

Ganz reines, aus Maclurin von Hrn. Dr. Herzig dargestelltes Phloroglucin, welches ich der Güte meines Freundes Prof. Lieben verdanke, zeigte beim raschen Erhitzen den Schmelzpunkt 218° , in Uebereinstimmung mit dem synthetischen Körper, während beim langsamen Erhitzen der Schmelzpunkt auf 209° und sogar noch tiefer, bis auf 200° , fällt, wenn man die Temperatur sehr langsam steigen lässt. Wahrscheinlich ist dieser Umstand einer beginnenden Zersetzung des Phloroglucins zuzuschreiben, da dieses bekanntlich nach Piccard ¹⁾ beim Schmelzen in anhydridartige Verbindungen übergeht.

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden in der gewöhnlichen Weise in einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Rundkölbchen ausgeführt, welches durch fortwährendes, kreisförmiges Bewegen der Flamme schnell, aber so gleichmässig erhitzt wurde, dass in der Schwefelsäure keine Strömung zu bemerken war.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass das gewöhnliche Phloroglucin bei derselben Temperatur schmilzt wie das synthetische, und zwar zwischen 217 und 219° . Da nun, nach einer vergleichenden Prüfung, auch die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid bei beiden in gleicher Weise auftritt ²⁾, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass sie wirklich identisch sind.

Schliesslich mag noch bemerkt werden, dass der Entdecker des Phloroglucins, Hlasiwetz, ebenfalls den Schmelzpunkt bei etwa 220° gefunden hat ³⁾.

458. M. Dennstedt: Zur Nomenclatur in der Pyrrolreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die grosse Anzahl von Pyrrolderivaten, welche in den letzten Jahren, sei es ausgehend vom Pyrrol selbst, sei es auf synthetischem Wege, dargestellt sind, lässt es wünschenswerth erscheinen, eine einfache Nomenclatur in Anwendung zu bringen, welche gleichzeitig die vielfachen Isomerien, deren Erforschung in der nächsten Zeit wohl das hauptsächlich zu erstrebende Ziel sein wird, genügend zur Geltung bringt.

Es unterliegt kaum mehr einem Zweifel, dass dem Pyrrol mit dem Thiophen vollkommen analoge Constitution zuzuschreiben ist.

¹⁾ Diese Berichte VII, 891.

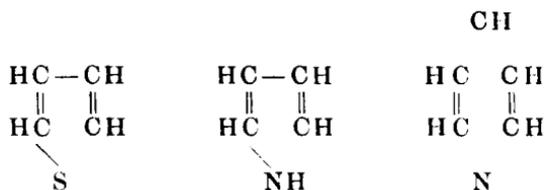
²⁾ Diese Berichte XIX, 159.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 120.

Auf der anderen Seite ist schon vor mehreren Jahren der nahe Zusammenhang zwischen der Constitution des Pyrrols und des Pyridins von Ciamician und mir mehrfach nachgewiesen worden und findet in der folgenden Abhandlung neue Bestätigung.

Die Nomenclatur der Pyrrolderivate hat sich also mit derjenigen der Thiophen- und der Pyridinreihe in Einklang zu setzen.

Vergleicht man die jetzt am meisten gebräuchlichen Formeln der drei in Betracht kommenden Verbindungen:



so sieht man, dass die bei dem Thiophen und dem Pyridin übliche Nomenclatur nicht einfach auf das Pyrrol übertragbar ist, weil an dem in den Kern eingetretenen Stickstoffatom noch ein vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist. Bezeichnet man daher der Reihe nach die vertretbaren Wasserstoffatome mit α , β , γ oder 1, 2, 3 u. s. w. und beginnt mit dem am Stickstoff hängenden Wasserstoff, so geht die Analogie mit der in der Thiophen- und Pyridinreihe eingebürgerten Nomenclatur verloren. Beginnt man dagegen mit einem dem Stickstoff zunächst stehenden Kohlenstoffatom und bezeichnet das am Stickstoff hängende demgemäss mit ϵ oder 5, so ist auch diese Bezeichnung wenig empfehlenswerth, weil sich im Pyridinkern ebenfalls ein fünftes nicht analog gelegenes Wasserstoffatom befindet.

Um diesen Unzuträglichkeiten aus dem Wege zu gehen, schlage ich vor, den Namen derjenigen Pyrrolderivate, in welchen der am Stickstoff hängende Wasserstoff vertreten ist, ein »N« vorzusetzen, denjenigen, bei welchen ein anderes Wasserstoffatom vertreten ist, ein »C«. Ist in den letzteren die relative Stellung zum Stickstoff bekannt, so kann die immerhin schwerfällige Bezeichnung »C« fortbleiben, und im letzteren Falle genügt die Angabe α , β , γ oder 1, 2, 3 u. s. w. Ein Gleiches tritt ein, wenn gleichzeitig der Wasserstoff am Stickstoff ersetzt, der Name also mit der Bezeichnung »N« versehen ist.

Namen, wie »N-Methylpyrrol«, »N-Acetylpyrrol«, »C-Acetylpyrrol«, »C-Methylpyrrol«, »N-Methyl- α -Aethylpyrrol« u. s. w. sind demnach leicht verständlich.

Ich halte es von Vortheil, dass man auf diese Weise diejenigen Derivate des Pyrrols, denen von Ciamician und mir Anfangs die Bezeichnung Pseudoacetylpyrrole, dann Pyrrolketone, zuertheilt wurde,

von Neuem mit C-Acetylpyrrol, C-Diacetylpyrrol u. s. w. resp. mit α -Acetylpyrrol, α - β -Acetylpyrrol, sobald die relative Stellung zum Stickstoff erkannt sein wird, bezeichnen kann, welche Bezeichnung alsbald die Entstehung dieser Körper durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids erkennen lässt.

459. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Paraldehyds auf das Pyrrol.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli von Hrn. M. Dennstedt.)

Wie wir am Schluss des vergangenen Jahres der Gesellschaft mittheilten¹⁾, war unsere Annahme, dass man, gemäss den bekannten Reactionen, nach welchen sich das Pyrrol in Pyridinderivate umwandeln lässt, durch Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrol das gleiche Ziel erreichen könne, vom Versuche nicht bestätigt worden.

Wir haben zunächst die Einwirkung des Paraldehyds auf das Pyrrol studirt und wollen unsere bisher gemachten Erfahrungen in Folgendem zusammenfassen.

Werden die beiden Flüssigkeiten zu ungefähr gleichen Gewichtstheilen mit einander gemischt und fügt man einige Gramm gekörnten Chlorzinks hinzu, so tritt alsbald unter Braunfärbung Erwärmung ein, die sich nach kurzer Zeit bis zum freiwilligen Aufsieden steigert; die condensirten Dämpfe lassen Wasserbildung erkennen.

Da wir, wie erwähnt, die Entstehung eines Picolins vermutheten, verfahren wir anfangs in folgender Weise. Als die freiwillige Reaction zu erlahmen begann, kochten wir noch einige Zeit am Rückflusskühler im Oelbade, setzten Wasser hinzu und destillirten im Wasserdampfstrom; es ging neben Wasser nur unangegriffener Paraldehyd über, während eine nicht unbeträchtliche Menge braunen Harzes im Kolben zurückblieb. Nachdem der Paraldehyd entfernt war, wurde überschüssiges Aetzkali hinzugefügt und, obwohl der erwartete Pyridingeruch ausblieb, die Wasserdampfdestillation fortgesetzt. Das Harz schmolz, das Destillat zeigte aber weder alkalische Reaction, noch war in ihm ein neu entstandenes Product wahrzunehmen. Wir entleerten nunmehr den Kolbeninhalt, wuschen nach dem Erkalten das

¹⁾ M. Dennstedt und J. Zimmermann, Diese Berichte XVIII, 3316.