

Mindestens ebenso wahrscheinlich ist es aber, dass beiden Modificationen die Formel I zukommt und dass die eine aus der anderen durch »Version« entsteht. Diese Ansicht wird gestützt durch die Thatsache, dass beide Isomere in der Kälte nicht gegen Brom reagiren, sowie dadurch, dass das Tetraäthylphloroglucin selbst nur in einer Form auftritt. Ebenso leicht erklärt es sich, dass beide ein und dasselbe Dibromderivat geben.

Zu beachten ist, dass nach A. v. Baeyer's Anschauung auch die Polycarbonsäuren des Tri-, Tetra- und Pentamethylens sich analog der Hexahydroterephtalsäure verhalten müssten, nach den hier mitgetheilten Vorstellungen dagegen eine Umwandlung derselben in isomere Modificationen unter ähnlichen Bedingungen nicht zu erwarten wäre, obwohl zahlreiche Isomere möglich erscheinen.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass nach diesen Anschauungen auch alle Monosubstitutionsproducte des Hexamethylens in mindestens zwei Modificationen vorkommen können, während nach A. v. Baeyer eine Isomerie bei Monoderivaten nicht möglich ist.

Berlin, April 1890.

200. M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.

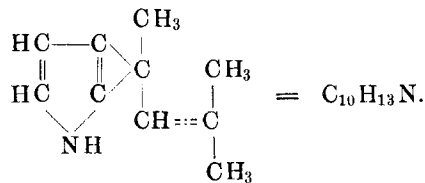
[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

In den früheren in Gemeinschaft mit J. Zimmermann ausgeführten Arbeiten über diesen Gegenstand (diese Berichte XX, 850 und 2449) haben wir uns namentlich mit den Zersetzungsproducten des zuerst von v. Baeyer beobachteten, schön krystallisirenden Condensationsproductes zwischen dem Pyrrol und Aceton beschäftigt, ohne von diesen jedoch einen Rückschluss auf die Constitution des Acetonpyrrols und seine Moleculargrösse ziehen zu können. Um die Letztere festzustellen, habe ich mich der Raoult'schen Methode unter Anwendung des Beckmann'schen Apparates bedient, als Lösungsmittel diente Eisessig; die Bestimmung wird durch die geringe Löslichkeit des Körpers erschwert. Bei einem Procentgehalt von 0.183 wurde eine Erniedrigung von 0.022, bei einem Procentgehalt von 0.319 eine Erniedrigung von 0.035 beobachtet, im ersteren Fall berechnet sich das Moleculargewicht zu 410, im zweiten zu 449. Nach diesen Re-

sultaten dürfte die bisher angenommene Formel für das Acetonpyrrol $C_{14}H_{18}N_2$ zu verdoppeln sein, $C_{28}H_{36}N_{11} = 428$.

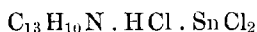
Bei der Zersetzung des Acetonpyrrols durch trockene Destillation sind bisher die folgenden Producte nachgewiesen worden: Pyrrol, C_4H_5N , C-Isopropylpyrrol, $C_7H_{11}N$ und ein Pyrrol der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}N$ bei etwa 275° siedend. Die der letzteren Verbindung zugeschriebene Constitutionsformel wird durch die in Folgendem zu beschreibenden Versuche sehr unwahrscheinlich, ich glaube vielmehr jetzt, dass man es mit einem Condensationsproduct aus Pyrrol und zwei Molekülen Aceton also mit einem Mesitylpyrrol vielleicht der folgenden Constitution zu thun hat:



Wir hatten schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass unter den Zersetzungsproducten des Acetonpyrrols noch kohlenstoffreichere Pyrrole vorhanden sein dürften. In der That hatte sich im Laufe der Untersuchung eine grössere Menge eines noch höher siedenden Oeles angesammelt. Der Siedepunkt desselben liegt bei etwa 300 bis 305° . Selbst das frisch destillirte Oel ist stark gelb gefärbt und wird beim Stehen an der Luft sehr bald braun bis schwarz, es ist nur sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtig, zeigt aber sonst alle für die Pyrrole charakteristischen Eigenschaften. Der hohe Siedepunkt erschwert die Reinigung, so dass durch die Elementaranalyse nur wenig befriedigende Resultate erzielt werden konnten, es ging aber aus den Analysen mit Sicherheit hervor, dass man es in der That mit einer kohlenstoffreicheren Substanz zu thun habe. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde nur die Bildung einer ausserordentlich hoch, über 360° , siedenden N-Acetylverbindung nachgewiesen.

Dagegen konnte die Verbindung in der folgenden Weise reducirt und dadurch in eine Base der Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N$ übergeführt werden. Man löst das frisch destillirte Oel in etwa dem gleichen Volumen Alkohol auf, fügt dazu etwa das fünffache Volumen mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols und in kleinen Antheilen granulirtes Zinn. Es beginnt eine lebhaft Wasserstoffentwicklung, die man bei gewöhnlicher Temperatur durch allmähliches Zugeben von Zinn und, wenn nöthig, auch von alkoholischer Salzsäure einige Tage gleichmässig unterhält. Die ziemlich dunkel gewordene Lösung wird hierauf in einem starken Wasserdampfstrom destillirt. Zuerst geht der Alkohol, dann sehr langsam unverändertes Oel über, während in dem Kolben

eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich ein dunkelbraunes Harz abscheidet, zurückbleibt. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit von dem Harz durch ein nasses Filter ab, beim Erkalten scheiden sich dann derbe, wohl ausgebildete Krystalle eines Zinnchlorürdoppelsalzes ab. Dieses Doppelsalz ist sowohl in heissem Wasser, wie auch in Alkohol löslich, krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln nicht wieder aus. Man kann es in reinem Zustande erhalten, wenn man die erkaltende Flüssigkeit, so lange man noch die Abscheidung von öligen Tröpfchen bemerkt, immer wieder durch ein angefeuchtetes Filter giesst, schliesslich erhält man so beim Erkalten die Krystalle fast weiss, nur mit einem Stich in's Gelbliche, während die darüber stehende Flüssigkeit sich allmählich dunkler färbt. Die abfiltrirten, mit kaltem Wasser gut ausgewaschenen Krystalle werden im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet; am Licht tritt allmählich Braunfärbung ein. Beim Erwärmen bleibt die getrocknete Substanz bis gegen 150^0 unverändert, färbt sich dann aber dunkler und schmilzt bei 170^0 zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Nach den Analysen kommt dem Körper die Zusammensetzung



zu.

- I. Angewandt 0.4720 g, gefunden Kohlensäure 0.6530 g, Wasser 0.2105 g, entsprechend Kohlenstoff 37.73 pCt. und Wasserstoff 4.96 pCt.
- II. Angewandt 0.4535 g, gefunden Kohlensäure 0.6304 g, Wasser 0.2055 g, entsprechend Kohlenstoff 37.91 pCt. und Wasserstoff 5.03 pCt.
- III. Angewandt 0.6079 g, gefunden 19.4 ccm Stickstoff, $t = 16^0$, $B = 766.5$, entsprechend 3.75 pCt. Stickstoff.
- IV. Angewandt 0.1735 g, gefunden Zinnsäure 0.0734 g, entsprechend Zinn 28.75 pCt.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2$		Gefunden			
Sn	Cl	I.	II.	III.	IV.
117.8	35.37				
C	37.69	37.73	37.91	—	— pCt.
H	4.83	4.96	5.03	—	— »
N	3.38	—	—	3.75	— »
Sn	28.46	—	—	—	28.75 »

Sowohl aus dem Zinnchlorürdoppelsalz, als aus den Mutterlaugen, aus welchen das Salz auskrystallisirte, lässt sich die Base durch Alkali in Freiheit setzen und mit Wasserdampf überdestilliren. Man erhält so ein hellgelb gefärbtes Oel von nicht sehr intensivem aber charakteristischem Geruch. Die alkoholische Lösung zeigt schwach alkalische Reaction. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand mit ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt. Beim Eindampfen scheiden sich aus dem Filtrat anfangs noch stark braun gefärbte Krystallkrusten ab, die sich aber, da sie in kaltem Wasser schwer, in heissem da-

gegen leicht löslich sind, bald vollkommen reinigen lassen. Aus Wasser erhält man derbe Krystalle oder dicke Nadeln, aus Alkohol, in welchem die Substanz namentlich in der Wärme leicht löslich ist, dünne Krystallnadeln, die bei 227—228° unzersetzt schmelzen. Durch die Analysen wurde die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N \cdot HCl$ festgestellt.

- I. Angewandt 0.2131 g, gefunden Kohlensäure 0.5359 g, Wasser 0.1782 g, entsprechend Kohlenstoff 68.59 pCt., Wasserstoff 9.29 pCt.
 II. Angewandt 0.1624 g, gefunden Kohlensäure 0.4106 g, Wasser 0.1372 g, entsprechend Kohlenstoff 68.95 pCt., Wasserstoff 9.39 pCt.

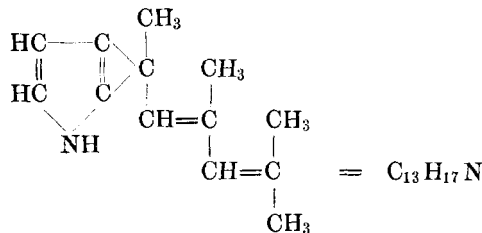
Ber. für $C_{13}H_{19}N \cdot HCl$		Gefunden	
		I.	II.
C	69.22	68.59	68.95 pCt.
H	8.87	9.29	9.39 »

Sowohl mit Platinchlorid, als auch mit Goldchlorid werden aus der wässrigen Lösung des Salzes hellgelbe Doppelsalze gefällt, das erstere zersetzt sich nach kurzer Zeit, das zweite augenblicklich unter Abscheidung von Platin bezw. Gold. Die aus dem reinen salzsauren Salz dargestellte freie Base stellt ein gelblich gefärbtes Oel dar, leichter als Wasser und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, es lässt sich unzersetzt destilliren.

Der Siedepunkt liegt bei 274°. Derselbe wurde nach dem Verfahren für kleine Flüssigkeitsmengen von A. Siwoboff¹⁾ bestimmt. Dasselbe giebt, wie ich mich mit einer Reihe verschiedener Substanzen überzeugt habe, überraschend genaue Resultate, sodass es für Substanzen, die nicht in grösserer Menge zur Verfügung stehen, nur dringend empfohlen werden kann.

Wird die freie Base mit verdünnter Salzsäure übergossen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei compacter Krystalle des salzsauren Salzes.

Aus der Zusammensetzung der beschriebenen Base $C_{13}H_{19}N$ kann man einen Schluss ziehen auf die Zusammensetzung des Pyrrols, aus welchem sie entsteht. Offenbar hat das Letztere die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}N$ und ist aufzufassen als Phoronpyrrol, dem man vorläufig wohl die folgende Formel zuertheilen kann:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 795.

Durch Reduction würde daraus unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome ein Phoronpyrrolin, $C_{13}H_{19}N$, entstehen; die vorstehend beschriebenen Versuche stehen mit dieser Auffassung im Einklang.

Auch das Mesitylpyrrol, $C_{10}H_{13}N$, lässt sich in gleicher Weise reduciren. Ich verfügte nur noch über eine geringe Menge dieser Verbindung, so dass ich, da das salzsaure Salz der entstehenden Base an der Luft zerfließt, dasselbe auch kein krystallisirendes Zinnchlorürdoppelsalz bildet, sie vorläufig nicht in analysenreinem Zustande gewinnen konnte. Das Platin- und das Golddoppelsalz sind nur wenig beständiger als die entsprechenden Verbindungen des Phoronpyrrolins und konnten deshalb ebensowenig in reinem Zustande gewonnen werden.

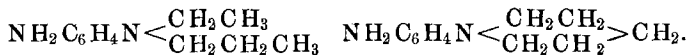
Ich glaube, dass die oben beschriebene Reductionsmethode sich auch auf andere höhere Pyrrole anwenden lassen wird, wenigstens konnte aus dem synthetischen C-Aethylpyrrol eine wohl charakterisirte Base, wahrscheinlich das entsprechende Aethylpyrrolin, erhalten werden. Die Ausbeute war aber wegen der eintretenden starken Verharzung wenig befriedigend, so dass es noch zweifelhaft erscheint, ob man nicht bei Anwendung von Zink und Essigsäure, wie seiner Zeit von Ciamician und mir das Pyrrol zu Pyrrolin reducirt wurde (diese Berichte XVI, 1536) bessere Resultate erreicht. Mit dahin zielenden Versuchen, die sich auch auf die Darstellung der höheren Pyrrolidine erstrecken sollen, bin ich beschäftigt.

201. Eug. Lellmann und Harald Boye: Ueber die Bildung von Farbstoffen aus Tetrahydrochinolin.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

Unlängst hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Geller¹⁾ gezeigt, dass das *p*-Amidophenylpiperidin die sämtlichen Farbenreactionen des *p*-Amidodimethylanilins und seiner Homologen liefert. Man konnte sich die erwähnte Piperidinbase entstanden denken aus dem Amidoäthylpropylanilin vermöge einer durch die beiden Alkylreste vermittelten Ringbildung:



¹⁾ Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2287.