

468. Chichester A. Bell: Ueber Derivate des Pyrrols und die Constitution derselben.

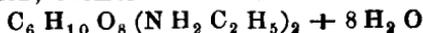
(Eingegangen am 18. October.)

In einer vorläufigen Notiz (diese Ber. IX, 935) theilte ich mit, dass, wenn schleimsaures Aethylamin einer Temperatur von 160° C. unterworfen wird, es unter Bildung eines Aethylderivates des Pyrrols zerlegt wird und sprach die Absicht aus, schleimsaure primäre, secundäre und tertiäre Amine der Einwirkung der Hitze zu unterwerfen. Die bisher veröffentlichten Versuche lassen es unentschieden, ob das Pyrrol als Amid- oder Imidbase zu betrachten ist, obgleich die Beobachtungen von Wichelhaus ¹⁾ es wahrscheinlich machen, dass letzteres die richtige Auffassung sei. Die folgenden Versuche wurden daher unternommen, um erstens sich zu vergewissern, ob die schleimsauren primären, secundären und tertiären Amine bei der Destillation Derivate des Pyrrols geben, zweitens die Beziehungen des letzteren zum schleimsauren Ammonium aufzufinden und drittens um sich Körper zu verschaffen, welche, von ähnlicher Constitution wie das Pyrrol, vermöge ihrer grösseren Beständigkeit die Constitution festzustellen erlauben. Die meisten dieser Versuche sind bereits in einer Mittheilung an die Royal Irish Academy ²⁾ vom 22. Januar beschrieben und war es meine Absicht, die Veröffentlichung derselben in diesen Berichten zu verschieben, bis sie weiter fortgeschritten waren. Indessen hat sich inzwischen Hr. Robert Schiff ³⁾ mit demselben Gegenstande beschäftigt, und so kann ich nicht länger mit der Veröffentlichung der Versuche zögern, obschon mancherlei Umstände mich verhindert haben, dieselben zu beendigen.

In den folgenden Versuchen wurde die grösste Sorgfalt auf die Reinheit des zur Anwendung kommenden Materials verwendet, da hierdurch die Resultate wesentlich beeinflusst werden. Die verschiedenen schleimsauren Salze kann man leicht erhalten, indem man die Schleimsäure in den wässerigen Lösungen der Amine löst. Alle Destillationen wurden im Paraffinbade bei ungefähr 180—200° C. ausgeführt.

Destillation von schleimsaurem Aethylamin.

Aus einer kalt gesättigten Lösung scheidet sich dies Salz in durchsichtigen, schiefen, rhombischen Prismen von der Zusammensetzung



aus. An der Luft verwirrt es, am Wasserbade getrocknet, verliert es etwas Aethylamin; man trocknet es daher am besten im Vacuum

¹⁾ Wichelhaus, diese Ber. I, 263.

²⁾ Proceedings of the Royal Irish Academy 2. Ser., Vol. III (Sc.), p. 83.

³⁾ Diese Berichte X, 1500.

über Schwefelsäure. Aus heissem Wasser oder siedendem Alkohol krystallisirt das Salz wasserfrei.

Bei der Destillation des gut getrockneten Salzes erhält man, wie vorläufig erwähnt, ein Gemisch einer wässerigen und öligen Flüssigkeit, und in der Retorte befindet sich eine mit einem Oel durchtränkte Krystallmasse. Der ölige Theil des Destillates besteht zu ungefähr gleichen Theilen aus zwei Körpern, welche bei 131° und $269\text{--}270^{\circ}$ sieden. Ungeachtet des grossen Unterschiedes in den Siedepunkten können sie nur durch wiederholte Destillationen vollkommen getrennt werden. Der letztere erstarrt im Zustande der Reinheit alsbald zu einer Krystallmasse von grossen, schön ausgebildeten Prismen. Das in der Retorte zurückbleibende Oel besteht aus demselben Körper und kann leicht durch kalten Alkohol von den Krystallen getrennt werden. Nach Verjagen des Alkohols wird es am besten durch Destillation im Dampfströme gereinigt. Die zurückbleibenden Krystalle können leicht durch Krystallisation aus kochendem Spiritus rein erhalten werden.

Die bei 131° siedende Flüssigkeit besteht aus Aethylpyrrol, von dem bereits eine Analyse vorliegt. Aethylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9042 bei 10° C. Es besitzt einen sehr dem Pyrrol ähnlichen, aber noch zu unterscheidenden Geruch. Wie dieser Körper ist es sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder verdünnten Säuren, leicht in concentrirter Salz-, Salpeter- oder Essigsäure. Schwefelsäure löst es auch und giebt eine dunkelfarbige Lösung, welche mit Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz giebt. Sein Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv hochroth. Mit alkoholischem Quecksilberchlorid giebt es einen weissen Niederschlag. Seine alkoholische Lösung giebt eine dunkle Färbung mit Ptatinchlorid, aber keinen Niederschlag, selbst beim Stehen durch vierundzwanzig Stunden (Unterschied vom Pyrrol).

Durch ihr Verhalten gegen concentrirte Säuren sind die beiden Basen auffallend verschieden. Kocht man Pyrrol mit starker Salzsäure, so wird es in wenigen Augenblicken in eine gallertartige Masse von Pyrrolroth verwandelt, während man das Aethylderivat längere Zeit mit der concentrirten Säure kochen kann und es nachher bei der Verdünnung unverändert wieder ausfällt. Sowohl Pyrrol wie Aethylpyrrol werden beim gelinden Erwärmen durch starke Salpetersäure mit explosiver Gewalt oxydirt; in der Kälte wird ersteres schnell in Pyrrolroth verwandelt. Löst man Aethylpyrrol in einer kleinen Menge kalter Salpetersäure, so lässt die Lösung nach einigem Stehen eine dicke, ölige Flüssigkeit fallen, die durch geringen Zusatz von Säure von neuem gelöst wird, um bald wieder zu erscheinen. Durch Waschen mit Wasser von Salpetersäure und Pyrrol befreit, giebt diese Flüssigkeit nicht die Fichtenspanreaction, weder allein, noch mit Kali

erhitzt. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Nitroprodukt, welches ich weiter untersuchen werde.

Auf Kalium scheint das Aethylpyrrol nicht einzuwirken; die geringe Wasserstoffentwicklung, die ich bemerkt habe, rührt offenbar von Verunreinigungen her, welche sehr schwer zu entfernen sind. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit, da Pyrrol auf das Metall energisch einwirkt.

Mit Benzoylchlorid gemischt, bleibt das Aethylpyrrol in der Kälte unverändert, und erst beim längeren Erhitzen der Mischung bilden sich harzige Produkte.

Mit Bromwasser geschüttelt, liefert diese Base einen bei 90° C. schmelzenden Körper, der, unlöslich in Wasser, aus Spiritus, in dem er sich wenig in der Kälte löst, in Nadeln krystallisirt. Eine Brombestimmung ergab:

Berechnet für $C_4H_4Br_4NC_2H_5$.	Gefunden.
Br	77.10
	76.32.

Dieser Körper wird weiter untersucht. Ich will hier nur bemerken, dass Schiff's Acetylpyrrol nur ein Additionsprodukt mit zwei Atomen Brom liefert. Bei der Darstellung des Aethylderivates bleibt viel von der Base unverändert, wenn weniger als vier Atome Brom angewendet wurden.

Die Substanz siedet bei 260—270° und wird durch vorsichtige Trennung von ihrer wässrigen Lösung in prächtigen Prismen erhalten, welche in vollkommen trockenem Zustande bei 43—44° schmelzen. Die Analysen zeigten, dass sie ein Derivat von Schwannert's Carbo-pyrrolamid ist.

Berechnet für $C_5H_4(C_2H_5)_2N_2O$.		Gefunden.	
		I.	II.
C	65.06	64.56	64.68
H	8.43	Ging verloren.	8.81
N	16.86	16.68	—

Der reine Körper ist luftbeständig und kann unzersetzt destillirt werden. Sogar bei längerem Sieden mit Bariumhydrat oder wässrigem oder alkoholischem Kali wird er nur wenig angegriffen. Von starken Säuren wird er leicht gelöst, jedoch durch Verdünnung unverändert wiedererhalten.

Mit Bromwasser geschüttelt, liefert er zwei Produkte. Eins derselben ist in Wasser wenig löslich und besitzt saure Eigenschaften. Das andere ist unlöslich, schmilzt bei 101—102° und scheint ein Additionsprodukt mit zwei Atomen Brom zu sein. Beide werden augenblicklich untersucht.

Im zugeschmolzenen Rohr mit alkoholischem Kali auf 120—130° erhitzt, giebt der Körper Aethylamin und das Kaliumsalz einer einbasischen Säure $C_4H_3N(C_2H_5)COOH$. Aus einer wässrigen Lösung

des Salzes wird die Säure leicht durch Zusatz von Salzsäure erhalten, wobei man ein Steigen der Temperatur oder einen Säureüberschuss zu vermeiden Sorge trägt. Die Säure kann aus heissem (nicht kochendem) Wasser in feinen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzpunkte 78° erhalten werden. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. In Glasgefäßen ist ihre heisse Lösung ziemlich stabil, raube Oberflächen oder verdünnte Säuren veranlassen ihre schnelle Zersetzung in Kohlensäure und $C_4H_4N(C_2H_5)$. Etwas über 100° C. zersetzt sich die trockene Säure. Ihre Alkali und alkalischen Erdsalze sind leicht löslich. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, welche sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzen. Mit Sand gemischt, gab es beim Glühen 43.89 pCt. Silber, die Formel $C_4H_3N(C_2H_5)COOAg$ verlangt 43.9 pCt. Die Lösung der Säure gab mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Die krystallinische Substanz, welche bei Behandlung des Retortenrückstandes mit verdünntem Alkohol zurückbleibt, und welche gereinigt kaum mehr als 3 pCt. vom scheimsauren Aethyl beträgt, ist löslich in concentrirten Säuren, fällt bei der Verdünnung aus und zeigt alle Eigenschaften eines Amids. Sie schmilzt bei $229-230^{\circ}$ und ist vollkommen unlöslich in Wasser. Sie kann unverändert sublimirt werden und wird durch kochendes, wässriges oder alkoholisches Kali nicht angegriffen. Im Reagenzglas mit Natronkalk erbitzt, wird sie theilweise zersetzt und giebt Aethylamin und Aethylpyrrol. Sie krystallisirt in Nadeln und führten ihre Analysen zur Formel $C_{12}H_{19}N_3O_2$

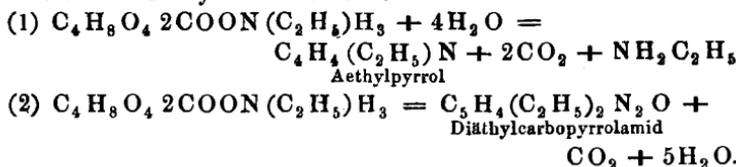
Berechnet für $C_{12}H_{19}N_3O_2$	Gefunden	
	I.	II.
C	60.76	60.80 60.51
H	8.14	8.28 8.51
N	17.72	17.88 17.55.

Diese Formel ist die eines Körpers, der sich vom Diäthylcarbo-pyrrolamid dadurch unterscheidet, dass er die Gruppe $(CONHC_2H_5)$ zweimal statt einmal enthält. Und wenn man den Körper mit starkem alkoholischen Kali auf 130° erhitzt, so giebt er wirklich Aethylamin ab, und lange Nadeln des Kaliumsalzes einer scheinbar zweibasischen Säure durchsetzen die Röhre. Aus einer wässrigen Lösung dieses Salzes wird die Säure durch Ausfällen mit Salzsäure als weisses, in kalten und warmem Wasser unlösliches Pulver erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln, welche, im Capillarrohr erhitzt, sich bei 250° unter gleichzeitiger Zersetzung in Aethylpyrrol und Kohlensäure verflüchtigen ohne zu schmelzen. Durch concentrirte Säuren in der Kälte, sowie durch langes Kochen mit verdünnten wird sie auch langsam zersetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

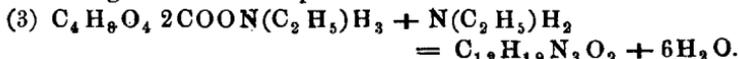
	Berechnet für	Gefunden.
	$C_4H_2N(C_2H_5)(COOH)_2$	
C	52.46	52.26
H	4.91	5.27

Durch den zufälligen Gebrauch eines unreinen Natronkalks gab eine Stickstoffbestimmung ein etwa 3 pCt. zu hohes Resultat. Das Silbersalz ist vollkommen unlöslich in Wasser und gab beim Glühen 53.97 pCt. Silber. Die Formel $C_4H_2N(C_2H_5)(COOAg)_2$ verlangt 54.4 pCt. Sobald ich eine vortheilhaftere Methode der Darstellung dieses Körpers gefunden habe, werde ich ihn weiter untersuchen.

Folgende Reactionen gehen bei der trocknen Destillation des schleimsauren Aethylamins vor sich.



Um die Bildung des dritten Produktes $C_{12}H_{19}N_3O_2$ zu erklären, müssen wir annehmen, dass ein Molekül Aethylamin, frei geworden nach Gleichung (1), in Reaction tritt mit einem Molekül unzersetzten schleimsauren Aethylamins unter Freiwerden von Wasser und Bildung des neuen Körpers:

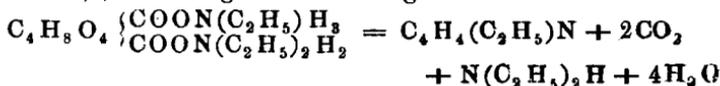


Für den Körper $C_{12}H_{19}N_3O_2$ scheint der Name Triäthyl-dicarbopyrrolamid und für die entsprechende Säure der Name Aethyl-dicarbopyrrolsäure passend.

Das Amid. Die Menge des erhaltenen Amides nimmt zu mit der Reinheit und Trockenheit des angewendeten Salzes und der Langsamkeit der Ausführung der Destillation. Die Anwesenheit von einer nur kleinen Menge von Di- oder Triäthylamin verhindert sein Erscheinen gänzlich. Dies erklärt sich leicht, seit ich gefunden habe, dass beim Erhitzen einer Mischung von schleimsaurem Aethylamin und Diäthylamin die ausgetriebene freie Base hauptsächlich aus Diäthylamin besteht, welches offenbar nicht in Reaction (3) treten konnte.

In der That ist die Ausbeute an Aethylpyrrol unter diesen Umständen grösser, als wenn man das reine primäre Amin anwendet.

Im Fall eines Doppelsalzes von primärem und secundärem Aethylamin zum Beispiel scheint die Reaction hauptsächlich, wenn nicht quantitativ, gemäss folgender Gleichung zu verlaufen:



Bei der Darstellung des Aethylpyrrols liefert das Basengemisch beim Digeriren Acetyljodid und Ammoniak und kann man nach Entfernung des letzteren ersteres mit Vortheil verwenden.

Ich habe auch andere Derivate des Pyrrols dargestellt, gebe aber nur eine kurze Beschreibung derselben. Die vollständigen analytischen Einzelheiten sind a. a. O. veröffentlicht ¹⁾.

Schleimsaures Methylamin (ein wasserfreies Salz, leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol) liefert bei der Destillation Methylpyrrol, eine farblose, dem Aethylpyrrol in Geruch und Eigenschaften äusserst ähnliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9203 bei 10° C. und bei 112—113° C. siedend und Dimethylcarbopyrrolamid, welches in glänzenden Schuppen oder massiven Prismen krystallisirt und sich leichter wie das entsprechende Aethylderivat in Wasser löst. Es schmilzt bei 89—90° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Neben diesen bildet sich in sehr kleinen Mengen ein Körper, welcher nach Löslichkeit und Reactionen Triäthyldicarbopyrrolamid zu sein scheint. Seine Menge war zur Analyse nicht ausreichend.

Methylcarbopyrrolsäure schmilzt bei 135° C. und bildet ein sehr schwer lösliches Silbersalz.

Schleimsaures Amylamin (in Wasser leicht lösliche Prismen) liefert eine geringe Menge Amylpyrrol. Dies stellt eine Flüssigkeit von angenehmem aber starkem Geruch dar, die bei 180—184° siedet und bei 10° C. das spec. Gew. 0.8786 besitzt. Es kann nur schwierig vom Diamylcarbopyrrolamid, welches aus verdünntem Alkohol in bei 77° C. schmelzenden Prismen krystallisirt, getrennt werden. Letztere sind nahezu unlöslich in Wasser. Die entsprechende Säure konnte ich nicht erhalten.

Es ist zunächst interessant, das Verhalten von schleimsauren secundären und tertiären Aminen gegen Hitze zu beobachten und habe ich die Salze des Diäthyl-, Diamyl- und Triäthylamins destillirt. Es sind gut krystallisirte, sehr lösliche Verbindungen. Beim Erhitzen auf 180° lieferten sie Kohlensäure, während fast die ganze Menge des Amins, neben Wasser, sich in der Vorlage vorfand. In der Retorte blieb in jedem Falle eine theerartige Masse zurück, aus welcher nichts für die Analyse sich Eignendes ausgezogen werden konnte. Beim Diäthyl- und Diamylamin bildeten sich in geringer Menge die oben beschriebenen Aethyl- und Amylbasen, offenbar von der Anwesenheit einiger primärer Amine herrührend ²⁾.

¹⁾ Proceedings of the Royal Irish Academy. Loc. cit.

²⁾ Es wurde schon mehrmals gezeigt, dass es unmöglich ist durch fractionirte Destillation der Basen selbst oder durch Einwirkung von Oxaläther auf dieselben

Die folgende Tabelle enthält einige Derivate des Pyrrols. Die Schmelzpunkte bieten einige merkwürdige Unregelmässigkeiten dar.

	Schmelzpunkt.		Schmelzpunkt
Pyrrol . .	133°	Carbopyrrolamid . . .	173°
Methylpyrrol	112—113°	Dimethylcarbopyrrolamid	89—90°
Aethylpyrrol	131°	Diäthylcarbopyrrolamid .	43—44°
Amylpyrrol .	180—184°	Diamylcarbopyrrolamid .	77°
		Schmelzpunkt.	
		Triäthyldicarbopyrrolamid	229 230°
		Carbopyrrolsäure sublimirt bei	190°
		Methylcarbopyrrolsäure .	135°
		Aethylcarbopyrrolsäure .	78°
		Aethyldicarbopyrrolsäure zersetzt sich bei . . .	250°.

Es ist nun augenscheinlich, dass nur die schleimsauren primären Amine Pyrrolerivate liefern können, und diese Thatsache zeigt im Verein mit den Eigenschaften dieser Derivate deutlich, dass die Formel des Pyrrols $(C_4H_4)^{II}NH$ und nicht $(C_4H_3)^I NH_2$ ist. In Bezug auf die niedrige Temperatur, bei der die Zersetzung der Schleimsäureverbindungen stattfindet, muss angenommen werden, dass in den oben beschriebenen Derivaten die Alkoholradikale mit dem Stickstoff verbunden sind. Zu diesen Schlüssen führen Hr. Schiff's Versuche mit dem Acetylpyrrol ebenfalls. Da Methyl-, Aethyl- und Amylpyrrol nicht auf Kalium einwirken, so muss auch Kaliumpyrrol die Formel C_4H_4NK angewiesen werden. Hierzu bemerke ich, dass Lubawin¹⁾ bei der Einwirkung von Jodäthyl auf C_4H_4NK ein Aethylpyrrol erhalten hat, welches ganz von dem aus schleimsauren Aethylamin erhaltenen verschieden ist. Indessen abgesehen von der Thatsache, dass Lubawin's analytische Resultate nur annähernd sind, denke ich, kann man der Existenz eines Körpers, dessen Siedepunkt zu 155—175° angegeben ist, nicht viel Glauben schenken. Ich beabsichtige Lubawin's Versuch zu wiederholen.

Die zwei Körper $C_4H_7NC_2H_5(CONHC_2H_5)_2$ und $C_4H_7NC_2H_5(COOH)$

sind insofern von besonderem Interesse, weil sie die Bindeglieder zwischen Aethylpyrrol und schleimsaurem Aethyl bilden. Ich will hier eine interessante Parallele zwischen den Carboxylderivaten des Aethyl-

eine vollkommene Trennung von Aethyl- und Diäthylamin zu erreichen. Dieser Versuch beweist, dass es ebenso unmöglich ist, die Amylamine durch Destillation zu trennen. Das von mir angewandte Diamylamin siedete innerhalb weniger Grade zwischen 165—187° C. (welches sein wahrer Siedepunkt ist, nicht 170° C.) und enthielt dennoch eine nicht unbeträchtliche Menge Amylamin.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie [2] V, 399.

pyrrols und denen des von Limpricht und Fittig¹⁾ erhaltenen Tetraphenols ziehen.

Dehydroschleimsäure $C_4H_2O(COOH)_2$,

Pyroschleimsäure $C_4H_3O(COOH)$,

Tetraphenol C_4H_4O .

Aethyldicarbopyrrolsäure $C_4H_2N(C_2H_5)(COOH)_2$,

Aethylcarbopyrrolsäure $C_4H_3N(C_2H_5)(COOH)$,

Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$,

Nicht nur die Formeln, sondern auch die Arten der Darstellung dieser Körper zeigen eine starke Analogie.

In meiner nächsten Mittheilung werde ich die Einwirkung der Wärme auf Ammonium- und Aethylaminsaccharat beschreiben und zugleich die Beziehungen von Pyrrol zu diesen Körpern wie zu den Glucosen studiren. Ich habe auch Versuche begonnen, die die Synthese des Pyrrols bezwecken. Ich erwähne hier, dass wenn man Diäthylamin durch eine bis zur beginnenden Rothgluth erhitzte Röhre passieren lässt, sich Pyrrol in Menge bildet und leicht durch sein charakteristisches Verhalten erkannt werden kann.

469. Peter Griess: Ueber Orthoazobenzoësäure.

(Eingegangen am 27. October.)

Obwohl ich diese Säure schon vor drei Jahren, gelegentlich meiner Untersuchungen „Ueber die Reductionsprodukte der Nitrobenzoësäure“ entdeckt habe,²⁾ so unterliess ich es jedoch damals sie einer Beschreibung zu unterziehen, da Hr. Claus schon längere Zeit vorher darauf aufmerksam gemacht hatte, dass auch in seinem Laboratorium über dieselbe gearbeitet werde. In diesen Ber. VI, 723 führte er an, dass diese Säure „dieselben unhandlichen Eigenschaften theile wie ihre beiden Isomeren, und im Aeussern so gut wie gar nicht davon zu unterscheiden sei.“ Hiermit übereinstimmende Beobachtungen sind späterhin auch von Hrn. Fittica gemacht worden. „Die freien Azobenzoësäuren, aus den 3 Nitrobenzoësäuren nach der Streckerschen Methode dargestellt“, sagt er, (Jahresber. 1875, 702) „unterscheiden sich fast gar nicht von einander; sie sind sämmtlich gelbbraun bis rothbraun, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen.“ Weitere Mittheilungen über die Orthoazobenzoësäure sind, meines Wissens, seitdem nicht veröffentlicht worden, obwohl Hr. Claus vor nunmehr 2 Jahren angekündigt hat,³⁾ „dass er mit seinen Schülern

¹⁾ Diese Berichte IX, 1198.

²⁾ Diese Berichte VII, 1612.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1875.