

206. Jakob Dodonow und Ekaterina Soschestwenskaja: Über das Vorkommen von Pyridinbasen im Teeröl aus russischen bituminösen Schiefen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landwirtschaftl. Instituts Saratow.]

(Eingegangen am 19. März 1929.)

Bekanntlich kommen die Pyridinbasen, ein ständiger Bestandteil des Steinkohlen-Teers, auch in den Teerölen aus einigen bituminösen Schiefen vor¹⁾. Die Untersuchungen von H. Scheibler²⁾ über die schwefelreichen, bituminösen Teeröle und von uns³⁾ über das Teeröl aus russischen bituminösen Schiefen (aus den Kaschpirsky-Gruben im Gebiet der mittleren Wolga) haben gezeigt, daß in diesen Ölen Thiophen und Thiophen-Abkömmlinge zu den Hauptbestandteilen gehören. Wie seinerzeit betont wurde⁴⁾, konnten dagegen in unserem Falle nur sehr kleine Mengen Benzol und Toluol aufgefunden werden.

Es war demnach von Interesse, dasselbe Teeröl auf andere heterocyclische Verbindungen, vor allem auf Pyridinbasen, zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden ziemlich große Mengen des Öls zunächst einer groben fraktionierten Destillation unterworfen und die dabei erhaltenen, bei 650 mm Druck unterhalb 250° siedenden Anteile (jeder für sich) mit Schwefelsäure behandelt. Aus der schwefelsauren Lösung wurden dann die Pyridin- (und Chinolin-)Basen, wie üblich, mit Alkali freigemacht. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwas mehr als 1%, auf das ganze, in Arbeit genommene Ausgangsmaterial berechnet; hierzu sei bemerkt, daß der Prozentgehalt des Steinkohlen-Teers an Pyridinbasen nicht über wenige Zehntelprocente hinausgeht⁵⁾.

Zur Isolierung der individuellen Verbindungen wurden die auf diese Weise gewonnenen Ölmengen zunächst mehrmals überdestilliert; hiernach ließen sich aus den einzelnen, im Bereiche weniger Grade siedenden Fraktionen mehrere Vertreter der Pyridinbasen — als Quecksilberchlorid-Doppelsalze — rein isolieren. Mit Sicherheit wurden bisher Pyridin, α - und β -Picolin, 2,4-, 2,5- und 2,6-Lutidin nachgewiesen. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

20.2 kg Rohöl vom spez. Gew. 0.990 bei 20° destillierte man unter 650 mm Druck aus einer eisernen Retorte; hierbei wurden aufgefangen:

| | |
|--|----------------------|
| 1. Fraktion, Sdp. 140—180°, spez. Gew. 0.892 bei 20°, 2250 g . . . | 11.1 % |
| 2. „ „ „ 180—200°, „ „ 0.931 „ 20°, 680 g . . . | 3.3 % |
| 3. „ „ „ 200—250°, „ „ 0.940 „ 20°, 4070 g . . . | 20.1 % |
| 4. Rückstand | 13200 g . . . 65.4 % |

Die Fraktionen 1—2 und 1180 g von der 3. Fraktion wurden (jede für sich) mit Alkali von Phenolen befreit und dann mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.3 behandelt. Aus der schwefelsauren Lösung wurden die Basen mit Natronlauge freigemacht, mit Äther aufgenommen und mit Ätznatron getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wogen die erhaltenen Basen: 1. Fraktion . . 53 g, 2. Fraktion . . 18.5 g, 3. Fraktion (aus 1180 g) . . 49 g. Daraus berechnet sich die Ausbeute zu 1.1%.

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 103. ²⁾ B. 48, 1815 [1915], 49, 2595 [1916].

³⁾ J. Dodonow und E. Soschestwenskaja, B. 59, 2202 [1926].

⁴⁾ Ebenda.

⁵⁾ F. Uhlmann, Enzyklop. d. techn. Chemie, IX, 297 [1921].

Diese Ölmengen ergaben bei mehrmaliger fraktionierter Destillation folgende Anteile:

| | | | | | | |
|--------------|----------|----------|----------|------------|------------|----------|
| Fraktion... | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Sdp..... | 98—128° | 128—134° | 134—139° | 130—146.5° | 146.5—150° | 150—155° |
| Mengen in g. | 2.67 | 4.50 | 1.58 | 9.44 | 2.40 | 2.48 |
| Fraktion... | 7 | 8 | 9 | 10 | — | |
| Sdp..... | 155—160° | 160—167° | 167—177° | über 177° | Verluste | |
| Mengen in g. | 1.20 | 3.94 | 6.75 | 64.30 | 21.24 | |

Es wurden nun die Fraktionen 1—6 in Salzsäure gelöst und mit Quecksilberchlorid-Lösung behandelt.

1. Fraktion: 2.67 g Öl vom Sdp. 98—128° wurden in 9.08 g 11-proz. Salzsäure gelöst und mit einer heißen Lösung von 16.6 g Quecksilberchlorid in 140 ccm Wasser versetzt⁶⁾. Beim Abkühlen schied sich ein Gemisch von Nadeln und dicken Prismen ab. Durch fraktionierte Krystallisation aus der noch warmen Lösung ließen sich die Prismen (5.3 g) von den leichter löslichen Nadeln (4.1 g) gut trennen.

Durch Umkrystallisieren der 5.3 g aus verd. Salzsäure wurden 3.1 g reines Quecksilberchlorid-Doppelsalz des α -Picolins vom Schmp. 153.5°⁷⁾ erhalten.

0.3269 g Sbst.: 0.2256 g HgS.

C_6H_7N , HCl, 2 HgCl₂ (67.2.6). Ber. Hg 59.65. Gef. Hg 59.50.

4.1 g der nadelförmigen Krystalle, aus salzsäure-haltigem Wasser umkrystallisiert, lieferten 2.5 g des Pyridin-Doppelsalzes vom Schmp. 177 bis 177.5°⁸⁾.

0.1886 g Sbst.: 0.3458 g HgS.

C_5H_5N , HCl, 2 HgCl₂ (658.6). Ber. Hg 60.92. Gef. Hg 61.02.

2. Fraktion: 4.5 g Basengemisch vom Sdp. 128—134°, in 5.1 g konz. Salzsäure gelöst, wurden mit einer kaltgesättigten Quecksilberchlorid-Lösung (28.5 g Sublimat in 410 ccm Wasser) fraktioniert gefällt⁹⁾. Als erste Fällung erhielt man etwa 2 g Krystallschuppen. Da ein weiterer Zusatz von Sublimat-Lösung, wie sich bei der mikroskopischen Untersuchung der Fällung ergab, die Abscheidung von anders aussehenden Krystallen bewirkte, wurden die Krystallschuppen abgesaugt und aus etwa 2-proz. Salzsäure umkrystallisiert. Ausbeute 1.6 g. Schmp. 186.5—187°. Die Substanz stellte demnach ein Doppelsalz des 2.6-Lutidins mit 1 Mol. Quecksilberchlorid¹⁰⁾ dar, was durch eine Mischprobe bestätigt wurde.

Die weiteren Quecksilberchlorid-Fällungen wurden ebenfalls unter Kontrolle durch das Mikroskop ausgeführt und lieferten zuerst 13.9 g Prismen, welche, aus salzsäure-haltigem Wasser umkrystallisiert, 9.7 g wogen und den Schmp. 154.5° besaßen. Dem Schmelzpunkt (Mischprobe!) und dem Aussehen der Krystalle nach, lag in dieser Substanz offenbar ein Quecksilberchlorid-Doppelsalz des α -Picolins vor. Aus der letzten Fällung wurden schließlich — nach dem Umkrystallisieren — 2 g des Pyridin-Doppelsalzes vom Schmp. 177—177.5° gewonnen.

⁶⁾ vergl. dazu A. 247, 4 [1888]; B. 21, 1008 [1888].

⁷⁾ A. 247, 6 [1888]; Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 123.

⁸⁾ Ebenda, Beilstein, S. 106.

⁹⁾ vergl. B. 21, 1008 [1888].

¹⁰⁾ Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 129.

3. Fraktion: 1.58 g Öl vom Sdp. 134–139° wurden in verd. Salzsäure (1.6 g Säure und 3 Vol. Wasser) gelöst und portionsweise mit kaltgesättigter Quecksilberchlorid-Lösung (115 ccm) gefällt. Die Zeitpunkte der Absonderung von einzelnen Krystallfraktionen kontrollierte man, wie vorher, mit Hilfe des Mikroskops. Die erste Fällung bestand aus 1.2 g Schuppen des 2.6-Lutidin-Doppelsalzes vom Schmp. (nach Umkrystallisieren) 186.5–187° (Mischprobe). Die zweite Fraktion gab 1.7 g Prismen des α -Picolin-Doppelsalzes, welche nach dem Umkrystallisieren bei 154° (Mischprobe) schmolzen. Aus der letzten Fällung wurde nach dem Einengen des Mutterlaugen eine Krystallmasse erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren 0.67 g nadelförmige Krystalle vom Schmp. 142–142.5° lieferte.

0.2380 g Sbst.: 0.1640 g HgS.

C_6H_7N , HCl, 2HgCl₂ (672.6). Ber. Hg 59.65. Gef. Hg 59.41.

In dieser Substanz lag offenbar ein Doppelsalz des salzsauren β -Picolinus mit 2 Mol. Quecksilberchlorid¹¹⁾ vor, welches etwas mit α -Picolin-Doppelsalz verunreinigt war und deshalb einen etwas (um 2–2.5°) niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, als ersterer Verbindung entspricht.

4. Fraktion: Zu einer salzsauren (10.1 g konz. Salzsäure und 3 Vol. Wasser) Lösung von 9.44 g Basengemisch vom Sdp. 139–146.5° setzte man portionsweise 670 ccm kaltgesättigter Quecksilberchlorid-Lösung hinzu. Als erste Fällung wurden 10.2 g Krystallschuppen des 2.6-Lutidin-Doppelsalzes erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus salzsäure-haltigem Wasser 9.1 g wogen und bei 186–187° schmolzen.

0.2398 g Sbst.: 0.1344 g HgS.

C_7H_9N , HCl, HgCl₂ (415.1). Ber. Hg 48.32. Gef. Hg 48.33.

Weiterer Sublimat-Zusatz zu der etwas eingedampften Lösung lieferte ein Krystallgemisch, aus welchem etwa 4 g des α -Picolin-Doppelsalzes vom Schmp. 154° erhalten wurden. Die letzten Portionen der Quecksilberchlorid-Lösung riefen die weitere Abscheidung von 12.7 g eines Krystallgemisches hervor, welches sehr unscharf (bei 107–129°) schmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus salzsäure-haltigem Wasser ließen sich daraus 1.8 g lange, seideglänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 129.5 bis 130° isolieren.

0.2398 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator scharf getrocknet): 0.1626 g HgS.

C_7H_9N , HCl, 2HgCl₂ (686.6). Ber. Hg 58.43. Gef. Hg 58.46.

Demzufolge stellte die Substanz ein Doppelsalz des 2.4-Lutidins dar¹²⁾.

Die Verarbeitung der Mutterlaugen von obigen 1.8 g Krystallnadeln ergab ein Gemisch, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisieren 0.96 g des β -Picolin-Doppelsalzes vom Schmp. 142.5–143° (Mischprobe) erhalten wurden.

Die Mutterlaugen von den obigen 12.7 g wurden etwa auf die Hälfte eingedampft. Da ein weiterer (über 670 ccm) Zusatz von Sublimat-Lösung eine Öl-Abscheidung bewirkte, setzte man zu der Lösung 2.4 g konz. Salzsäure und dann solange eine kaltgesättigte Quecksilberchlorid-Lösung (etwa 270 ccm) hinzu, als noch eine Krystallisation erfolgte. Die dabei erhaltene

¹¹⁾ Ebenda, S. 125; vergl. A. 247, 10 [1888]; B. 21, 1009 [1888].

¹²⁾ 132°; vergl. Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 128; 127°; vergl. ebenda, Ergbd. IV, S. 101.

körnige Krystallmasse wog 15.5 g und schmolz unscharf. Das durch Umkrystallisieren daraus erhaltene Produkt besaß den konstanten Schmp. 197.5—199.5° und stellte demnach das Doppelsalz des 2.5-Lutidins mit 6 Mol. Quecksilberchlorid dar¹³⁾.

0.2073 g Sbst.: 0.1627 g HgS.
 C₇H₉N, HCl, 6HgCl₂ (1772.7).
 Ber. Hg 67.90. Gef. Hg 67.67.

5. Fraktion: 2.4 g Öl vom Sdp. 146.5—150° wurden in 2.7 g konz. Salzsäure gelöst und portionsweise mit 385 ccm kaltgesättigter Quecksilberchlorid-Lösung versetzt. Als erste Fällung erhielt man 1.04 g des 2.6-Lutidin-Doppelsalzes, welches nach dem Umkrystallisieren bei 186° (Mischprobe) schmolz. Aus der zweiten Sublimat-Fällung ließen sich durch Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Salzsäure leicht 1 g der langen, seideglänzenden Nadeln des 2.4-Lutidin-Doppelsalzes vom Schmp. 129.5—130° (Mischprobe) und etwa 0.2 g 2.6-Lutidin-Doppelsalz gewinnen. Die dritte Fällung lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren folgende Quecksilberchlorid-Verbindungen:

1. 0.2 g 2.4-Lutidin-Doppelsalz vom Schmp. 129.5—130°,
2. 1 g 2.6-Lutidin-Doppelsalz vom Schmp. 186° und
3. 0.7 g α-Picolin-Doppelsalz vom Schmp. 154°.

Die als letzte Fällung gewonnene körnige Krystallmasse wog 13.95 g. Aus salzsäure-haltigem Wasser umkrystallisiert, schmolz das Produkt konstant bei 197.5—199.5° und erwies sich hierdurch als das Doppelsalz des 2.5-Lutidins mit 6 Mol. Quecksilberchlorid.

6. Fraktion: 2.48 g Öl vom Sdp. 150—155° wurden in überschüssiger Salzsäure¹⁴⁾ (etwa 9 g vom spez. Gew. 1.19) gelöst und mit einer kaltge-

| Fraktion | Ausbeute an den einzelnen HgCl ₂ -Doppelsalzen in g. | | | | | | Aus verschiedenen Mutterlauge | | Gesamtausbeute an den einzelnen HgCl ₂ -Doppelsalzen in g |
|--|---|----------|----------|------------|------------|----------|-------------------------------|---|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | gewonnen in g | an den einzelnen HgCl ₂ -Doppelsalzen in g | |
| Sdp. | 98—128° | 128—134° | 134—139° | 139—146.5° | 146.5—150° | 150—155° | — | — | 4.5 |
| Pyridinbasen in g | 2.67 | 4.50 | 1.58 | 9.44 | 2.40 | 2.48 | — | — | 22.5 |
| Gesamtausbeute an HgCl ₂ -Doppelsalzen in g | 15.4 | 18.9 | 8.4 | 51.9 | 21.3 | 18.7 | — | — | 1.6 |
| 1. Doppelsalz d. Pyridins m. 2 HgCl ₂ | 2.5 | 2.0 | — | — | — | — | — | — | — |
| 2. " α-Picolins | 3.1 | 9.7 | 1.2 | 4.0 | 0.7 | — | — | — | — |
| 3. " β-Picolins | — | — | 0.7 | 0.9 | — | — | — | — | — |
| 4. " 2.4-Lutidins | — | — | — | 1.8 | 1.0 | 1.5 | — | — | — |
| 5. " 2.5-Lutidins u. 6 HgCl ₂ | — | — | — | 15.5 | 13.9 | 14.4 | — | — | — |
| 6. " 2.6-Lutidins u. 1 HgCl ₂ | — | 1.6 | 1.1 | 9.1 | 1.7 | — | — | — | — |

¹³⁾ Ebenda, Ergbd. IV, 104.

¹⁴⁾ Da sonst beim Sublimat-Zusatz eine Ölabscheidung stattfand.

sättigten Quecksilberchlorid-Lösung (510 ccm) portionsweise versetzt. Die Krystallisation erfolgte erst nach Zusatz von 65 ccm Lösung im Laufe von 24 Stdn. Es schieden sich dabei 1,5 g seideglänzender Nadeln des 2,4-Lutidin-Doppelsalzes ab, welche nach dem Umkrystallisieren konstant bei 129,5–130° (Mischprobe) schmolzen. Ein weiterer Zusatz von Quecksilberchlorid lieferte 14,4 g körniger Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren bei 183–193° schmolzen.

0,2693 g Sbst.: 0,2118 g HgS.

C_7H_9N , HCl, 6HgCl₂ (1772,7). Ber. Hg 67,90. Gef. Hg 67,81.

In dieser Substanz lag offenbar etwas verunreinigtes Doppelsalz des 2,5-Lutidins vor.

Die Resultate unserer Untersuchung lassen sich in der Tabelle auf S. 1351 zusammenfassen.

207. Arnold Steingroever: Über Amylose und Amylopektin. (Beiträge zur Chemie der Stärke von H. Pringsheim und Mitarbeitern, XXII.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. April 1929.)

Versuche, von den beiden Stärke-Bestandteilen direkt durch Abbau zu den Bauelementen der Amylose und des Amylopektins zu gelangen, führten bisher unter Drehungsänderung und Verlust der Jodfärbung zu den Hexosanen¹⁾. Dagegen erwies sich der Umweg über das Acetat beim Glykogen kürzlich als aussichtsreicher²⁾. Die Übertragung einer analogen Arbeitsweise auf die Stärke soll im Nachstehenden beschrieben werden.

Das Triacetat der Amylose aus Kartoffel-Stärke wurde vor kurzem von Bergmann und Knehe³⁾ durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei Zimmer-Temperatur gewonnen. Die Aufteilbarkeit dieses Acetates bis zur Glucose-anhydrid-Stufe konnte von ihnen durch kryoskopische Bestimmungen in Phenol nachgewiesen werden; dieses Ergebnis wurde von mir bestätigt. Bei der Verseifung des Acetates erhielten die genannten Autoren das komplexe Polysaccharid unverändert zurück. Über die Löslichkeits-Verhältnisse des Verseifungsproduktes werden keine Angaben gemacht; nach eigenen Beobachtungen ist das einmal getrocknete Verseifungsprodukt ebenso wie getrocknete Amylose in kaltem Wasser größtenteils unlöslich.

Demgegenüber gelangt man zu einer in kaltem Wasser vollkommen löslichen und in diesem Mittel molekular dispergierenden Amylose, wenn man das Acetat einer desaggregierenden Vorbehandlung unterwirft. Sie kann in verschiedener Weise erfolgen: Einmal kann man das Acetat im Bombenrohr mit der 10-fachen Menge Naphthalin $\frac{1}{2}$ Stde. auf eine Badtemperatur von 260–270° erhitzen und ein Acetat von der unveränderten

¹⁾ A. Pictet und Jahn, *Helv. chim. Acta* **5**, 640 [1922]; H. Pringsheim und K. Wolfsohn, *B.* **57**, 887 [1924]; H. Pringsheim, *B.* **57**, 1581 [1924].

²⁾ 21. Mittlg.: H. Pringsheim und G. Will, *B.* **61**, 2011 [1928].

³⁾ M. Bergmann und E. Knehe, *A.* **452**, 141 [1927].