriebene Isatinreaktion, die zu einer tiefvioletten Färbung führt, erhält man beim Kochen von Isatin mit einem Überschuß des Pyrrocolins in Eisessiglösung. Die farblose Verbindung hingegen entsteht, wenn gleiche Mengen Isatin und Pyrrocolin auf einander einwirken und zwar am besten bei Anwendung ganz kleiner Mengen. Man löst 0.2 g Isatin und ebensoviel Pyrrocolin in je 10 ccm Eisessig, die Lösungen werden kalt gemischt und gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich blau, aber sehr bald scheidet sich ein aus farblosen Tafeln bestehender Niederschlag aus, der durch Auswaschen mit Alkohol schneeweiß erhalten wird. In feuchtem Zustande färbt sich die Verbindung an der Luft allmählich blau. Bei 300° ist sie noch nicht geschmolzen.

0.1469 g Sbst.: 0.4039 g CO_2 , 0.0601 g H_2O . — 0.1621 g Sbst.: 0.4461 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.1876 g Sbst.: 17.3 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{22}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 75.3, H 4.3, N 10.9.
Gef. » 75.0, 75.0, » 4.5, 4.6, » 10.7.

Pyrrocolin und Ketone.

Werden gleiche Mengen Pyrrocolin und Aceton in Eisessiglösung gekocht, so nimmt die Lösung burgunderrote Farbe an, und nach wenigen Minuten erfolgt die Abscheidung eines gelbgrauen Niederschlages. Durch Alkoholzusatz wird die Fällung vervollständigt. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich. Zur Reinigung wurde sie in Pyridin, worin sie leicht löslich ist, gelöst und durch Alkohol gefällt. Sie bildet dann ein gelbes, krystallinisches

Pulver. Bei 230° beginnt sie sich dunkel zu färben und schmilzt bei 244—246° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Die Verbindung ist aus zwei Molekeln Pyrrocolin und einer Molekel Aceton unter Wasser-
austritt entstanden: $(C_8H_6N)_2C(CH_3)_2$.

0.1841 g Sbst.: 0.5631 g CO_2 , 0.1164 g H_2O . — 0.1316 g Sbst.: 11 ccm N (15°, 770 mm).

$C_{19}H_{18}N_2$. Ber. C 83.2, H 6.6, N 10.2.

Gef. » 83.4, » 6.9, » 10.0.

Die Verbindung aus Pyrrocolin und Acetophenon, $(C_8H_6N)_2C(CH_3)(C_6H_5)$, wird ebenso gewonnen. Sie stellt ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver dar, das in Alkohol, Äther und Eisessig unlöslich, in Pyridin leicht löslich ist, und schmilzt bei 98°.

0.1926 g Sbst.: 0.6051 g CO_2 , 0.1095 g H_2O . — 0.1296 g Sbst.: 9.0 ccm N (16°, 769 mm).

$C_{24}H_{20}N_2$. Ber. C 85.7, H 5.9, N 8.3.

Gef. » 85.7, » 6.3, » 8.1.

Acetyl-pyrrocolin, $NC_8H_6.CO.CH_3$.

Zur Acetylierung wird das Pyrrocolin mit dem gleichen Gewicht entwässertem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid sechs Stunden lang gekocht. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung des Essigsäureanhydrids mit Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es scheidet sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt wiederum ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden kann, aber bei 288° unter nur geringer Zersetzung siedet. Unter 18 mm Druck destilliert es bei 195°. Es stellt dann ein gelbes, etwas dickflüssiges Öl dar, das sich an der Luft allmählich grün und dann blau färbt. Durch Schütteln mit Alkalien verliert es die blaue Farbe wieder. Bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali bleibt das Acetylpyrrocolin unverändert.

0.1711 g Sbst.: 0.4723 g CO_2 , 0.0923 g H_2O .

$C_{10}H_9ON$. Ber. C 75.5, H 5.7.

Gef. » 75.3, » 6.0.

Zur Darstellung des [Benzal-acetyl]-pyrrocolins, $NC_8H_6.CO.CH:CH.C_6H_5$, wurden 1 g Acetylpyrrocolin und 1.5 g Benzaldehyd in 10 g Alkohol gelöst und 1 g 10-prozentiger Natronlauge hinzugefügt. Eine freiwillige Ausscheidung erfolgt auch im Laufe mehrerer Tage nicht, aber auf Wasserzusatz fällt ein Öl aus, das allmählich zu großen, gelben Krystallen erstarrt. Die Verbindung ist in heißem Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in gelben Nadeln

vom Schmp. 127° ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blutroter Farbe.

0.1804 g Sbst.: 0.5471 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₇H₁₃ON. Ber. C 82.6, H 5.3.

Gef. » 82.7, » 5.5.

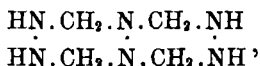
**220. K. A. Hofmann und Douglas Storm:
Tetraformal-trisazin aus Formaldehyd und Hydrazinhydrat,
ein neues Reduktionsmittel für die analytische Chemie.**

[Mitteilung a. d. Anorg.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 29. Mai 1912.)

Bekanntlich findet das Hydrazin in der analytischen Chemie Verwendung zur Fällung der edleren Metalle und Nichtmetalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, Platinmetalle, Selen, Tellur. Doch ist die reduzierende Kraft des Hydrazins zu groß, um feinere Unterschiede zwischen den Edelmetallen treffen zu lassen, und sie bewirkt auch das Mitfallen von unedlen Metallen, wie z. B. Kupfer und Wismut. Zudem liefert die rapide verlaufende Reduktion mittels Hydrazin ohne besondere Vorsichtsmaßregeln sehr fein verteilte, schwer filtrierbare Niederschläge¹⁾, und sie gestattet nicht die Herstellung festhaftender Metallabscheidungen auf Glas. Da ferner das Hydrazinhydrat wegen seiner Wirkung auf Glas Alkali enthält und die Hydrazinsalze nur nach Zusatz von Alkalilaugen verwendbar sind, ist die Mitbestimmung von Alkalien nicht möglich. Hydroxylamin zeigt öfters störende Oxydationswirkungen und ist nur als Salz haltbar, so daß stets die betreffende Säure in das Analysenmaterial gelangt.

Wir suchten deshalb nach einem alkali- und säurefreien Reduktionsmittel, das milder wirkt als Hydrazin, und fanden ein solches in dem bisher unbekanntem Tetraformal-trisazin, C₄H₁₂N₆, das sich leicht aus Formaldehydlösung und Hydrazinhydrat in guter Ausbeute und schön krystallisiert darstellen läßt. Die nähere Untersuchung, über die wir hier berichten, führte zur Annahme der Formel



wonach dieses Azin als Bis-hexahydrate triazin aufzufassen ist, und

¹⁾ Ephraim, B. 44, 389: »In der Tat besitzt das Hydrazin ein enormes Vermögen, Krystalloide in Kolloide zu verwandeln«.