

**259. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die durch Einwirkung von Salzsäure auf die Pyrrole entstehenden Basen.**

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. April.)

In einer früheren Mittheilung in diesen Berichten (XX, 856) haben wir erwähnt, dass man das salzsaure Salz einer neuen Basis gewinnt, wenn man Pyrrol in trockenem Aether auflöst und in diese Lösung einen Strom von Salzsäuregas einleitet. Wir haben diese Beobachtung zum Gegenstand weiterer Untersuchung gemacht und sind dabei zu den folgenden Resultaten gekommen.

**Einwirkung der Salzsäure auf Pyrrol.**

Leitet man in eine Lösung von 20 g Pyrrol in circa 500 g Eithäther einen schnellen Strom wohlgetrockneten Salzsäuregases, so wird die Flüssigkeit anfangs etwas getrübt, hellt sich aber nach einiger Zeit vollständig wieder auf. Die starke Verharzung, die sonst das Pyrrol bei Berührung mit concentrirter Salzsäure erleidet, tritt nicht auf; nur an dem Einleitungsrohr selbst scheidet sich eine geringe Menge einer harzigen Substanz ab. Ist der Aether mit Salzsäure gesättigt, so wird der Kolben verkorkt und an einem dunklen Ort 1—2 Tage sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit haben sich der Boden und die Wände des Kolbens mit einer braungelben amorphen Masse bedeckt, in welcher derbe wohlausgebildete Krystalle zu bemerken sind. Giesst man nun den darüber stehenden Aether ab, wäscht mit etwas reinem Aether nach und nimmt mit wenig Wasser auf, so wird die amorphe Masse leicht gelöst, während die schwerer löslichen Krystalle zurückbleiben; man bringt sie auf ein Filter, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet über Schwefelsäure. Die Krystalle sind vollkommen farblos, müssen aber im Dunkeln aufbewahrt werden, weil sie sich am Licht bald gelb bis braun färben. Die getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen und dabei folgende Resultate gewonnen.

0.2543 g Substanz gaben 0.5666 g Kohlensäure und 0.1545 g Wasser entsprechend 60.77 pCt. Kohlenstoff und 6.75 pCt. Wasserstoff.

0.2519 g Substanz gaben bei 17° und 763 mm Druck 38.4 cem Stickstoff entsprechend 17.77 pCt.

0.1660 g Substanz gaben 0.1034 g Chlorsilber entsprechend 15.36 pCt. Chlor.

Die Zahlen führen zu der Formel  $C_{12}H_{16}N_3Cl$  und man hat es demnach mit einem salzsauren Salz der Zusammensetzung  $(C_4H_5N)_3 \cdot HCl$  zu thun.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	144	60.63	60.77	17.77	15.36 pCt.
H <sub>16</sub>	16	6.74	6.75	—	»
N <sub>3</sub>	42	17.68	—	17.77	»
Cl	35.5	14.95	—	—	15.36 »
	237.5	100.00			

Wir haben bei der Darstellung des salzsauren Salzes die Bildung der amorphen Masse dadurch vermeiden wollen, dass wir nur geringere Mengen von Salzsäure hinzufügten; wir verfahren in der Weise, dass wir reinen Aether mit Salzsäuregas sättigten und von dieser Lösung abgemessene Mengen zu in Aether gelöstem Pyrrol gaben. Wir haben hierdurch gerade das Gegentheil der beabsichtigten Wirkung erzielt, nämlich die Bildung der Krystalle vermieden, während die Menge der harzigen Masse zunahm. Ebenso erhält man die Krystalle nicht, wenn man nicht vollkommen trockenen Aether anwendet oder wenn man die mit Salzsäure gesättigte Lösung am Licht stehen lässt.

Was die weiteren Eigenschaften des salzsauren Salzes anbetrifft, so ist dasselbe sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslich, lässt sich aber aus beiden Flüssigkeiten nicht umkrystallisiren, da die Lösungen schon nach kurzer Zeit, besonders beim Erwärmen, gelbe bis braune Färbung annehmen, ohne dass die Krystalle sich wieder abscheiden. Die wässrige Lösung, mit Platinchlorid versetzt, lässt ein hellgelbes Platindoppelsalz fallen, dass schon nach kurzer Zeit durch reducirtes Platin geschwärzt wird. Ebenso leicht zersetzlich ist das pikrinsaure Salz, das als hellgelber krystallinischer Niederschlag fällt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes mit wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Die Zusammensetzung dieser Salze konnte daher durch die Analyse nicht festgestellt werden. Mit chromsaurem, ferro- und ferricyanwasserstoffsäurem Kalium giebt das salzsaure Salz braune amorphe Niederschläge, mit einer Lösung von Jodkalium erhält man das schwerer lösliche jodwasserstoffsäure Salz als weisse krystallinische Fällung.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit verdünntem Ammoniak übersättigt, so fällt die freie Base in Gestalt eines weissen käsigen, amorphen Niederschlages, der zwar in den meisten Lösungsmitteln löslich ist, aus keinem aber in krystallisirter Form wieder gewonnen werden kann. Wir haben uns daher begnügen müssen, den direct erhaltenen und sorgfältig gewaschenen Niederschlag zu analysiren; die gefundenen Zahlen stimmen zwar nicht genau, aber doch annähernd auf die Zusammensetzung des Pyrrols, so dass wir, gleichzeitig die Formel des salzsauren Salzes in Betracht ziehend, nicht Anstand nehmen, der freien Basis die Formel  $(C_4H_5N)_3$  zuzuerkennen.

Die freie Base lässt sich nicht destilliren; schon bei relativ niedriger Temperatur tritt vollständige Verkohlung ein, ebenso beim Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Allen Reductionsmitteln leistete sie Widerstand, aus den stets verharzten Reductionsproducten konnte nur Ammoniak gewonnen werden.

#### Einwirkung der Salzsäure auf *c*-Isopropylpyrrol.

Unseren früheren Angaben über diese Einwirkung in diesen Berichten XX, 856 ist folgendes hinzuzufügen.

Das schön krystallisirende salzsaure Salz, welches man durch Einleiten von trockener Salzsäure in die eitelätherische Lösung des Isopropylpyrrols gewinnt, ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2798 g Substanz lieferten 0.6765 g Kohlensäure und 0.2277 g Wasser entsprechend 65.94 pCt. Kohlenstoff und 9.04 pCt. Wasserstoff.

0.2766 g Substanz gaben 0.6695 g Kohlensäure und 0.2244 g Wasser entsprechend 66.01 pCt. Kohlenstoff und 9.01 pCt. Wasserstoff.

0.2928 g Substanz gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 13° und 775.5 mm entsprechend 11.20 pCt. Stickstoff.

0.2592 g Substanz ergaben 0.1500 g Chlorsilber entsprechend 14.31 pCt. Chlor.

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_{14}H_{23}N_2Cl$  oder  $(C_7H_{11}N)_2 \cdot HCl$ .

	Berechnet		Gefunden				pCt.
			I.	II.	III.	IV.	
$C_{14}$	168	66.01	65.94	66.01	11.20	14.31	pCt.
$H_{23}$	23	9.04	9.04	9.01	—	—	»
$N_2$	28	11.00	—	—	11.20	—	»
Cl	35.5	13.95	—	—	—	14.31	»
	254.5	100.00					

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt ein hellgelbes, krystallinisches pikrinsaures Salz, das aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man gewinnt es aus diesem Lösungsmittel in langen braunen, glänzenden Krystallnadeln, die bei 146° schmelzen und denen nach der Analyse die Formel  $(C_7H_{11}N)_2 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$  zukommt.

Es ergaben nämlich:

0.2602 g 0.5141 g Kohlensäure und 0.1337 g Wasser entsprechend 53.89 pCt. Kohlenstoff und 5.71 pCt. Wasserstoff.

0.2656 g 36.4 ccm Stickstoff bei 12.5° und 758 mm entsprechend 16.18 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
$C_{20}$	240	53.69	53.89	—	pCt.
$H_{25}$	25	5.59	5.71	—	»
$N_5$	70	15.66	—	16.18	»
$O_7$	112	25.05	—	—	»
	447	99.99			

Die bei 285—290<sup>o</sup> siedende freie Base ist frisch destillirt ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel von nicht unangenehmem Geruch, der an denjenigen des Terpentinsöls erinnert. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig, destillirt man schnell, so geht ein fast farbloses Oel über, verlangsamt man aber die Destillation oder unterbricht man sie auch nur einen Augenblick, so erhält man ein braun gefärbtes Destillat, zuletzt tritt vollständige Verharzung ein. Es ist uns daher auch nicht möglich gewesen, die Moleculargröße der Basis, welcher nach der Zusammensetzung des salzsauren und des pikrinsauren Salzes die Formel  $(C_7H_{11}N)_2$  zuzusprechen ist, durch eine Dampfdichtebestimmung voll zu beweisen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100<sup>o</sup> erhält man, während sich viel harzige Producte bilden, nur das schwerlösliche jodwasserstoffsäure Salz der unveränderten Basis. Aus dem Einwirkungsproduct mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid konnte ebensowenig eine neue Verbindung isolirt werden, und allen selbst den stärksten Reductionsmitteln leistet die Base entweder vollständig Widerstand, indem sie aus dem Reactionsproduct unverändert zurückgewonnen wird, oder es tritt Verharzung ein. Lässt man sie im offenen Gefäss längere Zeit an der Luft stehen, so geht sie allmählich unter Braunfärbung in das isomere *c*-Isopropylpyrrol über.

Wir betrachten die vorstehenden Versuche nicht als abgeschlossen und gedenken sowohl andere Homologe des Pyrrols als auch Pyrrol-derivate der gleichen Reaction zu unterwerfen.

## 260. Ludwig Wolff: Ueber Acetal- und Diacetalamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 12. April.)

Im Anschluss an meine Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Bildung von Ketinen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Verbindungen mit

den Gruppen  $\begin{array}{l} -CO \\ | \\ -CH(OH) \end{array}$  habe ich neuerdings versucht, die den Ketinen zu Grunde liegende Base  $C_4H_4N_2$ , das Pyrazin, (Aldin nach V. Meyer) aus Chloracetal darzustellen, indem ich letzteres mittelst Ammoniak in Acetalamin überführte, das bei der Abspaltung der Acetalgruppen die gesuchte Verbindung geben konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 427.