

Auch die Constitution aller dieser Verbindungen hat sich im Laufe unserer Untersuchung bereits mit Sicherheit feststellen lassen und wollen wir hier nur erwähnen, dass das Condensationsprodukt, C_5H_8O , der Aldehyd der Tiglinsäure zu sein scheint.

Indem wir darauf aufmerksam machen, dass wir unsere Untersuchung noch weiter fortsetzen und auch aromatische Aldehyde in dieselbe bineinziehen, wollen wir schliesslich noch bemerken, dass wir mit Versuchen über Condensation von Glyoxal mit anderen Aldehyden eben beschäftigt sind.

179. L. Lichtenstein: Ueber die Produkte der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin und Paratoluidin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin erhielt Köttnitz ¹⁾ eine Verbindung $C_{10}H_9N$, welche er als Phenylpyrrol erklärt, correspondirend dem von Lubavin ²⁾ durch Behandlung von Pyrrolkalium mit Jodäthyl, sowie von Bell durch trockne Destillation von schleimsaurem Aethylamin, erhaltenen Aethylpyrrol.

Zu gleicher Zeit erhielt er eine Verbindung bei der gleichen Operation, welche er jedoch nicht im reinen Zustande erhalten konnte und für welche er die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ vermuthet. Es ist mir gelungen beide Verbindungen durch Behandlung mit Steinkohlenbenzin zu trennen und haben die Analysen der in Benzin unlöslichen Substanz die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ ergeben, während der in Benzin lösliche Theil des Destillats sich als Phenylpyrrol ergeben hat.

Unterwirft man schleimsaures Paratoluidin der trocknen Destillation, so erhält man ebenfalls 2 Verbindungen, von denen Köttnitz aber auch nur die eine näher untersucht hat.

Es tritt hier in weitaus grösserem Masse die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ hervor, welche der als Verunreinigung von Phenylpyrrol auftretenden Verbindung $C_{16}H_{14}N_2$ analog zu sein scheint. Durch gleiche Behandlung dieses Destillates mit Steinkohlenbenzin konnte ich noch eine andere Verbindung daraus isoliren, der die Formel $C_{11}H_{11}N$ zukommt und welche dem Phenylpyrrol, $C_{10}H_9N$, entspricht.

Altman ³⁾ erhielt bei der trocknen Destillation der Anilin- und Toluidinsalze der isomeren Zuckersäure identische Verbindungen und

¹⁾ Ueber einige Schleimsäurederivate, Inauguraldissertation, Leipzig 1872.

²⁾ Lubavin, diese Berichte II, 99.

³⁾ Beitrag zur Kenntniss der Zuckersäure, Inauguraldissertation, Neisse 1874

hat besonders die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ untersucht und besonders die Einwirkung von Oxydationsmitteln studirt.

Es ist ihm jedoch nicht gelungen, weder durch Salpetersäure noch durch Chromsäuregemisch wohlcharakterisirte Verbindungen zu erhalten.

Zunächst kann ich seine Beobachtungen dahin erweitern, dass rothe rauchende Salpetersäure auf alle diese Verbindungen äusserst heftig einwirkt und dass die ganze Masse beim längeren Kochen zu Oxalsäure oxydirt wird.

Man erhält letztere ausserordentlich schön krystallisirt, wenn man nach halbstündigem Kochen die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, von etwaigen Ausscheidungen abfiltrirt und mit dem doppelten Volumen Alkohol zusammen eindampft. Die Elementaranalyse der auf diese Weise erhaltenen Krystalle, sowie eine Analyse eines Kalksalzes bestätigten meine Ansicht, dass Oxalsäure vorliege.

Was nun die Einwirkung eines Chromsäuregemisches auf die, von allen diesen Verbindungen am leichtesten zu erhaltende, $C_{18}H_{18}N_2$ betrifft, so bin ich darüber noch zu keinem Abschluss gelangt. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir scheinbar endlich gelungen einen Weg zu finden, um das Hauptreaktionsprodukt zu isoliren. Die Oxydation nahm ich in der Weise vor, dass eine Benzolösung besagter Verbindung mit Chromsäuregemisch tagelang in Berührung gelassen und die Einwirkung durch lebhaftes Schütteln und Erwärmen unterstützt wurde. Die Benzolösung wurde nach einiger Zeit abgehoben und wieder mit frischer Chromsäurelösung behandelt und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis letztere keine Farbenveränderung mehr erlitt. Dampft man nun die abgehobene Benzolösung zur Trockne, so kann man einen sehr schönen, weissen, krystallinischen Körper in der Weise erhalten, dass man die erhaltenen Krystalle, welche mehr oder weniger gefärbt erscheinen, in einer kleinen Retorte mit Wasserdämpfen sublimirt. Das so erhaltene Sublimat, welches in Wasser unlöslich ist, wird nochmals aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Die Analyse dieser Verbindung ist noch nicht ausgeführt, ich werde seiner Zeit davon Mittheilung machen.

Aethylchlorid erzeugt aus der Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ nur braune, unerquickliche Harze, die nicht zur Untersuchung geeignet waren.

Wohl aber erhält man ein Acetylsubstitutionsprodukt aus der Verbindung $C_{11}H_{11}N$, welche ich vorläufig als Benzylpyrrol bezeichnen will, wenn man dieselbe mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 50° erhitzt, die erhaltene, braune Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und kocht. Es scheidet sich dann die Flüssigkeit in eine harzige Substanz und eine klare, strohgelbe Lösung, welche nach dem Abfiltriren kleine, ebensolche Blättchen ausschied. Die Analyse führte

zu der Formel $C_{19}H_{19}N$, welche wohl als Tetraäthylbenzylpyrrol $C_4(CH_3CO)_4NC_7H_7$ zu erklären ist.

Wesentlich unterschieden ist diese Verbindung von der, welche Schiff¹⁾ aus Acetanhydrid und Pyrrol erhielt, in diesem Falle ist das Acetylradical an Stelle des Imidwasserstoffs getreten; er erhielt die Verbindung $C_4H_4N(CH_3CO)$.

Benzylpyrrol und die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ zeigen in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Reagentien auffallende Unterschiede, so liefert Benzylpyrrol mit Brom kein Reaktionsprodukt, während die andere Verbindung ein solches liefert, welches sich auszeichnet durch sein bedeutendes Krystallisationsvermögen, hohen Bromgehalt und die verhältnissmässige Schwierigkeit Brom wieder gegen andere Radicale auszutauschen.

Ferner liefert Benzylpyrrol eine Verbindung mit Quecksilberchlorid von der Formel $2(C_4H_4NC_7H_7)HgCl_2$, während $C_{18}H_{18}N_2$ sich nicht damit verbindet.

Mit Brom liefert die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$, wie schon erwähnt, ein schönes Substitutionsprodukt.

Behandelt man eine Bezinlösung von Dibenzylpyrrol mit Brom, so wird letzteres unter heftiger Reaktion aufgenommen, Bromwasserstoffdämpfe entweichen in grosser Menge und die Lösung entfärbt sich. (Reine frisch dargestellte Mengen dieser Verbindung sind zwar farblos, färben sich aber ausserordentlich rasch braunroth an der Luft, ohne sich sonst wesentlich zu ändern.)

Man filtrirt dann die Lösung von dem sich ausscheidenden schwarzen Körper und dampft zur Krystallisation; den unlöslichen Theil behandelt man mit verdünntem Alkohol, wodurch man zunächst noch eine beträchtliche Menge der bromirten Substanz erhält, welche in diesem Lösungsmittel unlöslich ist.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man die bromirte Verbindung in triklinen, säulenförmigen Krystallen von ausserordentlich schöner Ausbildung, welche unzersetzt nicht schmelzbar sind. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{18}H_8Br_{10}N_2$.

Diese Verbindung ist der Ausgangspunkt zu einer Reihe anderer Substitutionsprodukte, immerhin wird das Brom verhältnissmässig festgehalten und ist es noch nicht gelungen, dasselbe ganz gegen irgend welches Radical auszutauschen.

Ammoniak vermag es unter keiner Bedingung durch Amid zu ersetzen, selbst wenn man die Lösungen beider Verbindungen im geschlossenen Rohre bis auf $150-180^\circ$ erhitzt.

Jodäthyl und Natrium hingegen erzeugen ein äthylirtes Produkt. Erhitzt man die ätherische Lösung der fraglichen Verbindung mit Jod-

¹⁾ Diese Berichte V, 1500.

äthyl und Natrium in ätherischer Lösung am Rückflusskühler, so erhält man prächtig ausgebildete, trikline Krystalle, wenn man die abfiltrirte ätherische Lösung zur freiwilligen Verdunstung hinstellt. Die Analyse ergab, dass 2 Atome Brom gegen Aethyl ausgetauscht worden waren; ich gelangte zu der Formel $C_{18}H_8Br_8(C_2H_5)_2N_2$. Aehnlich wirken Aethylenbromid und Natrium, nur dass dann 2 Bromatome natürlich nur durch eine Aethylengruppe ersetzt werden; ich erhielt $C_{18}H_8Br_8(C_2H_4)N_2$.

In der Hoffnung, eine Sulfosäure durch Behandlung mit primärem Ammoniumsulfid zu erhalten, brachte ich bromirtes Dibenzylpyrrol in alkoholischer Lösung mit diesem Salz zusammen, soweit es die Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanzen erlauben, kochte einen Tag lang am Rückflusskühler und dampfte dann die Lösungen mit den abgeschiedenen Salzen u. s. w. zur Trockne, extrahirte mit absolutem Alkohol und erhielt beim Eindampfen dieses geringe Mengen einer gelben, krystallinischen Substanz. Bei Untersuchung des mit Alkohol extrahirten Rückstandes fand ich, dass derselbe sich nicht vollständig in Wasser löste. Der Rückstand, aus Aether umkrystallisirt, erwies sich mit vorerwähnten, aus der alkoholischen Lösung erhaltenen als identisch. Die Analyse ergab ein ganz auffallendes Resultat: nämlich die Formel $C_{18}H_{12}N_2Br_6S_2O_2$. Da mir kein Analogon dieser Umsetzung bekannt ist und da ich noch mit der Untersuchung dieser Verbindung beschäftigt bin, gebe ich dies Analysenresultat mit aller Reserve.

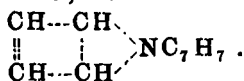
Schliesslich will ich noch ein Nebenprodukt erwähnen, welches ich beim Bromiren von der Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ erhalten habe. Behandelt man den beim Zufügen von Brom zu der Lösung dieser Verbindung sich ausscheidenden schwarzen Rückstand mit 90 procentigem Alkohol und filtrirt die Lösung von dem sich nicht lösenden bromirten Körper, so erhält man beim Eindampfen eine schwarze, harzige, unkrystallinische Masse, welche aber beim Digeriren mit Wasser an dieses einen Körper abgiebt, der sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung als Krystallpulver abscheidet.

Diese Verbindung ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ist unzersetzt nicht schmelzbar, entwickelt mit Kali schwachen Toluidin-geruch und besitzt die Formel $C_{15}H_{24}N_2(HBr)_2$.

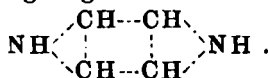
Es muss alles Brom als Bromwasserstoffsäure vorhanden sein, da die Brombestimmung durch Glühen mit Kalk und diejenige durch einfaches Füllen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat gut übereinstimmende Resultate lieferten.

Was nun die Constitution dieser beiden Verbindungen betrifft, so kann wohl über die des Benzylpyrrols kein Zweifel herrschen, es entspricht diese dem gewöhnlichen Pyrrol C_4H_5N , welches nach den

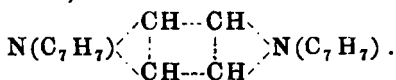
Untersuchungen von Schiff¹⁾ und Bell²⁾ als ein Imidderivat des hypothetischen Tetrols anzusehen ist, der Imidwasserstoff ist durch die Atomgruppe C₇H₇ ersetzt, also:



Denkt man sich durch die Imidgruppe auch an der anderen doppelten Bindungsstelle in gleicher Weise wie im Pyrrol die doppelte Bindung aufgehoben, so gelangt man zu der Formel:



Eine Verbindung dieser Art ist zwar noch nicht dargestellt, wohl aber lässt sich die Verbindung C₁₈H₁₈N₂ als ein Substitutionsderivat davon auffassen; man hätte dann die Formel



zu schreiben.

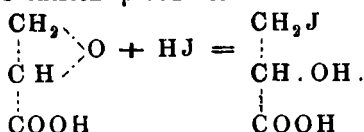
Weitere Mittheilungen über die Natur dieser Verbindungen, sowie über die Destillationsprodukte anderer aromatischer Amine behalte ich mir vor.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Prof. Knop. April 1881.

180. Melikoff: β -Jodmilchsäure.

(Eingegangen am 11. April; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt (diese Berichte XIII, 271. 958), dass Chlor- und Bromwasserstoff sich direkt zur Glycidsäure addiren, indem sich β -Chlor und β -Brommilchsäure bildet. Jodwasserstoff verhält sich genau ebenso; es addirt sich leicht zur Glycidsäure und es entsteht β -Jodmilchsäure



Um diese Reaktion auszuführen, liess ich auf das trockne Kalisalz der Glycidsäure rauchenden Jodwasserstoff einwirken. Die Reaktion geht in diesem Falle ebenso energisch vor sich, wie mit anderen Hologenwasserstoffen; es ist dabei eine beträchtliche Wärmeentwickelung

¹⁾ Diese Berichte X, 1500.

²⁾ Diese Berichte X, 1861.