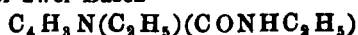


die gebeizte Wolle das Verhalten derselben zu Anilingrönlösung in keiner Weise zu modificiren im Stande ist. In neuerer Zeit wird auch das Eosin und dessen Derivate mit Schwefelmilch auf Wolle fixirt. Ich werde auch hier feststellen, ob die Rolle der Schwefelmilch dieselbe ist wie bei Anilingrün, ebenso will ich die Möglichkeit einer Benutzung der Schwefelmilch zur Beizung von Baumwolle und anderen für gewisse substantive Farbstoffe unempfindlichen Faserstoffen einer genaueren Untersuchung unterwerfen.

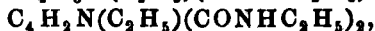
492. Chichester A. Bell und E. Lapper: Ueber die trockene Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure.

(Eingegangen am 12. November.)

Im letzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass man durch die Einwirkung der Wärme auf verschiedene primäre schleimsaure Amine eine Reihe von Körpern erhält, welche als Substitutionsprodukte der Base Pyrrol C_4H_5N betrachtet werden können. So bilden sich bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin neben Aethylpyrrol zwei Basen



und



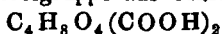
welche sich durch die Einwirkung von Kali leicht in zwei (resp. ein- und zweibasische) Säuren überführen lassen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung den Formeln



und



entsprechen. Beim einfachen Erhitzen zerfallen diese beiden Säuren in Aethylpyrrol $C_4H_5N(C_2H_5)$ und Kohlensäure. Die zweite dieser beiden Säuren ist von besonderem Interesse, da ihre Darstellung zeigt, dass die Bildung der Pyrrolgruppe aus Schleimsäure,



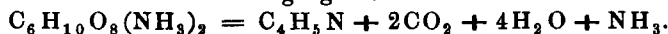
ohne Abtrennung der beiden Carboxylgruppen stattfinden kann.

In der Hoffnung, einiges Licht auf die Isomerie der Schleimsäure und Zuckersäure werfen zu können, haben wir die Saccharate des Ammoniums und Aethylamins der trockenen Destillation unterworfen. Es schien uns sehr wahrscheinlich, auf diesem Wege mit den Schleimsäurederivaten isomere Körper zu erlangen. Obgleich nun unsere Annahme sich nicht ganz verwirklicht hat, so haben nichtsdestoweniger unsere Versuche eine interessante Differenz zwischen den beiden Säuren ergeben, welche überdies künftig in Bezug auf die Bestimmung ihrer Constitution von Wichtigkeit sein kann.

¹⁾ Diese Berichte X, 1861.

Das zuckersaure Ammonium wurde genau nach der von Liebig gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Säure wurde durch Krystallisation ihres sauren Ammoniumsalses gereinigt und dieses darauf in das neutrale Salz verwandelt.

Das Salz wurde in einer gläsernen Retorte mit Hilfe eines Paraffinbades erhitzt. Die Zersetzung beginnt bei 136° C. und verläuft sehr schnell, wenn man das Bad auf 160° erwärmt. Nach einiger Zeit war das ganze vorhandene Saccharat zersetzt und in der Retorte befand sich nur ein geringer kohligter Rückstand. Ammoniak und Kohlensäure entwickelten sich in grosser Menge und in der Vorlage wurde eine wässrige Lösung von Ammoniumcarbonat erhalten, auf deren Oberfläche eine ölige Flüssigkeit schwamm, die den Geruch des Pyrrols besass. Den Hals der Retorte bedeckten zahlreiche Krystalle, welche aber nur aus Ammoniumcarbonat bestanden und keine Spur von einem dem Carbopyrrolamid analogen Körper enthielten. Das wässrige Destillat lieferte nach dem Verdunsten nur Spuren eines festen Rückstandes. Die ölige Flüssigkeit besass nach dem Waschen, Trocknen und Rectificiren alle Eigenschaften, Siedepunkt, specifisches Gewicht und Reactionen des gewöhnlichen Pyrrols und wurde ihre Identität mit demselben genügend festgestellt. Die folgende Gleichung drückt den stattfindenden Vorgang aus.



Die erhaltene Menge des Pyrrols war fast die theoretische.

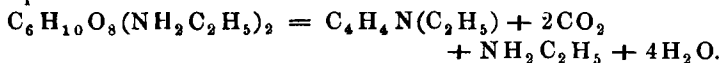
Dieser Reaction stellen wir die Zersetzung des schleimsauren Ammoniums gegenüber, bei der nicht nur Pyrrol, sondern auch Carbopyrrolamid erhalten wird,



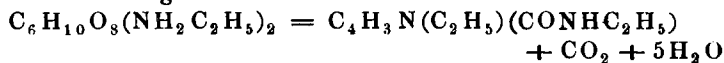
Da die Destillation von schleimsaurem Aethylamin von der des schleimsauren Ammoniums abweichende Resultate gegeben hat, so haben wir zunächst die Einwirkung der Hitze auf Aethylaminsaccharat untersucht.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden entsprechende Mengen von trockenem sauren zuckersauren Ammonium und Diäthylloxamid genommen und das erstere in das neutrale Salz verwandelt. Zu dessen concentrirter, vom überschüssigem Ammoniak befreiter Lösung wurde das aus dem Diäthylloxamid dargestellte Aethylaminsulfat hinzugefügt, das Gemisch im Vacuum gelinde erwärmt und mit absolutem Alkohol ausgezogen, in dem das Salz sehr löslich ist. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt eine syrupförmige Masse zurück, die wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt. Sie wurde daher sogleich im Paraffinbade erhitzt. Bei ungefähr 120° C. zersetzte sie sich unter Aufblähen und zeigte alle Erscheinungen wie das Ammoniumsals, ausgenommen dass keine Krystalle auftraten. Das Wasser in der Vorlage enthält

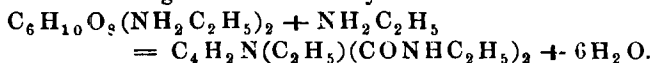
nur Aethylamincarbonat und die ölige Schicht besteht aus nahezu reinem Aethylpyrrol in beinahe theoretischer Menge. Weder im Destillate noch in dem sehr geringfügigen Rückstande konnte beim sorgfältigsten Suchen ein zweiter Körper gefunden werden. Die Zersetzung entspricht der Formel:



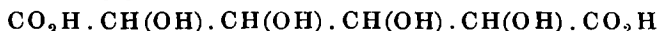
Andererseits begegnen uns bei dem schleimsauren Salz folgende beiden Gleichungen neben dieser einen



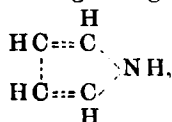
und bei der Einwirkung von freiem Aethylamin



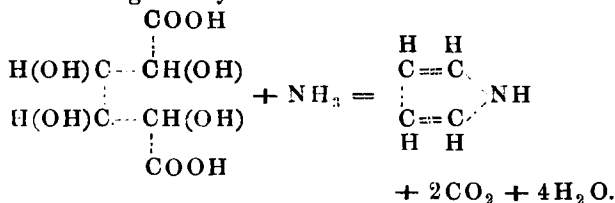
In Bezug auf den Grund der Verschiedenheit im Verhalten dieser zwei Reihen kann wenig gesagt werden. Nach allen hier veröffentlichten Versuchen ist es schliesslich sehr wahrscheinlich, wenn nicht fest bewiesen, dass die Stellung der Kohlenstoffatome in den beiden Säuren dieselbe ist. Beide sind normale Verbindungen und wir müssen die zwischen ihnen bestehenden Unterschiede den verschiedenen Stellungen ihrer Hydroxylgruppen zuschreiben. Giebt man der einen Säure die Formel



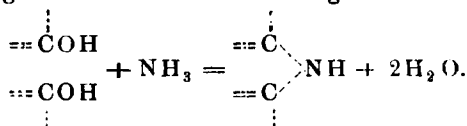
und Pyrrol die von Baeyer vorgeschlagene



so ist die Bildung des Pyrrols leicht verständlich.

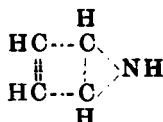


Die Condensation der Kohlenstoffatome findet durch Austritt der Hydroxylgruppe des einen Kohlenstoffatoms mit dem Wasserstoffatom des benachbarten statt. Durch die Einwirkung von NH_3 auf zwei Hydroxylgruppen wird der $\equiv\text{NH}$ -Rest eingeführt.



Sogar wenn die Stellung der Hydroxylgruppen verschieden ist, was doch bei einer der Säuren der Fall sein muss, ist diese Erklärung noch anwendbar. Der leichte Austritt von Kohlensäure aus der Zuckersäure kann durch die Nähe einer grösseren Anzahl OH-Gruppen zu den COOH-Gruppen im Molekül erklärt werden.

Es ist richtig, dass Hr. Robert Schiff ¹⁾ dem Pyrrol die Formel



gibt, hauptsächlich weil das Acetylderivat des Furfurins (dessen Molekül drei sogenannte Gruppen „Furfur“ enthält) sich nur mit 6 Atomen Brom, sein Acetylpyrrol sich nur mit 2 Atomen Brom verbindet. Hiergegen ist aber zu bemerken, dass die Analogie in Bezug auf die Constitution zwischen Pyrrol und „Furfuran“ (Tetraphenol) C₄H₄O angenommen aber nicht bewiesen ist und ebenso dass Aethylpyrrol sich mit 4 Atomen Brom vereinigen kann.

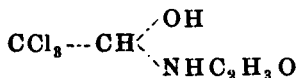
Ferner sieht man, dass Baeyer's Formel die Bildung des Pyrrols aus einer Säure der obigen Constitution leichter erklärt als die von Schiff.

Andere Versuche mit Bezug auf Pyrrol und Zucker sind im Gange.

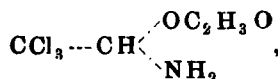
493. A. Pinner: Bemerkung.

(Eingegangen am 15. November.)

Im letzten Hefte der Berichte S. 1783 veröffentlichen die HH. R. Schiff und G. Tassinari Verbindungen von Butylchloral mit Acetamid und Benzamid. Beide habe ich schon vor längerer Zeit in den Annalen B. 179, S. 40 beschrieben. Zugleich will ich erwähnen, dass die Annahme des Hrn. Schiff, die Verbindung von Chloral etc. mit Acetamid sei



und nicht



d. h. es befinde sich die Acetylgruppe am Stickstoff, unhaltbar ist.

¹⁾ Diese Berichte X, 1186 u. 1600.