

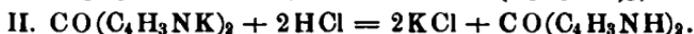
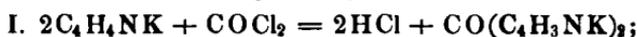
Dipyrrolyketon löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und ist fast ganz unlöslich in Petroläther und in Wasser. Von Salzsäure wird es selbst beim Kochen nicht verändert, ebenso von Aetzkali; dadurch unterscheidet es sich wesentlich von seinem Isomeren, dem Carbonylpyrrol.

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.

das einzige Trichlortoluol betrachtet wurde¹⁾, welches sich bei Chlorirung des Toluols bilde.

Glatt ist die Chlorirung des Toluols im Kern selbst unter sonst günstigen Umständen insofern nicht, als dabei nicht unbeträchtliche Mengen ungenügend, andere ebenso beträchtliche zu stark chlorirt werden, wesshalb nach ca. 5—6maligem Fractioniren nur ca. $\frac{2}{3}$ an rohem Trichlortoluol erhalten werden, welches innerhalb ca. 7° (228 bis 235°) aufgefangen, selbst wieder nur zu etwa 90 pCt. aus Trichlortoluol besteht.

Mittelst Methylalkohol konnte aus demselben durch fraktionirte Krystallisation noch ein weiteres Trichlortoluol vom Schmelzpunkt 41° isolirt werden²⁾. — Der Siedepunkt des letzteren (β -Trichlortoluol) ergab sich zu 231—232°, der von α -Trichlortoluol (Schmelzpunkt 82°) zu 229—230°.

Geeigneter zur Trennung der beiden Trichlortoluole erwies sich jedoch Behandlung des rohen Trichlortoluols — das bei ca. 20° zu schmelzen beginnt und bei ca. 30° schon vollständig flüssig ist — mit etwa 2 Theilen rauchender Schwefelsäure, von welcher letzterer β -Trichlortoluol leicht in 2 isomere Sulfosäuren verwandelt wird, wogegen α -Trichlortoluol fast vollständig intakt bleibt und nach geeignetem Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser bei Temperaturen von 150° (Temperatur der Flüssigkeit, nicht des Dampfes) mittelst überhitztem Wasserdampf leicht abgetrieben werden kann.

Einmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol lieferte dasselbe im Zustande der Reinheit.

Bei weiterem Erhitzen der die β -Trichlortoluolsulfosäuren enthaltenden Schwefelsäure — wobei behufs Festhaltung entsprechender Temperaturen ständig überhitzter Wasserdampf durchgeleitet wurde — stellte sich von 160° ab entsprechend der zuerst von Armstrong und Miller³⁾ an anderen Sulfosäuren gemachten Beobachtung zunächst Abspaltung der Sulfogruppe aus den das Trichlortoluol verunreinigenden Dichlortoluolen ein. — Dem folgte von 210° ab die Abspaltung derselben aus β -Trichlortoluol, welches letzteres durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurde. — Die Ausbeute war allem Anschein nach eine quantitative und ergab im rohen Trichlortoluol nahezu gleiche Mengen an α - wie β -Trichlortoluol.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 146, 325; Schultz, Ann. Chem. Pharm. 187, 281.

²⁾ Vermuthet wurde ein solches schon von Aronheim und Dietrich, diese Berichte VIII, 1405.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2750. Vergleiche auch diese Berichte XVII Ref. 523, sowie Friedel und Crafts, diese Berichte XVII Ref. 438.

Es wurde dann auch der Versuch gemacht, Tetrachlortoluol darzustellen, wobei allerdings in Folge längerer Aufbewahrung des als Ausgangsmaterial dienenden rohen Trichlortoluols, das von dem Chlorüberträger (Molybdänpentachlorid) noch nicht abdestillirt war, die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen erschien, dass durch Feuchtigkeitsaufnahme die Wirksamkeit der ursprünglich angewandten Menge des Chlorüberträgers (3 g) vernichtet und auch die Wirkung der nachträglich noch zugesetzten Menge desselben (2 g) in Frage gestellt wurde¹⁾. — Trotz der dem Tetrachlortoluol entsprechenden Gewichtszunahme war ein beim Abdestilliren nahezu zur Hälfte verkohlendes Rohprodukt erhalten worden, welches zum weit überwiegenden Theil aus Penta-, zum geringeren aus Tetrachlortoluol bestand. — Der Schmelzpunkt des letzteren (96°) erhält sich erst nach ca. 23maligem Fraktioniren beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol konstant. — In Betreff seiner Einheitlichkeit machte das erhaltene Tetrachlortoluol aber doch noch einen etwas zweifelhaften Eindruck.

Nitro- und Amidotrichlortoluole.

Die Darstellung der Nitroverbindungen gestaltete sich an der Hand des schon von Schultz²⁾ für die α -Verbindungen eingehaltenen Verfahrens verhältnissmässig leicht und geschah einestheils (Mononitroverbindungen) mittelst rauchender Salpetersäure, andernteils (Dinitroverbindungen) mittelst eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure. —

α -Monitroverbindung wurde derart aus Aethylalkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 92°, β -Mononitrotrichlortoluol in gelblichen langen spröden Nadeln vom Schmelzpunkt 60° erhalten. — α -Dinitroverbindung dagegen krystallisirte aus Aethylalkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, bald in glänzenden farblosen Blättchen, bald in Nadeln vom Schmelzpunkt 227°, die in Alkohol bedeutend leichter lösliche β -Dinitroverbindung dann in gelblich weissen, kurzstengligen Nadeln vom Schmelzpunkt 141°.

Auch die Reduktion der Mononitrotrichlortoluole zu Trichlortoluidinen verlief mittelst Zinn und Salzsäure unter Zuziehung von Wärme in ziemlich befriedigender Weise. — Bei Reduktion der Dinitroverbindungen aber bedurfte es eines aus Zinnchlorür und Salzsäure bestehenden Reduktionsgemisches — in welches die zum Theil (α -) in Eisessig —, zum Theil (β -) in alkoholischer Lösung befindlichen Dinitroverbindungen möglichst heiss eingetragen wurden —, um annähernd

¹⁾ Was übrigens in Anbetracht der beim Aufbewahren des rohen Trichlortoluols beobachteten Vorsichtsmaassregeln wenig wahrscheinlich ist.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 278.

zufriedenstellende Ausbeuten an Toluylendiaminen zu erhalten.

Letztere schieden sich in Verbindung mit Zinn und Salzsäure beim Erkalten der Reduktionsgemische in krystallisirter Form ab und wurden nach dem Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure durch Eintragen dieser salzsauren Lösungen in kalte überschüssige Natronlauge ausgefällt und durch Umkrystallisiren vollends gereinigt, wobei für α -Trichlortoluylendiamin, welches bei 196° schmilzt und schöne weisse, nadelförmige Krystalle bildet, Aethylalkohol sich als geeignet erwies, für β -Trichlortoluylendiamin dagegen, bei welchem während des Umkrystallisirens leicht eine röthliche Färbung sich einstellte, höher (von 50 — 60° ab) siedendes Ligoïn verwendet wurde. — Der Schmelzpunkt des β -Diamins ergab sich bald zu 195° , bald zu 200° , bald zu 207° . — Dabei war aber auch schon Zersetzung bemerkbar.

Eine Verbindung mit Salzsäure, welche übrigens durch heisses Wasser schon zersetzt wird, scheint auch β -Trichlortoluidin zu bilden, wurde deshalb derselben Reinigung, wie die bei Reduktion der Dinitroverbindungen erhaltenen Abscheidungen unterzogen, während α -Trichlortoluidin in der Form, in welcher es sich aus den salzsauren Zinnchlorürlösungen abgeschieden hatte, unmittelbar aus Aethylalkohol umkrystallisirt werden konnte und schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 94 — 95° lieferte. — Zum Umkrystallisiren von β -Trichlortoluidin fand Ligoïn Verwendung. — Die äusserst zarten, etwas schmutzig weissen Nadelchen desselben besaßen den Schmelzpunkt 105° .

Amidonitrotrichlortoluole.

Alkoholisches Ammoniak setzt sich bei 80 — 100° leicht mit den Dinitroverbindungen unter Austritt von NO_2 und gleichzeitigem Eintritt von NH_2 an Stelle von NO_2 um zu Amidonitrotrichlortoluolen, von denen die α -Verbindung schön orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 191° , β -Amidonitroverbindung orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 192° bildet.

Acetylirung der Trichlortoluylendiamine.

6stündiges Kochen von α -Diamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ergab ein durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in die Form wasserheller Nadelchen vom Schmelzpunkt 220° gebrachtes Tetracetylderivat; 40 — 50 stündiges Kochen von β -Diamin mit Eisessig dagegen eine bei ca. 300° schmelzende, aus Alkohol in etwas bräunlichen Nadeln krystallisirende Anhydrobase, womit der Beweis für β -Diamin als Orthodiamin erbracht war, das die beiden benachbarten Amidogruppen nur entweder in nächster Nachbarschaft zu CH_3 , oder aber in Parametastellung zu demselben enthalten konnte.

Ueber die Constitution von α -Diamin gab die leichte Ueberföhrbarkeit desselben in das schon von Hayduck¹⁾ beschriebene Trichlortoluchinon vom Schmelzpunkt 232° Aufschluss. — Den beiden noch freien Stellen von α -Trichlortoluol kommt sonach Parastellung zu, welch' letztere für die Constitution von α -Trichlortoluol nur eine Deutung, nämlich 3 : 4 : 6, oder — was gleichbedeutend — 2 : 4 : 5 zulässt.

Monochlortoluole.

Als endgiltiger Beweis für die Constitution von β -Trichlortoluol wurde die Ableitbarkeit desselben aus Parachlortoluol betrachtet, welch' letzteres — da Orthochlortoluol von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure bei ca. 150—160° merklich leichter, als Parachlortoluol angegriffen wird — aus rohem Monochlortoluol in ähnlicher Weise isolirt werden konnte, wie α -Trichlortoluol. — Vollständige Entfernung des Orthochlortoluols aus dem Parachlortoluol auf diesem Wege scheint jedoch schwierig zu sein²⁾. — Die Verunreinigungen durch dasselbe waren aber allem Anschein nach gering, wogegen das bei Chlorirung von solchem Parachlortoluol entstehende Trichlortoluol zu ca. $\frac{1}{3}$ aus β -, zu $\frac{2}{3}$ aus α -Trichlortoluol bestand. — β -Trichlortoluol musste hienach auch die Parastellung durch Chlor besetzt enthalten, konnte somit nur die Constitution 2 : 3 : 4 besitzen.

Auch die Abspaltung von Orthochlortoluol aus der unter Vermittlung des Kalk- und Natronsalzes gereinigten Sulfosäure liess sich in ähnlicher Weise wie die von β -Trichlortoluol bewerkstelligen. — Das aus Orthochlortoluol abgeleitete Trichlortoluol bestand zu $\frac{1}{4}$ aus α -, zu $\frac{3}{4}$ aus β -Trichlortoluol.

Benzalchloride — Aldehyde — Säuren.

Bei Darstellung der Benzalchloride erschien es rathsam, ausschliesslich durch Einleiten des Chlors in die siedenden Trichlortoluole und nicht durch Einleiten des Chlors in den Dampf derselben zu chloriren. — Dabei wurde ausser dem schon von Beilstein und Kuhlberg³⁾ nachgewiesenen flüssigen α -Trichlorbenzalchlorid vom Siedepunkt 280—281° ein nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 84° schmelzendes β -Trichlorbenzalchlorid erhalten. — Der Siedepunkt lag ähnlich, wie der von α -Trichlorbenzalchlorid.

Beide Benzalchloride lieferten beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure gut krystallisirende und ziemlich beständige Aldehyde,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 210.

²⁾ Der diesbezügliche Versuch bedarf desshalb immerhin noch der Wiederholung und Bestätigung mit reinem Parachlortoluol.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 299.

von denen α -Trichlorbenzaldehyd aus Aethylalkohol krystallisirt, den Schmelzpunkt 112—113°, β -Aldehyd den Schmelzpunkt 90° besass.

Oxydation von β -Aldehyd mittelst Permanganat führte zu einer β -Trichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 129°, Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einer β -Trichlorzimmtsäure vom Schmelzpunkt 185°, sowie zu einer α -Trichlorzimmtsäure vom Schmelzpunkt 200—201°.

Bei Chlorirung des Toluols treten nun nach Vorstehendem zwei isomere Trichlortoluole auf, nämlich:

	Schmelzpunkt
α -Trichlortoluol (2:4:5)	82°
β -Trichlortoluol (2:3:4)	41°

Derivate derselben sind:

α -Trichlorbenzalchlorid (Beilstein und Kuhlberg)	?
β -Trichlorbenzalchlorid	84°
α -Trichlorbenzaldehyd (Beilstein und Kuhlberg)	112°
β -Trichlorbenzaldehyd	90°
α -Trichlorbenzoësäure (Jannasch)	163°
β -Trichlorbenzoësäure	129°
α -Trichlorzimmtsäure	201°
β -Trichlorzimmtsäure	185°
α -Mononitrotrichlortoluol (Schultz)	92°
β -Mononitrotrichlortoluol	60°
α -Dinitrotrichlortoluol (Schultz)	227°
β -Dinitrotrichlortoluol	141°
α -Trichlortoluidin (Schultz)	95°
β -Trichlortoluidin	105°
α -Amidonitrotrichlortoluol	191°
β -Amidonitrotrichlortoluol	192°
α -Trichlortoluyldiamin	196°
β -Trichlortoluyldiamin	207°
Trichlortoluchinon (Hayduck) aus α -Diamin	233°
Anhydrobase von β -Diamin	310°

Ihrer beiderseitigen Ableitung aus Para- wie Orthochlortoluol zufolge sind für beide Trichlortoluole zum Mindesten je zwei Entstehungsweisen in Betracht zu ziehen und da nach Schultz¹⁾ bei Chlorirung von Toluol 3 verschiedene Dichlortoluole, nämlich 3:4, 2:4 und 2:3 (2:5?) auftreten, so können unter Umständen auch 3, wenn nicht 4 verschiedene Entstehungsweisen in Betracht kommen. — Die thatsächlich zutreffenden Entstehungsweisen dürften allerdings erst

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., 187, 285.

mit Feststellung der aus Para-, sowie der aus Orthochlortoluol sich ableitenden Dichlortoluole ihre endgiltige Erledigung finden.

Die ausführliche Besprechung vorstehender Körper, ihrer Darstellungsweisen und ihrer Beziehungen zu einander und ferner die analytischen Belege für ihre Zusammensetzung finden sich in der Dissertation und auch in Betreff der in der Dissertation enthaltenen Betrachtungen über gegenseitige Stellungnahme und Beeinflussung von Radikalen, sowie über den Einfluss derselben auf Farbe, Schmelz- und Siedepunkt muss auf dieselbe verwiesen werden.

Dresden, Org. Laboratorium von Herrn Professor Schmitt.

83. J. L. de Fremery: Analyse zweier Californischer Weine.

(Eingegangen am 19. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beiden Weine, deren Analysen hier angegeben sind, stammen aus Sonoma County California. Ich verdanke dieselben der Freundlichkeit des Herrn C. Wetmore, chief Executive Officer of the Board of Viticultural Commissioners of California, der sie aus dem Hause Gundlach & Co. in San Francisco bezogen hat.

Der Zinfandel (1881) ist ein Rothwein von violettrother Farbe, der Cabinet Gutedel (1878) ein Weisswein von gelber Farbe.

In 100 ccm Wein fanden sich:

	Cabinet Gutedel	Zinfandel
Specificisches Gewicht (bei 15 ⁰)	0.99073	0.99232
Alkohol, Gewichts-Procente	10.45	9.8
Extrakt	2.0908	2.1270
Mineralstoffe	0.1978	0.2218
Flüchtige Säure (auf Essigsäure berechnet)	0.0804	0.0972
Fixe Säure (auf Weinsäure berechnet) .	0.4845	0.4110
Weinstein	0.1579	0.1428
Freie Weinsäure	0.0060	—
Andere freie Säure (auf Weinsäure berechnet)	0.5850	0.5325