

124. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber das Pyrrolylen.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir gezeigt, dass das Trimethylpyrrolyldiammoniumjodid bei der Destillation mit Aetzkali in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_4H_6 gespalten wird, den wir Pyrrolylen genannt haben. Derselbe giebt mit Brom ein festes, bei 118° schmelzendes Tetrabromid und eine flüssige Bromverbindung, die wir damals nicht näher untersucht hatten. Wir haben damals die Vermuthung ausgesprochen, dass das Pyrrolylen mit dem Butin identisch sein könnte, das Henninger²⁾ aus dem Erythrit durch Destillation mit Ameisensäure erhalten hat. In der vorliegenden Mittheilung wollen wir versuchen, die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe zu beweisen.

Wir haben zunächst versucht, nach der von Henninger angegebenen Methode, das Butin der Erythrites zu verdichten, indem wir die bei der Reaction entstehenden gasförmigen Producte durch eine mit Schnee und Kochsalz abgekühlte Röhre leiteten. Man erhält auf diese Weise eine leicht bewegliche, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, jedoch in so kleiner Menge, dass wir ebenso wie Henninger die Absicht aufgeben mussten, den Kohlenwasserstoff im freien Zustande zu untersuchen. Wir haben uns auf die Prüfung der daraus entstehenden Bromverbindungen beschränken müssen. Da Henninger in seinen sehr zahlreichen Publicationen³⁾ über die Destillationsproducte des Erythrites mit Ameisensäure keine ausführliche Darstellung des von ihm eingehaltenen Verfahrens giebt, so wollen wir unsere Versuche genau beschreiben.

In einer mit einem Kühler verbundenen kleinen Retorte wurden je 20 g Erythrit mit je 80 g Ameisensäure (von der Dichte 1.22) destillirt. Die flüssigen Zersetzungsproducte wurden in einer tubulirten Vorlage aufgefangen, welche mit einem U-Rohr und einem Geissler'schen Kugelapparat verbunden war, die zur Zurückhaltung der Ameisensäuredämpfe und der sich entwickelnden Kohlensäure mit Aetzkallilösung angefüllt waren. Der Apparat bestand ausserdem aus einem zwischen zwei Kaliröhren sich befindenden, mit Schnee und Kochsalz abgekühlten U-Rohr, welches schliesslich mit den Absorptionsgefässen verbunden war. Dieselben waren aus einem Geissler'schen Kugelapparat und einem U-Rohr zusammengesetzt, welche mit einer Brom-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2081.

²⁾ Diese Berichte VI, 70.

³⁾ Bul. soc. chim. XIX, 2 und 145; XXXIV, 195; XXXV, 226 und 418; XXXIX, 625. Compt. rend. 98, 149.

lösung und Schwefelkohlenstoff beschickt wurden. Im dem abgekühlten Rohre fand, wie gesagt, die Condensation in sehr unvollkommener Weise statt.

Im Anfang der Operation destillirt nur unveränderte Ameisensäure und erst wenn ungefähr $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit übergegangen sind, beginnt die Gasentwicklung, welche die Destillation der von Henninger beschriebenen flüssigen Zersetzungsproducte begleitet. Ein Antheil der gasigen Producte durchstreicht den ganzen Apparat ohne zurückgehalten zu werden. Es ist zweckmässig, um eine gute Ausbeute an Bromverbindungen zu erhalten, dass die Operation langsam geführt werde. Nach einiger Zeit bemerkt man, dass die erste Kugel des mit Bromlösung gefüllten Geissler'schen Apparates sich nach und nach entfärbt. Die Operation ist beendigt, wenn die Gasentwicklung aufhört.

Auf diese Weise wurden ungefähr 100 g Erythrit destillirt. Die erhaltenen Bromlösungen hinterliessen beim Abdunsten ein röthlich gefärbtes, kampherartig riechendes Oel, das theilweise erstarrte. Beim Behandeln des halbflüssigen Productes mit kaltem Petroleumäther bleibt die feste Verbindung ungelöst, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Beim Erkalten der alkoholischen Lösungen schied sich dieselbe in Form von ungefärbten, geruchlosen Nadeln aus, welche bei 118—119° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6Br_4$
C	13.00	12.83 pCt.
H	1.81	1.60 »
Br	85.54	85.56 »
	100.35	99.99 pCt.

Das so erhaltene Tetrabromid, welches zweifelsohne die von Henninger beschriebene Verbindung darstellt, obwohl dieser Chemiker dafür den Schmelzpunkt 116° gefunden hat¹⁾, ist in allen seinen Eigenschaften durchaus identisch mit dem Tetrabromid, das wir aus dem Pyrrolidin erhalten haben. In unserer oben angeführten Abhandlung haben wir einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, 117—118°, angegeben, eine Probe der von unserer vorjährigen Untersuchung her stammenden Substanz zeigte jedoch nach einigem Umkrystallisiren auch den constanten Schmelzpunkt 118—119°. Unter dem Mikroskop betrachtet zeigen die Kryställchen der Bromverbindung von verschiedener Herkunft genau dieselben Formen.

¹⁾ Diese Berichte VI, 70.

Der Petroleumäther, welcher zur Trennung des eben beschriebenen festen Tetrabromides von der flüssigen Bromverbindung gedient hatte, wurde abgedunstet, um auch das zweite Reactionsproduct zu gewinnen. Es hinterbleibt ein braunrothgefärbtes Oel, welches bei vermindertem Drucke fractionirt destillirt wurde. Bei ungefähr 12 cm Druck geht Anfangs eine noch Petroläther haltige Flüssigkeit über, und später bei 195—198° destillirt der Hauptantheil des Productes; die letzten über 200° siedenden Fractionen sind fest und enthalten vorwiegend das schon beschriebene Tetrabromid. Bei einer zweiten Destillation siedete die Hauptfraction zwischen 190 und 195° bei dem oben angegebenen Druck. Es stellte dieselbe eine gelbgefärbte, schwere Flüssigkeit dar von deutlich kampferartigem Geruch, die nach einiger Zeit theilweise erstarrte. Mit Hülfe einer Kältemischung konnte die ganze Flüssigkeit zum Krystallisiren gebracht werden, und die einmal erstarrte Masse blieb dann fast vollständig fest auch bei gewöhnlicher Temperatur. Die neue Verbindung wurde durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Petroläther gereinigt. Es scheiden sich beim langsamen Abdunsten grosse, prismatische oder tafelfartige, farblose Krystalle aus, die leicht mechanisch von den Krystallnadelchen der bei 118—119° schmelzenden Bromverbindung getrennt werden können. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 39—40° und ist etwas flüchtig auch bei gewöhnlicher Temperatur; er hat einen kampferartigen Geruch. Die grossen Krystalle lassen sich schwer pulverisiren wegen ihrer talkartigen Consistenz.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden			Berechnet	
				für $C_4H_6Br_4$	für $C_4H_4Br_4$
C	13.12	13.00	12.90	12.83	12.90 pCt.
H	1.72	1.75	1.68	1.60	1.07 »
Br	—	—	85.67	85.56	86.02 »

In unserer schon citirten Mittheilung haben wir erwähnt, dass aus dem Trimethylpyrrolidylammoniumjodid ausser dem bei 118—119° schmelzenden Tetrabromid auch eine flüssige Bromverbindung erhalten wurde, die wir damals nicht näher untersucht hatten. Die in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufgehobene Substanz hatte sich aber im Laufe der Zeit in eine feste Krystallmasse verwandelt. Es war nahelegend, zu vermuthen, dass der so erhaltene Körper identisch sein würde mit dem eben beschriebenen, bei 39—40° schmelzenden Bromproduct. In der That konnten daraus durch Umkrystallisiren aus Petroläther die bei 39—40° schmelzenden, grossen Krystalle erhalten werden. Die Identität der aus dem Pyrrolidin und aus dem Erythrit erhaltenen Krystalle dieser Verbindung wurde durch eine vom Hrn. La Valle auf unseren Wunsch angestellte krystallographische Untersuchung vollkommen bestätigt.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther gezogenen Krystalle gaben bei der Messung folgende Resultate:

Krystallsystem:

Trimetrisch.

Constanten:

$$a : b : c = 0.97757 : 1 : 1.68200.$$

Beobachtete Formen:

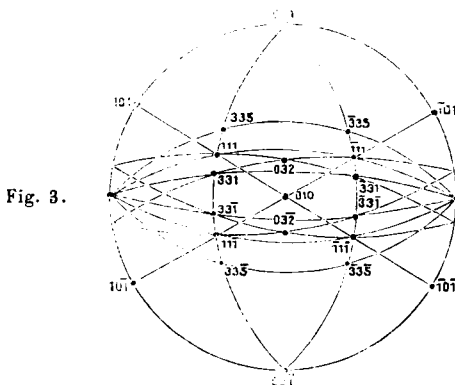
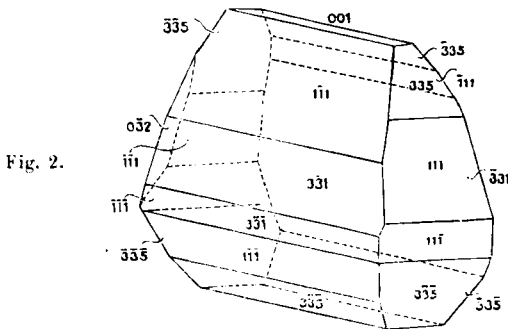
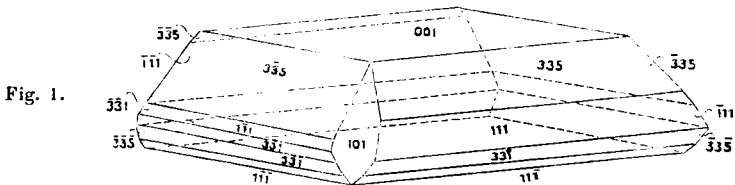
(001), (111), (335), (331), (101), (032), (100) (010). Fig. 3.

Combinations:

(001) (111) (335) (331) (101) (010),

(001) (111) (335) (331) (032),

(001) (111) (335) (331) (032) (100).



Winkel	Gemessen		n	Berechnet
	Grenzwerte	Mittel		
111 : $\bar{1}11$	82° 37' — 82° 43'	82° 39'	3	*
001 : 111	67° 3' — 67° 41'	67° 26'	24	*
111 : 331	14° 35' — 14° 57'	14° 47'	10	14° 40' 47"
001 : 335	54° 50' — 56° 41'	55° 27'	10	55° 17' 33"
111 : 335	12° 0' — 12° 15'	12° 5' 40"	10	12° 8' 27"
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	—	80° 42'	1	80° 24' 32"
335 : $\bar{3}\bar{3}5$	—	70° 25'	1	70° 9' 6"
335 : $\bar{3}35$	—	71° 49'	1	72° 0' 30"
335 : $\bar{1}11$	—	78° 4'	1	78° 23' 15"
111 : $\bar{3}\bar{3}5$	75° 4' — 76° 48'	75° 56'	2	76° 21' 56"
001 : 101	57° 17' — 58° 28'	—	2	59° 50' 21"
101 : 335	—	36° 44'	2	37° 24' 22"
101 : 331	46° 31' — 47° 0'	46° 45' 30"	2	47° 3' 0"
001 : 032	67° 16' — 67° 21'	67° 19'	2	68° 23' 0"
032 : 331	—	46° 5'	1	46° 1' 50"
032 : 111	—	42° 12'	1	42° 8' 26"
032 : 335	—	41° 36'	1	41° 55' 30"

Spaltbarkeit leicht und vollkommen nach (001).

Optische Formel $b a c$.

Ebene der optischen Axen parallel zu (100).

Spitze Bisectrix positiv normal zu (001).

Dispersion $\rho < r$.

Scheinbarer Winkel der optischen Axen (bei gewöhnlichem Licht) circa 57°.

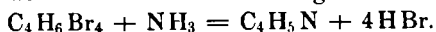
Die Kryställchen sind meistens tafelförmig nach der Fläche 001 ausgebildet und zeigen den durch Fig. 1 dargestellten Habitus, seltener entsprechen sie der Fig. 2. Sie waren scheinbar gut ausgebildet; die Streifung auf der Zone (001 : 111) machte jedoch die Messung unsicher. Die vorliegenden Resultate finden jedoch in der Interferenzfigur, die genau normal zu (001) steht, ihre Bestätigung.

Aus unseren Versuchen geht somit hervor, dass sowohl aus dem Erythrit, als auch aus dem Pyrrolidin die gleichen Producte erhalten werden: zwei Tetrabromide, wovon das eine bei 118—119° schmilzt, während das andere sich schon bei 39—40° verflüssigt.

Die oben angegebenen Analysen führen für beide Verbindungen zu der Formel $C_4H_6Br_4$. Ob hier ein Isomeriefall vorliegt oder ob vielleicht der einen oder der anderen Verbindung die Formel $C_4H_4Br_4$ zukommen könnte, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden, da die von den zwei Formeln geforderten Wasserstoffmengen sich nur um 0.53 pCt. von einander unterscheiden.

Wir müssen noch anführen, dass wir uns vergeblich bemüht haben, die Dampfdichte der beiden Substanzen zu bestimmen, da sie sich dabei beide theilweise zersetzen.

Schliesslich wollen wir noch eines Versuches gedenken, den wir angestellt haben in der Absicht, von den genannten Tetrabromiden durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zum Pyrrol zu gelangen. Die Reaction könnte dabei die folgende sein:



Beim Erhitzen der zwei Verbindungen mit gesättigtem, alkoholischem Ammoniak auf 120° in zugeschmolzenen Röhren erfolgt die Reaction bei beiden Körpern in nahezu gleicher Weise. Es entsteht eine weissliche, schwerlösliche Masse, und die alkoholischen, davon abfiltrirten Lösungen, durch vorsichtige Destillation vom überschüssigen Ammoniak befreit, färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan sehr intensiv roth. Mit Isatin in eisessigsauerer Lösung geben sie jedoch nur eine grüne Färbung. Es lässt sich daher nicht sicher behaupten, dass sich Pyrrol, wenn auch in geringer Menge, gebildet habe.

Roma, Istituto chimico, 21. Februar 1886.

125. Hugo Oppenheimer: Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Terephtalaldehyd.

[Erste Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. März.)

Bekanntlich unterscheiden sich die Aldehyde der aromatischen und Fettreihe wesentlich in ihrem Verhalten gegen Ammoniak. Während diese nämlich direct Ammoniak addiren, bilden jene unter Zusammen-treten von drei Molekülen und Wasserabspaltung die Hydrobenzamide. Diese Reaction wurde erprobt bei fast allen einfachen aromatischen Aldehyden, dagegen nie in Anwendung gebracht auf einen Doppelaldehyd.