

in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° erwärmt. Aether entzieht der erhaltenen Flüssigkeit eine krystallinische Säure, deren Schmelzpunkt nach vollständiger Reinigung bei 50° liegt und welche bei der Elementaranalyse die für Bichlorpropionsäure berechneten Zahlen liefert. Von der Chloracrylsäure unterscheidet sie sich auch durch gänzlichliches Fehlen des scharfen Geruches. Der aus unserer Bichlorpropionsäure bereitete Aethyläther siedet zwischen 183° und 184°, ist also mit demjenigen identisch, welchen der eine von uns in Gemeinschaft mit Okalitsch und Werner direct aus Glycerinsäure-Chloranhydrid darstellte.

Wir haben unsere Bichlorpropionsäure mit derjenigen verglichen, welche durch Oxydation des Chlorhydrins $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ entsteht. Henry ging von dem Additionsprodukte des Allylchlorürs und der unterchlorigen Säure aus und erhielt eine bei 50° schmelzende Säure, deren Aethylester jedoch bei 150°, also mehr als 30° unterhalb der von uns beobachteten Temperatur, sieden soll. Wir stellten Bichlorpropionsäure durch Oxydation von Allylalkoholbichlorid dar. Sie schmilzt bei 50° und liefert einen Aethyläther, der bei 183° bis 184° siedet, so dass die Henry'sche Angabe wohl auf einem Irrthum beruhen muss, wenigstens wenn beide Chlorhydrine, wie angenommen wird, identisch sind.

Die Identität der Bichlorpropionsäure aus Glycerinsäure und aus Allylalkoholbichlorid ergibt sich noch daraus, dass beide die gleiche, bei 64°—65° schmelzende β -Chloracrylsäure liefern, deren Schmelzpunkt wir gegen Wallach aufrecht erhalten müssen.

380. Robert Schiff: Zur Constitution des Pyrrols.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Vor Kurzem¹⁾ sprach ich die Absicht aus, das Pyrrol in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen, um mich zu überzeugen, ob in demselben, wie dies die von mir als wahrscheinlich betrachtete Formel verlangt, wirklich eine Imidgruppe und nur eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden sei. In den folgenden Zeilen erlaube ich mir, das bis jetzt Gefundene der Gesellschaft vorzulegen.

Schon vor längerer Zeit gelang es Lubavin²⁾, durch Einwirkung von JC_2H_5 auf Potassiumpyrrol ein Aethylpyrrol darzustellen, ohne dass er jedoch die Ueberzeugung aussprach, dass die Aethylgruppe wirklich an den Stickstoff getreten sei, indem er es für nicht unmöglich hält, dass das Kalium in dem Pyrrol in ähnlicher Weise Stellung

¹⁾ Diese Berichte X, 1193.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie V, 399.

genommen habe, wie dies das Natriumatom in dem Essigäther thut. Einige Jahre später erzielte Köttnitz¹⁾ ein sogenanntes Phenylpyrrol, indem er schleimsaures Anilin der trockenen Destillation unterwarf und Herr Chichester A. Bell²⁾ stellte eine Verbindung von der Zusammensetzung des Aethylpyrrols dar durch Zersetzung des schleimsauren Aethylamins. Es ist jedoch wohl zu bemerken, dass das Aethylpyrrol dieses Letzteren und das von Lubavin aus dem Pyrrol erhaltene grosse Verschiedenheiten zeigen, also möglicherweise nur isomer sein könnten. Wenn auch die Eigenschaften des Aethylpyrrols Bell's derartige sind, dass sie die Annahme eines am Stickstoff gelegenen, noch disponibeln Wasserstoffatoms ausschliessen, so scheint mir dennoch, als ob die Existenz jenes Aethylpyrrols durchaus keine Beweiskraft für das Vorhandensein einer Imidgruppe im Pyrrole selbst habe, und zwar einfach deshalb, weil es durch trockene Destillation des schleimsauren Aethylamins, nicht aber durch directe Substitution in dem Pyrrol erhalten wurde, um so mehr, als das direct dargestellte Aethylpyrrol Lubavin's von demjenigen Bell's ziemlich bedeutend verschieden zu sein scheint. Einen ganz ähnlichen Fall finden wir in dem langen Streite betreffs der Constitutionsformel des Cyanamids. Obwohl schon seit langer Zeit nachgewiesen worden war, dass bei Einwirkung von Chlorcyan auf Diaethylamin eine Verbindung von der Zusammensetzung des Diaethylcyanamids entstehe, so wurde dennoch jenem Versuche jede Beweiskraft für die Amidformel des Cyanamids abgesprochen, bis es gelang³⁾, ausgehend vom Cyanamid jenes Diaethylcyanamid darzustellen.

In einem analogen Falle befinden wir uns auch heute, so dass, um zu einer begründeten Ansicht über die Bindungsart des Stickstoffatoms im Pyrrol zu gelangen, es unumgänglich nothwendig ist, vom Pyrrol selbst ausgehend, dasselbe in Substitutionsprodukte umzuwandeln, welche eine Entscheidung in der angedeuteten Richtung erlauben.

Chloroform und alkohol. Kali, Aldehyde, Senföle und Schwefelkohlenstoff sind ohne Einwirkung auf Pyrrol.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyrrol.

Bildung von Acetylpyrrol. Erhitzt man ein Gemisch von Pyrrol (Siedepunkt 133) und Acetanhydrid während einiger Stunden am aufsteigenden Kühler, so erhält man eine dunkle Flüssigkeit, aus welcher sich auch bei längerem Stehen nichts ausscheidet. Dieselbe wurde in viel Wasser eingegossen und die wässrige Lösung mit Soda neutralisirt. Hierbei scheidet sich ein pechschwarzes Harz aus, welches

¹⁾ Journal f. pract. Chemie (2) VI, 136.

²⁾ Diese Berichte IX, 935.

³⁾ Diese Berichte X, 425.

durch Lösen in Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde und nach Entfernung des Aethers im Wasserdampfstrom der Destillation unterworfen wurde. Die hierbei übergehenden gelblichen Destillate scheiden bisweilen bei längerem Stehen zolllange Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche man jedoch besser in der Weise gewinnt, dass man die vereinigten Destillate einer mehrmaligen Extraction mit Aether unterwirft. Nach Verdunsten des Aethers scheiden sich sehr schöne, farblose Nadeln des gesuchten Acetylpyrrols aus. Dieselben werden abermals in reinem Aether gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und nach der Filtration der Aether bei gewöhnlicher Temperatur verjagt. Die so erhaltene Verbindung besitzt ein wahrhaft überraschendes Krystallisationsvermögen, welches das der in dieser Beziehung rühmlichst bekannten Nitrolsäure noch übertrifft. Das Acetylpyrrol schmilzt bei 90° C., ohne sich dabei zu zersetzen. Von warmer verdünnter Kalilauge wird es in Essigsäure und Pyrrol gespalten. Die Analyse dieses Produktes ergab:

	Berechnet für $C_4 H_4 N C_2 H_3 O$.	Gefunden.
C	66.04 pCt.	66.16 pCt.
H	6.46 -	6.46 -
N	12.84 -	13.14 -

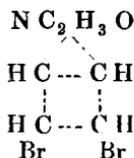
Es ist leicht löslich im Wasser, Alkohol und Aether.

Ein zweites Wasserstoffatom ist am Stickstoff nicht mehr vorhanden; denn Natrium und Kalium in absolut aetherischer Lösung sind ohne Einwirkung, ebenso erleidet es durch $J C_2 H_5$ keine Veränderung. Salpetrige Säure kann man in diesem Falle zur Constatirung der Imidgruppe nicht anwenden, da dieselbe das Pyrrol in unerquickliche, harzige Produkte verwandelt. Nichtsdestoweniger scheint es mir durch das hier Mitgetheilte erwiesen, dass man das Pyrrol als eine Imidbasis anzusprechen habe.

Einwirkung von Brom auf Acetylpyrrol.

Bildung von Bibromacetylpyrrol. In eine Lösung von Acetylpyrrol in Eisessig wurden langsam zwei Aequivalente Brom eingetragen. Das Brom verschwand sofort in der Flüssigkeit, welche sich einigermassen bei der Reaction erwärmt. Mehr als 2 Atome Brom auf ein Molekül Acetylpyrrol werden nicht absorbirt und muss daher ein Ueberschuss vermieden werden; denn ein solcher wirkt bei dem späteren Eingiessen in kaltes Wasser stark oxydirend und somit zersetzend auf das schon gebildete Produkt ein. Verdünnt man die essigsäure Lösung mit Wasser, so scheidet sich eine weisse, flockige Verbindung aus, welche zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurde.

Die Verbindung zeigte den der Formel



entsprechenden Bromgehalt.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	59.48 pCt.	59.86 pCt.

Die vom Acetyl- und Dibromacetylpyrrol sich ableitenden Derivate werde ich in einer späteren ausführlicheren Mittheilung beschreiben, in welcher ich auch auf die Discussion der bis jetzt aufgestellten Formeln für die Gruppe „Furfur“ sowohl, als auch auf ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen als Meconsäure und Pyromeconsäure einzugehen gedenke.

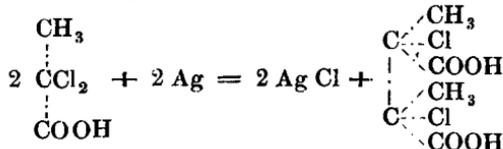
Rom, Istituto chimico, 19. Juli 1877.

381. H. Beckurts u. R. Otto: Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der α -Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnikums [Collegium Carolinum] zu Braunschweig.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Lässt man auf je ein Molekül im Benzol gelöster α -Dichlorpropionsäure (aus α -Dichlorpropionitril¹⁾ ein Atom sogen. molekularen Silbers einwirken, so erhält man eine aus Wasser in grossen wasserhellen quadratischen Formen krystallisirende, bei 185° C. schmelzende Säure von der Zusammensetzung einer Dichloradipinsäure²⁾. Die Säure, deren Entstehung sich durch die Gleichung:



erklären lässt, wird durch Wasserstoff *in statu nascendi* (Natriumamalgam) in eine bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, chlorfreie Säure übergeführt und scheint demnach kein Substitutionsprodukt der gewöhnlichen durch Kochen der Sebacinsäure mit Salpetersäure, und

¹⁾ Vergl. diese Berichte IX, 1593, 1876 und X, 264.

²⁾

	Berechnet für $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{Cl}_2 \text{O}_4$.	Gefunden.
C	33.5 pCt.	33.3 33.3 pCt.
H	3.7 -	3.8 4.0 -
Cl	33.0 -	33.1 -- -