

trocknet und dann auf 60—70° erwärmt sind, mit der heissen Barytlösung behandelt.

Durch einge der oben angeführten Salze wird gleichzeitig eine Färbung der Gegenstände hervorgerufen. Diese Färbung ist zwar nie ganz gleichmässig, kann jedoch vollkommen homogen erhalten werden, wenn man an Stelle des Baryumhydrates Kalk zur Verwendung bringt.

Das Arbeitsverfahren ist dann das umgekehrte. Man setzt dem Gyps vor dem Anrühren gebrannten Kalk zu (bis zu 5 pCt.), oder rührt ihn besser mit Kalkmilch an und tränkt die geformten Gegenstände nach dem Trocknen mit den angeführten Metallsalzlösungen.

Im 9. Heft der diesjährigen Berichte Ref. S. 320 ist über ein ganz analoges Verfahren von Julke referirt worden. Dasselbe ist in den Compt. rend. 100, 797—799 vom 16. März 1885 veröffentlicht. Ich glaube für das Verfahren die Priorität in Anspruch nehmen zu dürfen, da mir dasselbe bereits unter dem 17. October 1884 in Frankreich patentirt worden ist.

#### 645. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Zur Umwandlung des Pyrrols in Pyridin.

(Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 18. December.)

Schon vor einigen Jahren ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Ciamician gezeigt worden, dass Chloroform auf Pyrrolkalium unter Bildung von Chlorpyridin einwirkt<sup>1)</sup>. Da das Chlor auf keine Weise aus dem Pyridinkern zu eliminiren war, wurde dieselbe Reaction mit Bromoform wiederholt<sup>2)</sup> und das entstehende Brompyridin mit dem zuerst von Hofmann aus dem Pyridin dargestellten identificirt. Durch Reduction des Brompyridins mit Zink in saurer Lösung wurde eine bromfreie, bei 110—116° siedende Base gewonnen, deren Zusammensetzung nach den Analysen zwischen Pyridin und einem Hydropyridin schwankte. Vor Kurzem ist es nun Ciamician und Silber<sup>3)</sup> gelungen, die Gegenwart des Pyridins in dem Reducions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1161.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1172.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 721.

product durch krystallographische Untersuchung des Platindoppelsalzes sicher zu stellen. Gleichzeitig machten sie die interessante Beobachtung, dass Chloroform und Bromoform nicht nur auf die Kaliumverbindung des Pyrrols, sondern in gleichem Sinne auf das Pyrrol selbst bei Gegenwart von Kalium- und sogar von Natriumalkoholat einwirken.

In der zuerst citirten Abhandlung ist eines Versuches Erwähnung geschehen, direct vom Pyrrol zum Pyridin zu gelangen und zwar durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Pyrrolkalium. Man kann jedoch die beiden Substanzen im geschlossenen Rohr bis zur Verkohlung des Pyrrolkaliums erhitzen, ohne dass Reaction im erwarteten Sinne eintritt. Wir haben diesen Versuch wieder aufgenommen, indem wir uns an Stelle des Methylenchlorides des Jodides bedienten und dasselbe mit Pyrrol und Natriumalkoholat im geschlossenen Rohr erhitzen.

Wir verfahren in folgender Weise:

Wir stellten uns zunächst eine möglichst concentrirte Lösung von Natrium in Methylalkohol dar und fügten zu derselben auf 1 Molekül Natrium Pyrrol und Methylenjodid in molekularen Mengen. Dieses Gemisch wurde in geschlossenen Röhren während fünf Stunden auf über 200° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand nach dieser Zeit aus einer braunschwarzen, verharzten Materie, die mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Es gingen geringe Mengen unangegriffenen Pyrrols und Methylenjodides über. Der Kolbeninhalt wurde nunmehr unter Zusatz von concentrirter Salzsäure mehrmals zur Trockne eingedampft, um die letzten Spuren des Pyrrols zu zerstören, hierauf alkalisch gemacht und von Neuem mit Wasserdämpfen so lange destillirt, als das Destillat alkalische Reaction zeigte. Es wurde sodann mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampft. Es blieb eine sehr geringe Menge eines gelblich gefärbten, stark nach Pyridin riechenden Oeles zurück, das mit Salzsäure aufgenommen und zunächst, um etwa noch vorhandenes Ammoniak zu entfernen, mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt wurde. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde nunmehr ein Ueberschuss von Platinchlorid gegeben. Nach einiger Zeit schieden sich die gelben Nadeln eines Platindoppelsalzes aus, die abfiltrirt, getrocknet und im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt wurden, um in derselben Operation neben dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch eine Platinbestimmung auszuführen. Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd auf das Pyridinplatinchlorid.

|    | Gefunden | Ber. für $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|---------------------------------|
| C  | 21.87    | 21.14 pCt.                      |
| H  | 2.59     | 2.11 »                          |
| Pt | 34.67    | 34.27 »                         |

Aus dem Filtrat des Platindoppelsalzes setzten sich jedoch nach einiger Zeit kleine, glänzende Krystalle ab, die von Hrn. Dr. Fock

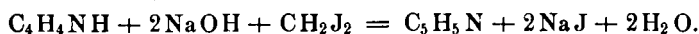
mit grosser Bereitwilligkeit einer krystallographischen Untersuchung unterzogen wurden, wofür wir ihm zu besonderem Danke verpflichtet sind.

Derselbe fasst seine Untersuchung folgendermaassen zusammen:

»Kleine, rothbraune, sehr unvollkommene Krystalle, ausnahmslos Zwillinge, so dass eine vollständige krystallographische Bestimmung und nähere optische Untersuchung nicht möglich war. Indessen lassen die bei der Messung erhaltenen Winkelwerthe einen Zweifel an der Identität mit dem von Brezina untersuchten Pyridinplatinchlorid nicht zu:

|         | Gemessen |           |
|---------|----------|-----------|
|         | Brezina  | Fock      |
| 100:201 | 40° 48'  | 41° 17'   |
| 100:110 | 72° 14'  | ca. 73°   |
| 110:110 | 69° 12'  | 69° 34'.« |

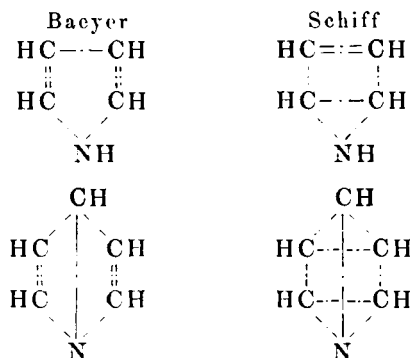
Die Gleichung, nach welcher die Bildung des Pyridins aus dem Pyrrol stattfindet, ist offenbar:



Die Ausbeute an Pyridin ist ausserordentlich gering; aus 30 g Pyrrol erhielten wir nur soviel des Doppelsalzes, um gerade die angeführte Analyse ausführen zu können.

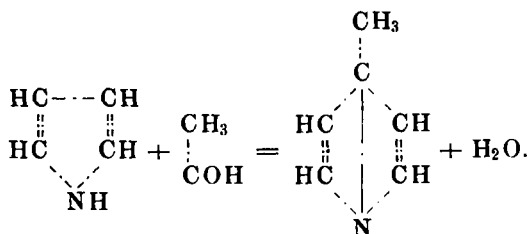
Es ist bisher noch nicht möglich, eine definitive Entscheidung zwischen den von Baeyer und von Hugo Schiff aufgestellten Constitutionsformeln des Pyrrols zu treffen.

Die Bildung des Pyridins aus dem Pyrrol spricht jedenfalls zu Gunsten der Baeyer'schen Formel; denn während man bei Annahme der Schiff'schen Formel für das Pyridin die Prismenformel anzunehmen gezwungen ist, führt die erstere zwanglos zu der jetzt allgemein angenommenen Constitutionsformel des Pyridins:



Nachdem es uns gelungen war, die Bildung des Pyridins aus Pyrrol und Methylenjodid, wenn auch nur in geringer Menge, zu con-

statiren, glaubten wir noch einfacher durch Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrol zu Pyridinderivaten gelangen zu können, z. B. aus Aethylaldehyd und Pyrrol unter Wasserabspaltung zu einem Methylpyridin:



Aldehyde lassen sich in der That unter gewissen Bedingungen mit Pyrrol unter Wasserabspaltung in Reaction bringen, die Reaction verläuft aber nicht im erwarteten Sinne; die entstehenden Körper sind keine Basen, sondern Pyrrolderivate. Aehnlich wie Aldehyde reagieren auch Ketone, z. B. Aceton, und wir hoffen, der Gesellschaft in kurzer Frist über die hier angedeuteten Reactionen, die wir auch auf das Pyrrolmethylketon auszudehnen gedenken, Bericht erstatten zu können.

**646. G. Neumann: Ueber Nitrophenolbenzoate, -nitrobenzoate und deren Spaltungsproducte.**

(Eingegangen am 18. December.)

I. Mittheilung.

Die folgende Abhandlung enthält das Ergebniss von Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf die drei isomeren Mononitrophenolbenzoate. Die von mir dargestellten *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoate vervollständigen die mit der Herstellung von *o*-Nitrophenolbenzoat durch Stünkel<sup>1)</sup> begonnene Reihe der *o*-Nitrophenolbenzoatabkömmlinge. Die von mir auch studirten *p*- und *m*-Nitrophenolbenzoate und -*m*-nitrobenzoate bilden, meines Wissens, zwei neue, den *o*-Nitrophenolbenzoaten und -*m*-nitrobenzoaten analoge Reihen.

<sup>1)</sup> Göttingen, Dissertation 1880.