

erschöpfte Flüssigkeit, giebt beim Eindampfen beachtenswerthe Mengen von Oxalsäure.

Um die neue Verbindung völlig zu reinigen, krystallisirt man sie aus Alkohol um und erhält so kleine, leicht gelb gefärbte Prismen, die bei 196—197° schmelzen. Das Mononitropyrrylmethylketon löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Kalilauge; die alkalische Lösung ist gelb und lässt beim Eindampfen kleine Nadelchen, die sich in Wasser wieder lösen. Beim Behandeln einer wässrigen, warmen Lösung des Körpers mit salpetersaurem Silber tritt keine sichtbare Einwirkung ein, fügt man jedoch einige Tropfen Ammoniak hinzu, so erhält man beim Abkühlen eine Fällung von kleinen gelben Nadeln, die eine der Formel $\text{C}_4\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{N Ag} \cdot \text{COCH}_3$ entsprechende Zusammensetzung besitzen.

Wir werden die Reduktion dieser, sowie die der übrigen sich wahrscheinlich bei der Einwirkung bildenden Nitroverbindungen versuchen, und hoffen hierüber bald ausführlich berichten zu können.

Roma, Istituto chimico, 4. Januar 1885.

81. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Pyrrolkalium neben viel Acetylpyrrol auch kleine Mengen des damit isomeren Pyrrylmethylketons¹⁾, es war daher zu erwarten, dass durch Behandlung des Pyrrolkaliums mit Chlorkohlenoxyd neben Carbonylpyrrol, $\text{CO}(\text{NC}_4\text{H}_4)_2$, auch ein ketonartiger Körper von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \\ \text{CO} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \end{array}$$
 entstehen würde, welcher nach der neulich vorgeschlagenen Bezeichnungsweise²⁾ Dipyrrylketon genannt werden könnte.

Die Reaktion, die wir nun beschreiben werden, verläuft auch wirklich in der erwarteten Weise. Das Chlorkohlenoxyd wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf das Pyrrolkalium ein,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2353.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2945.

so dass es nothwendig ist, absoluten Aether als Verdünnungsmittel anzuwenden. Wir haben eine Lösung von 10 g Phosgen in 50 g Benzol¹⁾ in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben eintropfen lassen, in welchem sich 20 g (berechnet 21.21) Pyrrolkalium befanden, die in 250 ccm absoluten Aether vertheilt waren. Die Reaktion beginnt in der Regel erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade, wird dann aber gleich so heftig, dass man den Kolben von aussen kühlen muss. Wenn die stürmische Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man noch während einer Stunde auf dem Wasserbade. Der Kolbeninhalt besteht aus einer gelben Flüssigkeit und aus einem braunen Bodensatz, der das in der Reaktion entstandene Chlorkalium enthält. Man filtrirt und wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Aether aus; beim Abdestilliren des Filtrates hinterbleibt ein dickflüssiges, fast schwarzgefärbtes Oel, welches nur sehr langsam krystallisirt und mit Wasserdämpfen destillirt wurde.

Im Anfang geht eine ölige Flüssigkeit über, die noch benzolhaltig ist, später, wenn die öligen Tropfen fest zu werden beginnen, wechselt man die Vorlage und fängt so ein zum Theil schon im Kühlrohre erstarrendes Oel auf. Die Operation wird so lange fortgesetzt, bis nur mehr reines Wasser überdestillirt. Der Rückstand besteht aus einer gelbbraunen Flüssigkeit und aus einer harzigen Masse.

Der mit Wasserdämpfen flüchtige feste Körper ist

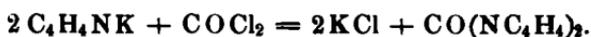
das Carbonylpyrrol oder Ditetrolharnstoff



welcher mit Aether dem wässerigen Destillate, in welchem er vertheilt war, entzogen wird. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die neue Verbindung als strahlig-krystallinische Masse zurück. Zur Reinigung wird dieselbe aus heissem Petroläther unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält beim Erkalten der Lösung grosse, weisse Krystalle, die bei 62—63° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden		Ber. für C ₉ H ₈ N ₂ O
C	67.53	67.18	67.50
H	5.47	5.26	5.00.

Die Bildung des Carbonylpyrrols kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Aus 90 g Pyrrolkalium wurden 15 g der neuen Verbindung erhalten.

¹⁾ Wir haben die 20procentige Phosgenlösung in Benzol von C. A. F. Kahlbaum angewendet.

Das Carbonylpyrrol ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und siedet unzersetzt gegen 238°. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Petroläther und ist unlöslich in Wasser. Behandelt man seine alkoholische Lösung mit Silbersalpeter, so erhält man eine schmutzigweisse Fällung, die sich auf Zusatz von Ammoniak vermehrt, aber in einem Ueberschuss des letzteren löslich ist. Nach kurzer Zeit schwärzt sich die entstandene Fällung unter Bildung eines Silberspiegels. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Acetylpyrrol.

Wässrige Salzsäure wirkt nicht in der Kälte auf das Carbonylpyrrol ein; beim Erhitzen erhält man eine rothbraune Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen neben unveränderter Substanz braune Flocken eines harzartigen Körpers ausscheiden. Von siedender Kalilauge wird das Carbonylpyrrol leicht in Pyrrol und Kohlensäure gespalten:



Lässt man eine verdünnte Lösung des Carbonylpyrrols in Petroläther langsam verdunsten, so erhält man leicht grosse, gut ausgebildete Krystalle, die fast immer im Inneren hohl sind, und deshalb erhebliche Mengen von Mutterlauge einschliessen.

Die krystallographischen Messungen, die wir Herrn G. La Valle verdanken, theilen wir weiter unten mit. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das Pyrrolcarbamid, oder Monotetrolharnstoff¹⁾, dargestellt, um seine Krystallform mit jener des Carbonylpyrrols zu vergleichen. Herr G. La Valle, der auch diese Verbindung krystallographisch untersucht hat, findet, dass diese Körper krystallographisch sehr ähnlich sind, während der Monotetrolharnstoff in keiner krystallographischen Beziehung zu dem isomeren Carbolpyrrolamid steht.

Wir wollen an dieser Stelle noch Einiges über das Pyrrolcarbamid hinzufügen zu dem, was seiner Zeit Ciamician und Dennstedt²⁾ über diese Verbindung mitgetheilt haben. Wir haben gefunden, dass bei der Darstellung des Tetrolurethans, aus dem man durch Behandlung mit Ammoniak den Tetrolharnstoff erhält, es vortheilhafter ist, eine stärkere Verdünnung, als die damals angegebene, zu gebrauchen. Es empfiehlt sich auf 25 g Pyrrolkalium 100 ccm wasserfreien Aether zu verwenden; auf diese Weise ist die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf das Pyrrolkalium eine weniger heftige. Wir haben noch gefunden, dass der Schmelzpunkt des Monotetrolharnstoffs bei 165—166° liegt, anstatt bei 167°, wie damals angegeben wurde.

¹⁾ Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XV, 2580.

²⁾ Diese Berichte XV, 2580.

Krystallform des Carbonylpyrrols.

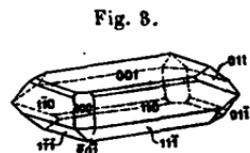
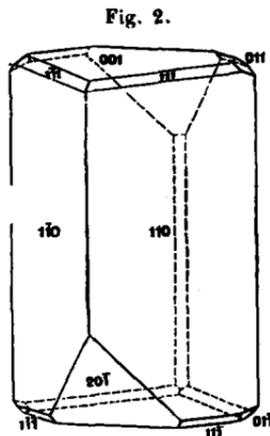
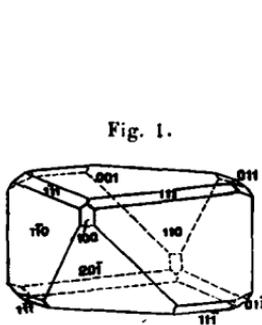
Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1.168836 : 1 : 0.718899,$$

$$\beta = 87^\circ 10'.$$

Beobachtete Formen und Combinationen:

(110), (100), (001), (011), (111), ($\bar{1}11$), ($\bar{2}01$).



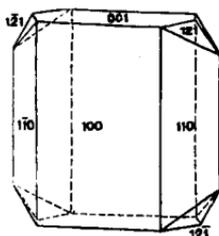
Winkel	Gemessen	Berechnet
100 : 001	87° 10' —	*
110 : 010	40° 35' —	•
111 : 110	45° 38' —	•
111 : 001	42° 34' —	42° 31' 18"
111 : 100	61° 38' —	61° 37' 20"
111 : 010	59° 5' 30"	59° 5' 52"
111 : 011	26° 2' —	26° 4' 36"
011 : $\bar{1}11$	27° 7' —	26° 59' 43"
$\bar{1}11$: 001	44° 22' —	44° 15' 44"
$\bar{2}01$: $\bar{1}00$	40° 7' —	40° 13' 44"
$\bar{2}01$: $\bar{1}10$	60° 13' —	60° 13' 10"
$\bar{2}01$: 011	60° 30' —	60° 26' 27"
011 : 001	35° 45' —	35° 40' 45"

Da die Krystalle im Inneren immer hohl sind, konnten die optischen Eigenschaften derselben nicht untersucht werden.

Es ist bemerkenswerth, dass der Habitus der Krystalle sehr veränderlich ist, obwohl immer dieselben Formen auftreten. Aus verdünnten Lösungen wurden Krystalle erhalten vom Aussehen der Fig. 1

und 3, während man aus concentrirten Lösungen nur Krystalle wie in Fig. 2 erhielt.

Fig. 4.



Krystallform des Monotetrolharnstoffs oder Pyrrolcarbamid.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1.25152 : 1 : 0.792196$$

$$\beta = 89^\circ 33'.$$

Beobachtete Formen und Combinationen:

(100), (001), (110), (121), ($\bar{1}21$).

Winkel	n	Gemessen	Grenzwerte	Berechnet
100 : 001	4	89° 33'	89° 40' — 89° 28'	*
121 : 100	4	71° 7'	— — — —	*
121 : 001	2	59° 30'	— — — —	*
110 : 100	6	50° 52'	50° 38' — 51° 4'	51° 22' 20"
110 : 121	1	34° 22'	— — — —	34° 11' 50"
110 : 001	4	89° 50'	89° 56' — 89° 45'	89° 43' 9"
121 : $\bar{1}21$	1	38° 3'	— — — —	37° 20' 10"
121 : $12\bar{1}$	2	59° 28'	— — — —	59° 45' —

Spaltbarkeit leicht und vollkommen nach (100). Auf der Fläche (100) ist die Interferenzfigur mit stark geneigter Dispersion sichtbar.

Der Habitus der Krystalle entspricht immer der Darstellung in Fig. 4.

Aus der krystallographischen Untersuchung dieser beiden Körper geht hervor, dass, wenn man auch dieselben nicht als isomorph betrachten kann, doch die Aehnlichkeit der beiden Krystallbildungen sowohl aus dem Vergleiche der Constanten, wie auch aus dem folgenden Winkel erkennbar ist.

Winkel	Monotetrolharnstoff	Ditetrolharnstoff
100 : 001	89° 33'	87° 10'
110 : 100	50° 52'	49° 25'
110 : 001	89° 50'	88° 12'.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften so mancher Unterschied hervortritt, so z. B. ist die Spaltbarkeit bei dem einen deutlich vorhanden, während sie bei dem anderen gänzlich fehlt, und ferner ist die Entwicklung der Formen bei den zwei Körpern eine durchaus verschiedene.

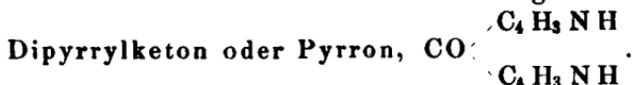
Das bei der Destillation des rohen Reaktionsproductes mit Wasserdämpfen zunächst übergehende Oel wurde vom Wasser getrennt und

mit Chlorcalcium getrocknet. Es ist chlorhaltig und siedet nicht ohne Zersetzung zwischen 80° und 230° . Wir haben daher das Produkt einer neuen Darstellung bei einem Drucke von circa 25 bis 30 mm destillirt und in folgende Fraktionen getheilt. Die erste, welche bis 50° reihet, besteht nur aus phosgenhaltigem Benzol, die zweite, welche die grösste von allen ist, wurde zwischen 50° und 60° aufgefangen; schliesslich wurden noch zwei Fraktionen von 60° — 100° und von 100° und 145° abgesondert.

Die letzte erstarrt nach kurzer Zeit fast vollständig und besteht zum grössten Theile aus dem schon beschriebenen Carbonylpyrrol. Die Hauptfraktion 50° — 60° ging beim nochmaligen Destilliren hauptsächlich bei 54° — 55° bei einem Druck von 25 mm über. Die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei gewöhnlichem Drucke, unter theilweiser Zersetzung, bei 130° — 135° und ist chlorhaltig; bei der Analyse ergab sich jedoch, dass sie nur 1.5 pCt. Chlor enthielt. Man hat es daher wahrscheinlich nur mit phosgenhaltigem Pyrrol zu thun, worauf auch der Siedepunkt dieser Fraktion hindeutet. Die Gegenwart von Phosgen ist die Ursache der theilweisen Zersetzung beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Es bliebe noch die Fraktion 60° — 100° über, dieselbe war jedoch sehr unbedeutend und zeigte keinen constanten Siedepunkt, so dass wohl darin nur ein Gemenge von Pyrrol und Carbonylpyrrol vorlag.

Wir halten es daher nicht für unwahrscheinlich, dass in dem flüssigen Antheil des Reaktionsproduktes keine neue Verbindung enthalten sei.

Die bei der Destillation zurückbleibende Flüssigkeit enthält das



Zur Gewinnung desselben filtrirt man die noch siedende Lösung von der harzigen, darin suspendirten Masse ab und wäscht letztere wiederholt mit siedendem Wasser aus. Das Filtrat trübt sich beim Abkühlen und nach kurzer Zeit scheidet sich die neue Substanz als schmutzig weisse Flocken ab. Durch wiederholtes Ausziehen mit Aether erhält man letztere in Form von braungefärbten Nadeln, die zunächst aus verdünntem Alkohol, dann aus siedendem Benzol umkrystallisirt werden. Beim Abkühlen scheidet sich der neue Körper in Form von concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln aus, die bei 160° schmelzen. Aus 90 g Pyrrolkalium erhält man 2.5 g der neuen Verbindung.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$
C	67.27	67.50 pCt.
H	5.15	5.00 »

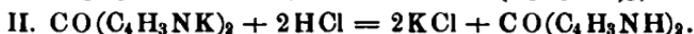
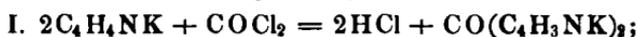
Dipyrrolyketon löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und ist fast ganz unlöslich in Petroläther und in Wasser. Von Salzsäure wird es selbst beim Kochen nicht verändert, ebenso von Aetzkali; dadurch unterscheidet es sich wesentlich von seinem Isomeren, dem Carbonylpyrrol.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Dipyrrolyketons mit Silbernitrat, so erhält man auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak einen gelben Niederschlag, welcher die Silberverbindung:



darstellt.

Bei der Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf das Pyrrolkalium entsteht also vorwiegend Carbonylpyrrol; in untergeordneter Menge jedoch bildet sich auch das Dipyrrolyketon, dessen Entstehung durch die folgenden zwei Gleichungen dargestellt werden kann:



Das Dipyrrolyketon konnte bisher auf keine andere Art erhalten werden, da bekanntlich bei der trockenen Destillation des carbopyrrolsauren Kalkes nur Pyrrol entsteht¹⁾.

Rom. Istituto Chimico, 4. Januar 1885.

82. Ed. Seelig: Ueber Trichlortoluole²⁾.

(Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den Ausgangspunkt beifolgender Arbeit, welche im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München in den Jahren 1883 und 1884 auf Anregung von Herrn Professor Baeyer in Ausführung kam, bildete das Trichlortoluol (α -Trichlortoluol vom Schmelzpunkt 82⁰), welches in mehr oder minder hohem Grade der Reinheit schon mehrfach³⁾ Gegenstand der Untersuchung war und zum Theil schon als

¹⁾ Siehe Ciamician und Silber, diese Berichte XVII, 1152.

²⁾ Unter dem Titel »Ueber gechlorte Toluole und ihre Derivate« wurde diese Arbeit der philosophischen Fakultät in Freiburg als Dissertation eingereicht. Dieselbe ist zu haben bei E. L. Knecht, Buchhandlung, Dresden, Bismarck-Platz 7. (Preis 2 M.)

³⁾ Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 139, 326; Jahresbericht 1866, 594; Schultz, Ann. Chem. Pharm. 187, 274.