

darin gefunden zu haben, dass wir das Eisenerz in so wenig Salzsäure wie möglich (10 ccm für 0.1 g Eisenerz) für die Eisenbestimmung auflösten, 400 ccm Wasser und circa 30 ccm Schwefelsäure hinzufügten.

Folgende von uns angestellte Versuche rechtfertigen, glauben wir, diese Vermuthung.

Es wurden angewandt:

Eine reine Ferrosulfatlösung, 0.00413 Eisen pro Cubikcentimeter, Kaliumpermanganatlösungen von verschiedener Concentration; das specifische Gewicht der Salzsäure war 1.12, das der Schwefelsäure 1.30. (Siehe die Tabelle auf Seite 1535.)

Diese quantitativen Belege zeigen also, dass der Zusatz von Schwefelsäure die Differenzen in den Resultaten genügend herunterdrückt, so dass dem Gebrauch des Margueritte'schen Verfahrens bei Gegenwart von Salzsäure kein Hinderniss im Wege steht, wenn folgende Bedingungen beobachtet werden:

- I. Womöglich das Eisenerz in wenig Salzsäure auflösen;
  - II. In der Salzsäurelösung mittelst Zink zu reduciren;
  - III. der Salzsäure die doppelte Menge Schwefelsäure hinzuzufügen;
  - IV. die Lösung auf circa 300 ccm verdünnen;
  - V. zur Titration eine verdünnte Permanganatlösung gebrauchen.
- Lüttich, Laboratorium der Bergschule.

## 292. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Pyrrol.

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir in einer vorläufigen Mittheilung auf die Möglichkeit hingewiesen, das Pyrrol in eine 2 Atome Wasserstoff mehr enthaltende Base zu verwandeln. Wir geben in Folgendem die nähere Beschreibung dieser neuen Verbindung.

Das aus dem Thieröl gewonnene Pyrrol siedet unter einem Druck von 761 mm bei 130—131<sup>o</sup>) (Quecksilberfaden im Dampf).

Wir liessen auf das Pyrrol Wasserstoff einwirken, der sich aus Essigsäure und Zinkstaub entwickelte. Die Ausbeute an Base ist wenig zufriedenstellend; es bildet sich stets eine grosse Menge von Ammoniak und ein Theil des Pyrrols wird in harzartige Materien verwandelt. Auch die Verhältnisse der drei aufeinander wirkenden

) In den Lehrbüchern findet man den Siedepunkt des Pyrrols zu 133<sup>o</sup> angegeben. Weidel und der Eine von uns fand 126.2<sup>o</sup> (uncorrigirt) bei einem Druck von 746,5 mm. Diese Berichte XIII, 79.

Substanzen und die Dauer der Reduktion variirend, haben wir keine bemerkenswerth bessere Ausbeute erhalten können, jedenfalls hängt dieselbe von Bedingungen ab, die sicher festzustellen uns bisher nicht gelungen ist, sie wird aber gewiss beeinflusst von der Concentration der angewendeten Säure und der Dauer der Operation. Im Allgemeinen kann man sagen, dass mit der Concentration und der Dauer die Verharzung und die Entwicklung des Ammoniaks vermehrt wird, während auch bei Anwendung einer sehr verdünnten Säure die Ausbeute eine schlechte ist, da der grösste Theil des unverändert bleibenden Pyrrols während des Siedens verharzt. So verlangen die anzuwendenden Verbindungen noch ein genaueres Studium, um eine Methode zu finden, nach welcher man grössere Mengen der Base erhalten kann. Der von uns bisher eingeschlagene Weg, der im Mittel eine Ausbeute von 20 pCt. des angewendeten Pyrrols giebt, wenn man das unangegriffene und zurückgewonnene Pyrrol in Rechnung zieht, ist folgender: Man erwärmt schwach, jedoch so, dass stets eine sichtbare Entwicklung von Wasserstoff stattfindet, in einer Reihe von mit Rückflusskühlern versehenen Kolben 20 g Pyrrol mit 400 g Essigsäure vom specifischen Gewicht 1.06 und 20 g Zinkstaub; nach circa 8 Stunden werden andere 20 g und nach wieder 8 Stunden 10 g Zinkstaub hinzugefügt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich immer mehr gelb, bis sie endlich zu Ende der Operation, d. h. nach circa 24 Stunden eine orangerothe Farbe angenommen hat. Bei der Abkühlung oder genauer gesagt beim Aufhören der Wasserstoffentwicklung wird die Flüssigkeit grün und behält auch diese Farbe bei, wenn man bis zum Sieden erhitzt; die grüne Färbung weicht aber sofort der gelben, wenn man die Flüssigkeit in Gegenwart von Zinkstaub kocht.

Nach 24 Stunden ist der Inhalt der Kolben in Folge des sich ausscheidenden Zinkacetats fast vollständig fest geworden. Um die überschüssige Essigsäure und das unangegriffen gebliebene Pyrrol zu entfernen, ist es zweckmässig, im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade zu destilliren. Der feste Rückstand ist eine graugrüne Masse, welche den Ueberschuss des angewendeten Zinkstaubs in sich schliesst. Das Destillat ist farblos, wird jedoch nach kurzer Zeit schmutzig grün und dann braun. Man kann aus ihm das unangriffene Pyrrol leicht zurückgewinnen, wenn man die Flüssigkeit mit Kali oder Natron sättigt und mit Aether auszieht. Auf diese Weise erhält man circa 40 pCt. des angewendeten Pyrrols zurück; weniger empfehlenswerth ist es, das Destillat ohne weiteres mit neuen Mengen Zinkstaubs zu reduciren.

Der in den Kolben zurückgebliebene feste Rückstand löst sich leicht in Wasser, die grüne, an Chromoxydlösung erinnernde Lösung wird durch Decantation vom Zinkstaub getrennt. Die anfangs klare

Flüssigkeit wird beim Stehen an der Luft trübe und nimmt eine braune Farbe an; behandelt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man einen weisslichen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen in ein dem Pyrrolroth ähnliches Harz verwandelt. Der abfiltrirte und getrocknete ursprüngliche Niederschlag bildet ein grauviolettes Pulver, das sich leicht an der Luft verändert; er enthält Zink. Auch der in Wasser unlösliche Theil des festen Kolbenrückstands besteht nicht allein aus Zinkstaub, sondern enthält noch eine in Alkohol unlösliche harzartige Substanz.

Diese harzartigen, dem Pyrrolroth ähnlichen Substanzen, die sich wahrscheinlich auch, wenn auch in geringer Menge, beim Erhitzen von Pyrrol mit Essigsäure allein bilden, eignen sich wegen ihrer grossen Veränderlichkeit wenig zu einer näheren Untersuchung.

Die grüne Flüssigkeit wird daher, ohne auf diese Substanzen Rücksicht zu nehmen, in geeigneter Verdünnung zur Entfernung des Zinks mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelzink durch Filtration befreit unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Man nimmt den braunen, harzartigen Rückstand mit Wasser auf und destillirt einen Ueberschuss von Kalihydrat hinzufügend im Wasserdampfstrom. Während der Destillation entweichen grosse Mengen von Ammoniak. Das Destillat wird mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, zur Zerstörung der letzten Spuren von Pyrrol zur Trockne verdampft, der in wenig Wasser gelöste Rückstand mit einem starken Ueberschuss von festem Aetzkali behandelt, von neuem destillirt. Der zuerst übergehende Theil, welcher fast die ganze Menge der Base enthält, wird besonders aufgefangen. Behandelt man diese Flüssigkeit mit festem Aetzkali, so scheidet sich ein Oel ab, während sich neue Mengen gelöst gewesenen Ammoniaks entwickeln. Das vom Wasser getrennte und durch Kochen mit frisch geschmolzenem Aetzkali getrocknete Oel siedet fast vollständig bei 90—91°.

Die neue Base ist äusserst löslich in Wasser, welches sie auch aus der Luft absorbiert; ebenso zieht sie Kohlensäure aus der Luft mit ihr eine feste Verbindung bildend an, die jedoch alsbald Feuchtigkeit anziehend zerfliesst. Bei der Analyse der freien Base ist es uns nicht möglich gewesen, genaue Zahlen zu erhalten, selbst nachdem wir die Substanz wiederholt über geschmolzenem Aetzkali destillirt hatten und das wahrscheinlich, weil es wegen des niedrigen Siedepunktes schwierig ist, die letzten Spuren Ammoniak, die sie gelöst enthält, zu entfernen. — Wir entschlossen uns daher, das Chlorhydrat darzustellen, und liessen zu dem Zweck einen Strom trockenen Chlorwasserstoffs in die Lösung der Base in absolutem Aether eintreten. Man erhält alsbald einen weissen pulvrigen Niederschlag, der vom Aether durch Filtration getrennt, im Vacuum getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Das Salz ist an der Luft zerfliesslich, leicht löslich in

siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in Form abgeplatteter Prismen abscheidet. Dieser Niederschlag von neuem in der Kälte in einer grösseren Menge Alkohols gelöst, wurde aus seiner Lösung mit wasserfreiem Aether fraktionirt gefällt. Die letzten Fraktionen gaben bei der Analyse folgende Zahlen, nachdem sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren:

- I. 0.3522 g Substanz gaben 0.5907 g Kohlensäure und 0.2531 g Wasser.  
 II. 0.7560 g » » 1.2695 g » » 0.5249 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	f. $C_4H_7N \cdot HCl$	f. $C_4H_9N \cdot HCl$
C	45.74	45.79	45.50	44.65
H	7.99	7.71	7.58	9.30

Das Chlorhydrat schmilzt bei 173—174°. Die aus den letzten Fraktionen des mit Aether aus alkoholischer Lösung gefällten Chlorhydrats wiedergewonnene Base siedete constant bei 90—91° bei 750.5 mm Druck (Quecksilberfaden im Dampf).

Aus den Analysen folgt für die freie Base die Formel



Sie ist also ein zweifach hydrogenisirtes Pyrrol, welches wir



nennen wollen, um seine stark basischen Eigenschaften anzudeuten, die nicht gleich scharf durch den Namen »Hydropyrrol« ausgedrückt würden.

Das Platindoppelsalz des Pyrrolins,  $(C_4H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , erhält man, wenn die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Platinchlorid versetzt wird, in Form eines orangerothern krystallinischen Niederschlags. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Abkühlen sofort in dicken Krystallen ab. Behandelt man eine sehr verdünnte Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so erhält man nach einiger Zeit wohl ausgebildete Krystalle, welche vom Ingenieur G. La Valle krystallographisch untersucht wurden. Derselbe hatte die Freundlichkeit, uns darüber Folgendes mitzutheilen:

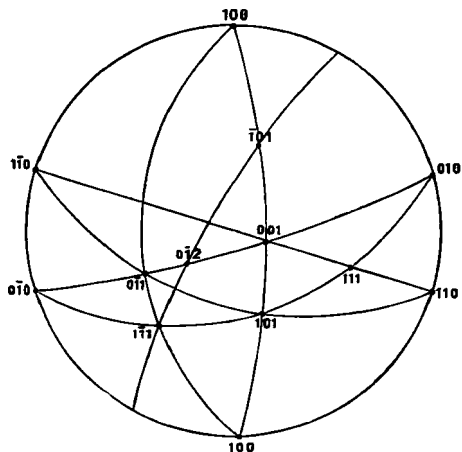
Krystallsystem: Triklin.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 1.65801 : 1 : 1.58370$ .

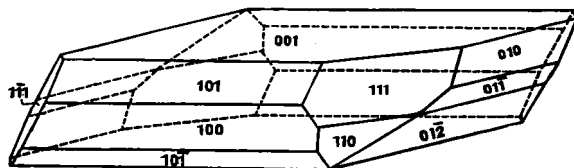
$$\begin{aligned} \alpha &= 73^\circ 23' & \xi &= 72^\circ 14' 36'' \\ \beta &= 86^\circ 3' & \eta &= 99^\circ 8' 58'' \\ \gamma &= 105^\circ 46' 26'' & \zeta &= 108^\circ 30' 16'' \end{aligned}$$

Beobachtete Formen: (001), (100), (010), (101),  $(\bar{1}01)$   
 $(0\bar{1}1)$ ,  $(0\bar{1}2)$ , (110), (111),  $(\bar{1}\bar{1}1)$

Fig. 1.



Combinationen: S. Fig. 2.



Winkel	Gemessen	Berechnet
010 : 001	73° 25'	*
001 : 012	45° 43'	45° 47'
012 : 011	25° 50'	25° 35'
011 : 010	35° 4'	35° 15'
100 : 101	44° 22'	•
101 : 001	41° 41'	*
001 : 101	45° 30'	45° 26'
101 : 100	48° 36'	48° 31'
010 : 111	40° 23'	40° 31'
111 : 101	48° 23'	*
101 : 111	49° 42'	49° 39'
111 : 010	41° 26'	41° 27'
110 : 111	26° 57' (?)	25° 32'
111 : 001	45° 39'	*

Geringe Spaltbarkeit (100).

Farbe: honiggelb.

Mittelmässiger Dichroismus.

Die ausserordentliche Kleinheit der Krystalle (Länge wenig mehr als 1 mm, Dicke weniger als 0.5 mm) hat nicht erlaubt, die optischen Eigenschaften zu untersuchen.

Was den Habitus der Krystalle anbelangt, so zeigen sie sich verlängert nach der Axe y, abgeplattet nach Axe z. Das Pinakoïd (001) ist vorwaltende Fläche.

Das Platindoppelsalz des Pyrrolins krystallisirt ohne Krystallwasser, die Analysen des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben folgende Zahlen:

- I. 0.3640 g Substanz gaben 0.1313 g Platin.  
 II. 0.4759 g » » 0.3036 g Kohlensäure und 0.1342 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet f. $(C_4H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	35.79	—	35.82 pCt.
C	—	17.40	17.45 »
H	—	3.13	2.91 »

Die folgenden Reaktionen zeigen, dass das Pyrrolin ein secundäres Amin ist.

Einwirkung des Jodmethyls auf Pyrrolin.

Wir haben für diese Untersuchungen die aus dem analysirten Chlorhydrat wiedergewonnene Base angewendet.

Die Einwirkung des Jodmethyls ist eine sehr heftige; man lässt deshalb einen Ueberschuss von Jodmethyl in eine Lösung des Pyrrolins in Methylalkohol in einem Ballon tröpfeln, der mit Rückflusskühler versehen unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule steht.

Die Flüssigkeit erwärmt sich bis zum Sieden, zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man zuletzt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Hierauf destillirt man den Methylalkohol und das überschüssig angewendete Jodmethyl ab und krystallisirt den festen Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol, aus welchem die Substanz beim Erkalten sich in Form sehr schöner Blättchen von Perlmutterglanz abscheidet. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel des »Dimethylpyrrolylammoniumjodids« entsprechen:

0.3565 g Substanz gaben 0.4221 g Kohlensäure und 0.1847 g Wasser. In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
		für $C_4H_6N \cdot CH_3 \cdot CH_3J$
C	32.28	32.00 pCt.
H	5.75	5.33 »

Die Verbindung hat alle charakteristischen Eigenschaften der Ammoniumjodide; ihre wässrige Lösung wird durch Kali nicht zersetzt, vielmehr wird durch letzteres das unveränderte Jodid abgeschieden. Es ist sehr löslich in Wasser, löslich auch in siedendem, aber fast unlöslich in kaltem Alkohol. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 286°.

Mit frischgefälltem Chlorsilber in wässriger Lösung behandelt, erhält man das entsprechende Chlorid, welches sehr löslich in Wasser und in Alkohol ist. Selbst die sehr concentrirte, wässrige Lösung des Dimethylpyrrolylammoniumjodids giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; jedoch erhält man ihn sofort in Form eines hellgelben Pulvers, sobald man ein wenig Alkohol hinzufügt. Lässt man die Lösung so einige Tage stehen, so verwandelt sich der pulverförmige Niederschlag in dicke, orangefarbige Nadeln, welche aus dem Chloroplatinat mit Krystallwasser bestehen. Bei Bestimmung des letzteren in Substanz verschiedener Darstellungen erhielten wir verschiedene Zahlen derart, dass wir nicht angeben können, mit wie viel Molekülen Krystallwasser dieses Salz krystallisirt.

Die Analysen ausgeführt mit bei 105° bis zu constantem Gewicht getrockneter Substanz gaben folgende Zahlen:

- I. 0.1728 g Substanz gaben 0.0556 g Platin.  
 II. 0.4665 g » » 0.4092 g Kohlensäure und 0.1705 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_{12}NCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	32.17	—	32.51 pCt.
C	—	23.92	23.76 »
H	—	4.04	3.92 »

Behandelt man die Lösung des Dimethylpyrrolylammoniumjodids mit Silberoxyd, so erhält man eine geruchlose, stark alkalische Lösung, die man ohne Zersetzung fast bis zur Trockne eindampfen kann; destillirt man den Rückstand, so wird die Flüssigkeit braun und beginnt sich unter Ausstossung basischer Dämpfe zu zersetzen, die sich zu einer farblosen oder schwach gelbgefärbten Flüssigkeit condensiren, dieselbe ist wenig löslich in Wasser, von durchdringendem stechendem Geruch, der an denjenigen der Isonitrile erinnert. In Salzsäure löst sie sich zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man das Jodid direkt mit festem Aetzkali destillirt. Dieses Verhalten des Hydroxydes und des Jodides des Dimethylpyrrolylammoniums erinnert an dasjenige der entsprechenden Methylpyridylammoniumverbindungen, wie es von A. W. Hofmann<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1498.

vor kurzem gezeigt wurde. Die Mutterlaugen des Dimethylpyrrolyl-ammoniumjodids enthalten noch ein anderes in Alkohol löslicheres Salz, welches man in Form von Nadeln oder Prismen erhält, wenn man die Lösung bis zur Trockne eindampft.

Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Kali destillirt. Man erhält so eine Flüssigkeit, aus welcher man vermittelst festen Alkalis ein Oel abscheidet, welches getrocknet bei 87—91° siedet. Verwandelt in das Chlorhydrat und fraktionirt mit Platinchlorid behandelt, gaben die einzelnen Fraktionen bei der Analyse Zahlen, welche zeigen, dass die Flüssigkeit fast ausschliesslich aus unverändertem Pyrrolin bestand.

I. Fraktion: 0.4626 g Substanz gaben 0.1645 g Platin.

II. Fraktion: 0.1600 g » » 0.0566 g »

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet	
Pt	I.	II.	f. (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NHCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	f. (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NHCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
	35.56	35.37	35.82	34.08 pCt.

Die Einwirkung des Jodmethyls auf das Pyrrolin ist also hauptsächlich nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



### Nitrosopyrrolin.

Um diese Verbindung zu erhalten, haben wir eine Lösung des Pyrrolins in verdünnter Schwefelsäure mit der berechneten Menge Kaliumnitrits behandelt. Man kocht bis die salpetrige Säure vollständig entwichen ist und extrahirt mit Aether. Man kann auch vorher mit Kali versetzen, in welchem Fall der unangegriffene Theil der Base gleichzeitig mit der Nitrosoverbindung extrahirt wird.

Der Rückstand ist ein gelbliches Oel, welches sich bei gewöhnlichem Druck nicht ohne vollständige Zersetzung destilliren lässt. Im luftverdünnten Raum destillirt geht ein Oel über, welches beim Abkühlen zu einer ungefärbten oder leicht gelb gefärbten Krystallmasse erstarrt.

Um die so erhaltene Nitrosoverbindung zu reinigen, presst man sie zwischen Filtrirpapier und krystallisirt sie aus Petroleumäther um, in welchem sie in der Wärme ziemlich löslich, in der Kälte fast unlöslich ist. Man erhält sie so in Form ungefärbter bei 37—38° schmelzender Nadeln.

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die charakteristische Reaktion der Nitrosamine; sie ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether und zeigt besonders beim Erwärmen einen aromatischen Geruch. Stärker erhitzt zersetzt sie sich unter leichter Verpuffung einen Kohlering zurücklassend.



Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.3004 g Substanz gaben 0.5354 g Kohlensäure und 0.1658 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_6N.NO$
C	48.61	48.98 pCt.
H	6.13	6.12 »

Das Verhalten des Pyrrolins gegen Jodmethyl und salpetrige Säure zeigt, dass es eine sekundäre Base der Formel



ist.

Mit dem Studium der hydrirten Verbindungen der Derivate des Pyrrols sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Rom, Chemisches Institut der Universität.

### 293. Ossian Aschan: Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl auf Amidofettsäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXVI.]

Erhitzt man ein Gemenge von gleichen Molekülen Alanin und Phenylsenföl, so wirken dieselben auf einander ein unter Wasserabspaltung, und es entsteht ein Körper  $C_{10}H_{10}N_2OS$  nach der Gleichung:



Man verfährt dabei vortheilhaft in folgender Weise. 4 g fein pulverisirtes Alanin werden in einer kleinen tubulirten Retorte mit 6.2 g Senföl übergossen, und vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, bis kein Wasser mehr austritt. Die Temperatur darf nicht über  $140^\circ$  steigen. Am Ende der Operation setzen sich Krystalle von Sulfo-carbanilid in dem Retortenhals an. Diese werden erst mit ein wenig kaltem Alkohol gewegewaschen, dann löst man die Schmelze in heissem Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich kleine prismatische Krystalle ab, welche zur Entfernung etwa vorhandenen Alanins mit Wasser abgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Nach dem Pressen und Trocknen ist der Körper rein und zeigt einen Schmelzpunkt  $184^\circ$  (uncorrigirt). Die Ausbeute 89 pCt. der theoretischen Analyse ergab die Zahlen: