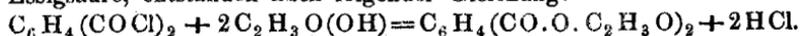


Eisessig löst das Phtalsäurechlorid wie alle Chloride, die ich untersucht habe. In der Kälte tritt keine Einwirkung ein, erwärmt man aber, so bildet sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein schön krystallisirender Körper, der durch Wasser zersetzt wird und nichts anderes sein kann, als das gemischte Anhydrid der Phtal- und der Essigsäure, entstanden nach folgender Gleichung:



Natriumamalgam wirkt unter beträchtlicher Erwärmung auf Eisessig ein und verdickt sehr bald die Masse durch Ausscheidung von essigsauerm Natron, Aluminium, Zink und Eisen wirken in der Kälte gar nicht, Magnesium löst sich dagegen leicht, und, wenn man von außen für Abkühlung sorgt, ohne Erwärmung auf, und das gebildete essigsäure Magnesium bleibt zum größten Theil in der Essigsäure gelöst.

Nach diesen Beobachtungen wurde Phtalsäurechlorid in der etwa 20fachen Menge Eisessig gelöst, und allmählig die Hälfte des Gewichts Magnesium eingetragen, indem immer Sorge getragen wurde, daß ein Theil der Essigsäure krystallisirt blieb. Nach Neutralisation und Schütteln mit Aether wurde eine beträchtliche Menge eines wenig gefärbten Oeles erhalten, das nach einiger Zeit größtentheils krystallinisch erstarrte. Es enthielt eine geringe Menge eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles, das nach Weichselholz roch, und annähernd die Zusammensetzung eines Anhydrids des Phtalalkohols



zeigte. Das Hauptprodukt war der Aldehyd der Phtalsäure mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung, die Kolbe und Wischin angeben. Es ist mit Wasserdämpfen bei 180° leicht flüchtig, und zeigt eine merkwürdige Beständigkeit, die vielleicht daher rührt, daß der Sauerstoff wie bei den Polymeren der einfachen Aldehyde sich so umgelagert hat, daß ein jedes Sauerstoffatom zugleich an zwei Kohlenstoffatomen befestigt ist:



### 38. N. Lubavin: Beiträge zur Geschichte des Pyrrols.

(Mitgetheilt von Hrn. A. Baeyer.)

Pyrrol, welches bekanntlich bei der trockenen Destillation von schleimsauerm Ammoniak, Knochen, Steinkohlen u. s. w. entsteht, war bis jetzt verhältnißmäßig sehr wenig untersucht. Man wußte blos, daß seine Zusammensetzung  $C_4H_5N$  ist, daß es keine Salze giebt,

durch schmelzendes Kalihydrat nicht zersetzt wird, durch Behandeln mit Säuren in ein condensirtes Produkt, sogenanntes Pyrrolroth übergeht und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färbt.

Vor zwei Jahren hat Goldschmidt \*) gefunden, daß Pyrrol sich bei Oxydation mit feuchtem Silberoxyd in einen krystallinischen Körper verwandelt, der mit sauren Eigenschaften begabt ist. Er hat aber immer sehr wenig von dieser Substanz bekommen, und die Untersuchung nicht weiter fortgesetzt.

Nach dem Vorschlage von Prof. Baeyer habe ich das Studium von Pyrrol übernommen. Zuerst beschäftigte ich mich mit der Wiederholung der Versuche von Goldschmidt. Obgleich ich mit größeren Quantitäten von Pyrrol gearbeitet habe, so gelang es mir doch ebensowenig wie dem genannten Chemiker ein einfaches Oxydationsprodukt daraus zu bekommen. Wenn man etwa 2 Moleküle Silberoxyd auf 1 Molekül Pyrrol zuerst in der Kälte und nachher im Wasserbade einwirken läßt und dann filtrirt, so bekommt man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die stark nach Pyrrol riecht, und bei der Destillation viel unverändertes Pyrrol mit Wasserdämpfen übergehen läßt. Die Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des überschüssigen Pyrrols zurückbleibt, giebt mit ammoniakalischem essigsauren Blei einen weißen körnigen Niederschlag. Neutrales essigsaureres Blei bewirkt keine Fällung. Wenn der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die abfiltrirte Lösung eingedampft wird, so bekommt man einen krystallinischen gelblich gefärbten Rückstand, der sauer reagirt und sich in Wasser löst. Die Menge von diesem Produkt war aber sehr klein. Wahrscheinlich geht die Oxydation des Pyrrols beim Behandeln mit Silberoxyd gleich weiter. Ich habe mich nämlich überzeugt, daß der entstandene krystallinische Körper Silberoxyd fast ebenso leicht reducirt, wie Pyrrol selbst.

Ich suchte verschiedene andere Reactionen mit Pyrrol auszuführen, aber mit sehr wenig Erfolg: gegen Reagentien verhält sich Pyrrol größtentheils indifferent, oder verwandelt sich in Pyrrolroth. Zuletzt versuchte ich alkalische Metalle auf Pyrrol einwirken zu lassen. Natrium reagirt in der Kälte auf Pyrrol gar nicht, und beim Erhitzen tritt auch hier eine schwache Gasentwicklung ein. Kalium reagirt dagegen sehr stark darauf und löst sich unter starker Gasentwicklung und Erwärmung zu einer dicken fast farblosen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese Verbindung ist vermuthlich Pyrrolkalium von der Zusammensetzung  $C_4H_4KN$ , da sie mit Wasser wieder unverändertes Pyrrol giebt und mit Jodäthyl ein entsprechendes Aethylpyrrol.

\*) Zeitschrift für Chemie 1867, S. 280.

Man bringt zur Darstellung dieser Verbindung in eine Retorte mit aufsteigendem Kühler ein Gemisch von Pyrrol mit der 5—7fachen Menge Jodäthyl, trägt dann ein Atomgewicht Kalium auf ein Molekül Pyrrol in kleinen Stücken ein und leitet die Reaction durch gelindes Erwärmen ein. Das Kalium schmilzt, löst sich rasch unter starker Gasentwicklung auf; viel Jodkalium scheidet sich ab und die Mischung erhitzt sich von selbst, so daß eine Erhitzung von ansen nicht mehr nöthig ist. Nachdem alles Kalium verschwunden ist, entfernt man das überschüssige Jodäthyl durch Destillation im Wasserbade und nachher destillirt man im Oelbade. Man bekommt so eine gelblich gefärbte, terpeninartig riechende Flüssigkeit, aus der man das Aethylpyrrol durch fractionirte Destillation erhält. Vollkommen gelingt es aber nicht, bei der nicht bedeutenden Menge von Substanz die ich hatte. Die Flüssigkeit hält viel unverändertes Pyrrol, Jodäthyl, vielleicht auch höhere Substitute von Pyrrol. Außerdem verharzt sich die Substanz sehr leicht, so daß bei jeder Destillation ein großer Theil davon als braunschwarzes Harz zurückbleibt. Das, was zwischen 155—175° übergeht, hat aber ziemlich nahe die Zusammensetzung von Aethylpyrrol.

Gefunden:

|   |            |        |
|---|------------|--------|
| Kohlenstoff . . .                               | 74,3; 74,1 | —      |
| Wasserstoff . . .                               | 9,4; 9,6   | —      |
| Stickstoff . . .                                | —          | 14,09. |
| Berechnet für $C_4H_4(C_2H_5)N$ ; für $C_4H_5N$ |            |        |
| Kohlenstoff . . .                               | 75,8       | 71,6   |
| Wasserstoff . . .                               | 9,5        | 7,5    |
| Stickstoff . . .                                | 14,7       | 20,9.  |

Aethylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die aber sehr bald gelb und roth wird, hat einen besonderen, terpeninartigen Geruch, ganz verschieden von dem ätherartigen Geruche des Pyrrols. Sie löst sich nicht merklich im Wasser auf und schwimmt darauf als ein Oel. Beim Stehen an der Luft und beim Erhitzen verharzt sie sich. In Salzsäure löst sie sich auf mit dunkelrother Farbe, unter starker Entwicklung von weißen Dämpfen. Beim Kochen dieser Lösung wird sie bloß dunkler, scheidet aber keine feste Substanz aus; also ein ganz anderes Verhalten wie beim Pyrrol, das beim Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von Pyrrolroth ganz fest wird. Kalilauge fällt aus der gekochten Salzsäurelösung von Aethylpyrrol einen amorphen Körper aus. Die Dämpfe des Aethylpyrrols färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn in derselben Weise roth wie dies Pyrrol thut.

Die Frage, ob der Wasserstoff, welcher durch Kalium ersetzt wird, mit dem Stickstoff oder dem Kohlenstoff verbunden ist, läßt

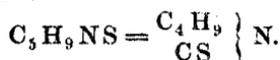
sich vorläufig nicht entscheiden, da es nicht unmöglich ist, daß das Kalium ebenso in den Kohlenwasserstoff des Pyrrols eintritt, wie das Natrium in das Methyl des Essigäthers.

### 39. A. W. Hofmann: Ueber das Löffelkraut-Oel.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei einer Untersuchung des ätherischen Oeles der *Cochlearia officinalis*, hat es sich ergeben, daß dieser Körper von dem Senföl, mit dem man ihn mehrfach verwechselt hat, wesentlich verschieden ist. Der Siedepunkt liegt zwischen 159—160°, der des Senföls *par excellence* bekanntlich bei 147°. Mit Ammoniak liefert das Oel eine prachtvoll krystallisirende Substanz (Thiosinnamin des Löffelkrautöls), welche bei 135° schmilzt.

Nach den mit dem Löffelkrautöl selbst, sowie der krystallisirten Ammoniakverbindung angestellten Analysen, ist dieser Körper das Senföl der Butylreihe



Als Butylamin (aus Gährungsbutylalkohol dargestellt) mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt wurde, entstand ein Senföl von derselben Zusammensetzung aus nahezu gleichem Siedepunkt. Schon der Geruch zeigte indessen, daß hier ein isomerer Körper vorlag, eine Thatsache, die auch noch weiter durch die Beobachtung bestätigt ward, daß die aus diesem Senföle dargestellte Ammoniakverbindung einen schon bei sehr niedriger Temperatur liegenden Schmelzpunkt (90°) besitzt.

Der Verf. behält sich vor, diese Versuche über das Löffelkrautöl weiter auszuführen.

Auch die Brunnenkresse enthält ein Senföl, dessen Natur indessen bis jetzt nicht ermittelt ist. Nach einigen vorläufigen Versuchen scheint es ein sehr hochgelegenes zu sein.

## Correspondenzen.

### 40. Ch. Friedel, aus Paris am 8. März.

Da ich die nöthigen Angaben über einige der „Académie des sciences“ am 1. März vorgelegte Mittheilungen nicht früher bekommen konnte, ist mein Brief bis heute verzögert worden.