

Durch Nitrirung der Azobenzolparasulfosäure mit einer Salpetersäure von 1.5 Volungewicht resultirt eine in mikroskopischen Blättern krystallisirende Trinitrosäure, die sehr explosible Salze liefert, diestellungsfrage derselben ist noch nicht entschieden. Ich behalte mir vor, seiner Zeit über diestellungsfrage der Di- und Trinitrosäure ausführlicher zu berichten. Die Amidosäuren bieten insofern grosses Interesse, als sie Isomere der durch Diazotirung erhaltenen Sulfosäuren der Azofarbstoffe sind, mit der Untersuchung derselben bin ich eben beschäftigt.

Reichenberg, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, Oktober 1882.

---

**485. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber Verbindungen aus der Pyrrolreihe.**

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Oktober.)

1. Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.

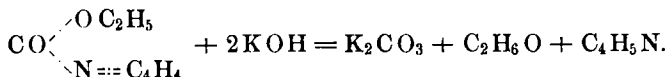
Zur Mässigung der Reaktion wurde die berechnete Menge des Aethylchlorocarbonats (Molekül auf Molekül) mit dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers verdünnt. Die Einwirkung, welche sich durch freiwilliges Aufsieden der Flüssigkeit manifestirt, erlahmt nach wenigen Minuten und es ist nothwendig, zu ihrer Beendigung noch ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen. Sobald die Reaktion beendet ist, scheidet sich am Boden des Gefässes neben Chlorkalium und ein Wenig Pyrrolroth eine schwere Flüssigkeit ab, welche, nachdem man den Aether und etwa zurückgebliebenes Aethylchlorocarbonat aus dem Wasserbade abdestillirt hat, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird. Es beginnt bei 120° zu sieden, während das Thermometer schnell steigt und um 180° constant wird. Es ist leicht nach ein bis zwei Destillationen eine Fraktion zu separiren, welche constant bei 179—181° siedet. Bei einem Druck von 770 mm liegt der Siedepunkt des neuen Körpers genau bei 180°. Derselbe ist eine ölige Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser und schwerer als dieses, ihm aber seinen Geruch mittheilend, welcher angenehm ist und an den der zusammengesetzten Aether erinnert. Die neue Verbindung ist stark lichtbrechend, vollständig farblos und erhält sich auch so an der Luft und am Licht; erst nach einiger Zeit nimmt sie eine gelbbraune Färbung an. Chlorwasserstoffsäure verharzt sie und Alkalien zersetzen sie beim Kochen. Die Verbindung ist als

»Tetroluräthan« aufzufassen, wenn man den Rest  $C_4H_4$  mit dem Namen »Tetrol« bezeichnet, wie aus der folgenden Analyse und aus dem Verhalten zu Kali und Baryt hervorgeht.

0.2533 g Substanz gaben 0.5594 g Kohlensäure und 0.1518 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9NO_2$
C	60.23	60.43 pCt.
H	6.65	6.47 »

Beim Kochen der Substanz mit einer Lösung von Kali oder Baryt erhält man Aethylalkohol, Kalium- resp. Baryumcarbonat und Pyrrol:



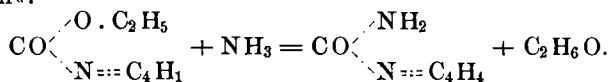
Durch diese Reaktion unterscheidet sich das Tetroluräthan von seinem Isomeren, dem Aethyläther der Carbopyrrolsäure.

Ausser dem Tetroluräthan bilden sich keine anderen Verbindungen bei der Einwirkung des Aethylchlorocarbonats auf die Kaliumverbindung des Pyrrols. Der Theil des Oels, welcher unter  $180^\circ$  destillirte, ist gering, und nur um  $140^\circ$  liess sich eine kleine Menge einer Flüssigkeit sammeln, welche sich als Aethylcarbonat herausstellte, mit welchem das von uns angewendete Chlorocarbonat verunreinigt war.

Aus 25 g Pyrrolkalium erhielten wir 6 g reinen Tetroluräthans.

## 2. Einwirkung von Ammoniak auf Tetroluräthan.

Die Constitution des Tetroluräthans wird bestätigt durch sein Verhalten gegen Ammoniak. Man erhält, wie voraus zu sehen war, »Tetrolharnstoff«:



Die Einwirkung geschieht, wenn man Tetroluräthan in geschlossenen Röhren während vier Stunden auf  $110^\circ$  erhitzt. Das Oel löst sich vollständig im Ammoniak und man erhält beim Verdampfen der in den Röhren enthaltenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade farblose Krystalle des Tetrolharnstoffs. Zur vollständigen Reinigung löst man dieselben in siedendem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, beim Erkalten erhält man farblose, bei  $167\text{--}168^\circ$  schmelzende Krystallblättchen. Man kann leicht grössere Krystalle erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung langsam verdunsten lässt. Der Tetrolharnstoff ist flüchtig und sublimirbar. Er ist isomer mit dem Carbopyrrolamid, welches bei  $172^\circ$  schmilzt.

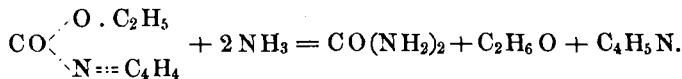
Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0.2215 g Substanz gaben 0.4397 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser. II. 0.1444 g Substanz entwickelten 31 ccm Stickstoff bei  $12^\circ$  und 763.75 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_5H_6N_2O$
	I.	II.	
C	54.14	—	54.54 pCt.
H	5.52	—	5.45 »
N	—	25.59	25.45 »

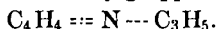
Erwärmt man das Tetroluräthan mit Ammoniak in geschlossenen Röhren auf  $130^{\circ}$ , so zersetzt es sich in Harnstoff, Alkohol und Pyrrol im Sinne folgender Gleichung:



### 3. Einwirkung des Allylbromids auf Pyrrolkalium.

Um auch die Einwirkung ungesättigter halogenisirter, organischer Radikale auf das Pyrrolkalium zu studiren, liessen wir das Allylbromid auf diese Substanz einwirken. Die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam, es genügt jedoch ein geringes Erwärmen auf dem Wasserbade, um eine lebhaftere Reaction, die von starker Wärmeentwicklung begleitet ist, hervorzurufen, derart, dass die sich bildende Substanz alsbald wieder zerstört wird. Um diesen Missstand zu vermeiden, lässt man die theoretische Menge Bromallyl, verdünnt mit einem gleichen Volumen wasserfreien Aethers, auf das Pyrrolkalium einwirken. Die Reaction beginnt erst auf dem Wasserbade und ist nach drei- bis vierstündigem Sieden vollendet. Nach dem Abdestilliren des Aethers und dem Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhält man ein Oel, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit Chlorcalcium getrocknet wird. Bei gewöhnlichem Druck kann man den neuen Körper nicht destilliren, da er sich fast vollständig zersetzt; jedoch kann er im luftverdünnten Raum destillirt werden, ohne sich zu verändern. Bei einem Druck von 48 mm geht er fast vollständig bei  $105^{\circ}$  über.

Die folgende Analyse bestätigt den Körper als Allylpyrrol, in welchem selbstverständlich die Allylgruppe an Stickstoff gebunden ist:



0.3056 g Substanz gaben 0.8784 g Kohlensäure und 0.2427 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9N$
C	78.38	78.50 pCt.
H	8.73	8.41 »

Das Allylpyrrol ist ein ungefärbtes oder schwach gelb gefärbtes Oel, welches sich leicht an der Luft verändert, indem es sich bräunt und theilweise verharzt. Sein Geruch erinnert an den der Allylderivate. Es hat keine ausgesprochen alkalischen Eigenschaften, ist fast unlöslich in Wasser und giebt wie das Pyrrol einen weissen Niederschlag mit

einer Lösung von Quecksilberchlorid. Es löst sich unter Rothfärbung in Chlorwasserstoffsäure, ohne zu verharzen; verdünnt man die Lösung jedoch mit Wasser, so erhält man einen flockigen, dem Pyrrolroth ähnlichen Niederschlag. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid eine amorphe Fällung von gelber Farbe, welche nach und nach in Schwarz übergeht.

#### 4. Einwirkung von Jod auf Pyrrolkalium.

Schon vor einigen Jahren<sup>1)</sup> hat der Eine von uns gezeigt, dass man bei der Behandlung von Pyrrolkalium mit einer ätherischen Bromlösung eine in Nadeln krystallisirende, bromhaltige Verbindung erhält. Bei Wiederaufnahme dieser Versuche ist es uns jedoch nicht möglich gewesen, eine genügende Menge dieser Verbindung darzustellen wegen der grossen Schwierigkeit, ein Lösungsmittel für das Brom zu finden, welches nicht auch gleichzeitig auf das Pyrrolkalium einwirkt.<sup>2)</sup> Aethyläther wird zu stark von Brom angegriffen und seine Zersetzungsprodukte verharzen das Pyrrolkalium.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe direkt auf Pyrrolkalium einwirken, so entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und es bleibt eine grünschwarze, fast vollständig verkohlte Masse zurück.

Wir haben in Folge dessen diese Versuche aufgegeben und uns vielmehr entschlossen, die Einwirkung des Jods auf das Pyrrolkalium zu studiren, in welchem Fall Aether ohne Gefahr als Lösungsmittel angewendet werden kann. Man lässt die Reaktion in folgender Weise vor sich gehen: Man vertheilt sorgfältig gepulvertes Pyrrolkalium in einer Reihe von Kolben in Portionen von je 10 g (es ist nicht vortheilhaft, diese Menge zu überschreiten) zusammen mit ca. 100 ccm wasserfreien Aethers, und fügt nach und nach eine ätherische Jodlösung hinzu. Im Anfang tritt sofortige Entfärbung ein, gegen das Ende der Reaktion ist es nothwendig, einige Augenblicke zu warten, bis die Entfärbung vollständig ist. Ein starker Ueberschuss von Jod ist möglichst zu vermeiden, selbst wenn man später neue Mengen von Pyrrolkalium hinzufügen kann, da ein Ueberschuss alsbald das bei der Reaktion zurückgebildete Pyrrol verharzt und so das Produkt verunreinigt. Man fügt so lange Jod hinzu, bis die Farbe der Lösung auch nach längerem Stehenlassen einen geringen Ueberschuss desselben anzeigt. Bei Beendigung der Reaktion hat sich das ganze Pyrrolkalium in Jodkalium verwandelt und die ätherische Lösung, welche den neuen Körper enthält, hat eine gelbbraune Färbung angenommen, welche jedoch wohl verschieden ist von derjenigen der ätherischen Jod-

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie, Wien I, 629.

<sup>2)</sup> Auch Schwefelkohlenstoff wirkt auf Pyrrolkalium ein; es ist unsere Absicht, diese Einwirkung zu studiren.

lösung und also ziemlich leicht die Beendigung der Reaktion erkennen lässt.

Es ist weder nothwendig, noch vortheilhaft, die ätherische Jodlösung vom Jodkalium abzufiltriren; besser destillirt man den Aether auf dem Wasserbade ab, behandelt den Rückstand, welcher aus Jodkalium, Pyrrol und der neuen Substanz besteht, mit siedendem Alkohol und Thierkohle. Das gelbbraune Filtrat wird alsbald in viel Wasser gegossen, wobei sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag abscheidet, der, von Neuem in Alkohol gelöst und derselben Behandlung wiederholt ausgesetzt, die Färbung nach und nach verliert und nahezu weiss wird. Zuletzt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, erhält man ihn beim Erkalten in kleinen, abgeplatteten Prismen von gelbbrauner Farbe, welche noch mehrere Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden müssen, um sie vollständig rein zu erhalten.

Es ist bemerkenswerth, dass diese Substanz im Zustand vollkommener Reinheit ziemlich beständig ist, während das Rohprodukt sich ausserordentlich leicht zersetzt. Verdampft man z. B. eine alkoholische Lösung des letzteren auf dem Wasserbade zur Trockne, so zersetzt sie sich heftig unter Ausstossung von Joddämpfen, indem sie sich gleichzeitig in eine kohlige Masse verwandelt. Diese Zersetzung ging sogar vor sich, als wir das Rohprodukt im Vacuum über Schwefelsäure trockneten.

Der neue Körper hat die Formel:



wie aus den folgenden Analysen hervorgeht:

I.	0.4269 g	Substanz	gaben	0.1290 g	Kohlensäure	und	0.0100 g	Wasser.
II.	0.8211 »	»	»	0.2500 »	»	»	0.0167 »	»
III.	0.1680 »	»	»	0.2761 »	Jodsilber.			
IV.	0.2280 »	»	»	0.3752 »	»			

In 100 Theilen:

	Gefunden				Ber. für $\text{C}_4\text{J}_4\text{NH}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	8.24	8.30	—	—	8.40 pCt.
H	0.24	0.23	—	—	0.17 »
J	—	—	88.81	88.93	88.96 «

und muss also angesehen werden als ein

»Tetraiodpyrrol«,

welches sich aus dem Jodpyrrol nach folgender Gleichung bilden würde:



Das angewendete Jod entspricht der in dieser Gleichung vorausgesetzten Menge. Was die Ausbeute anbetrifft, so geben 100 g Pyrrol-

kalium 35 g nahezu reinen Jodpyrrols. Wie man sieht, ist die Einwirkung des Jods auf das Pyrrolkalium ähnlich derjenigen des Jods in Gegenwart von Jodsäure; in unserm Fall vertritt ein Theil des Pyrrolkaliums die Stelle der Jodsäure, indem sie die Jodwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Bildung von Pyrrol zerstört.

Das Tetrajodpyrrol behält auch nach oftmaligem Umkrystallisiren seine gelbbraune Farbe bei und erhält man es aus Alkohol in sehr schönen, glänzenden, abgeplatteten, mehrere Millimeter langen Prismen. Es ist beinahe unlöslich in kaltem Alkohol, löst sich jedoch leicht in der Wärme, ebenso ist es leicht löslich in Aether und Eisessig, aber vollständig unlöslich in Wasser und in anderen Säuren. Sein Schmelzpunkt ist nicht zu bestimmen, da es sich schon vor dem Schmelzen zwischen 140—150° zersetzt. Auf dem Platinblech schnell erhitzt schmilzt es, aber gleichzeitig zersetzt es sich, unter leichter Verpuffung Joddämpfe austossend und einen Ring von Kohle zurücklassend. Es ist ein wenig flüchtig, und haben seine Dämpfe, ebenso wie seine siedende alkoholische Lösung einen eigenthümlichen Geruch.

Vollständig reines Jodpyrrol kann mit Wasser gekocht werden, ohne sich zu zersetzen; beim Kochen mit Salzsäure schwärzt es sich, die Säure nimmt zunächst eine gelbe, dann grüne Färbung an und es entwickelt sich Jod.

Seine alkoholische Lösung giebt mit einer solchen von Silber- salpeter eine weisse Fällung, die sich augenblicklich schwärzt; mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid erhält man keinen Niederschlag, sondern nur eine grüne Färbung. Lässt man eine alkoholische Lösung, aus welcher die oben beschriebenen Prismen bereits auskrystallisirt sind, langsam erkalten, so erhält man manchmal quadratische Blättchen oder Tafeln von gelbbrauner Farbe. Diese Substanz hat mit den schon beschriebenen Prismen gleiche Zusammensetzung und ist wahrscheinlich mit diesen identisch, wie die folgende Analyse bestätigt:

I. 0.3764 g Substanz gaben 0.1216 g Kohlensäure und 0.0133 g Wasser.  
 II. 0.0801 » » » 0.1305 » Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Ber. für $C_4J_4HN$
	I.	II.	
C	8.81	—	8.40 pCt.
H	0.39	—	0.17 »
J	—	88.05	88.96 »

Um die Gegenwart eines Wasserstoffatoms in Tetrajodpyrrol nachzuweisen, genügt natürlich die Analyse allein nicht, da die Quantität des bei der Verbrennung sich bildenden Wassers innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt.

Wir haben zuerst versucht, ein Acetylprodukt des Tetrajodpyrrols zu erhalten, aber siedet man dasselbe mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, oder mit Essigsäureanhydrid allein, so entwickelt sich Jod und es bildet sich wahrscheinlich die Acetylverbindung eines Monojodpyrrols, wie die folgende Analyse andeutet:

0.2300 g Substanz gaben 0.1756 g Kohlensäure und 0.0390 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3JN \cdot C_2H_5O$
C	29.52	30.64 pCt.
C	1.88	2.55 »

Lässt man metallisches Kalium oder Natrium auf Tetrajodpyrrol in Toluol gelöst einwirken, so erhält man keine Metallverbindung, weil diese Metalle das Jodpyrrol zerstören. Man erhält jedoch leicht eine Kalium- oder Natriumverbindung des Tetrajodpyrrols, wenn man das letztere in alkoholischem Kali oder Natron, oder in Natrium — oder Kaliumalkoholat löst. Das Tetrajodpyrrol, welches unlöslich in wässriger Kalilauge ist, löst sich leicht schon in der Kälte in alkoholischer Kalilauge, und Wasser fällt aus dieser Lösung nicht mehr das Jodpyrrol aus, wie dies mit gewöhnlicher alkoholischer Lösung geschieht. Verdampft man den Alkohol, so erhält man einen weissen krystallinischen Rückstand, welcher sich vollständig in Wasser auflöst. Behandelt man diese Lösung mit einer Säure, oder lässt man einen Kohlensäurestrom hindurch gehen, so erhält man unverändertes Tetrajodpyrrol zurück, wie die folgende, mit derartiger Substanz ausgeführte Analyse beweist. Auch diese Reaktion kann zur Reinigung des Tetrajodpyrrols angewendet werden.

0.4940 g Substanz gaben 0.1546 g Kohlensäure und 0.0264 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_4HJ_4N$
C	8.53	8.40 pCt.
H	0.59	0.17 »

Die Verbindung, welche man bei der Einwirkung des Jods auf Pyrrolkalium erhält, ist also sehr wahrscheinlich ein Tetrajodpyrrol von der Formel  $C_4J_4NH$ , und das in den Pyrrolkern eintretende Jod verleiht dem Imidwasserstoff schwach saure Eigenschaften. Das Tetrajodpyrrol hat die schwach alkalischen Eigenschaften des Pyrrols vollständig verloren, indem es vielmehr einen den Phenolen ähnlichen Charakter annimmt.

Wir werden das Studium dieses Körpers fortsetzen und besonders auch salpetrige Säure darauf einwirken lassen.

Rom, Istituto Chimico della Universita.