

Titration: 0.1212 g Sbst.: 19.01 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat, 0.0152 g Sauerstoff.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. O 12.80. Gef. O 12.55.

0.1097 g Sbst.: 0.1344 g  $CO_2$ , 0.0278 g  $H_2O$ . — 0.1035 g Sbst.: 0.0972 g AgJ.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. C 33.6, H 2.8, J 50.7.

Gef. » 33.41, » 2.82, » 50.78.

#### *Metajodotoluol aus Metajodtoluol.*

Diese bisher unbekannte, dem Jodobenzol sehr ähnliche Jodo-  
verbindung — dargestellt nach Art der Vorhergehenden — krystalli-  
sirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche — je nach den äusseren  
Umständen — zwischen 214 und 221° verpuffen und in kochendem  
Wasser ziemlich schwierig, in kaltem sehr schwer löslich sind.

Titration: 0.3491 g Sbst.: 55.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat, 0.044 g Sauerstoff.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. O 12.80. Gef. O 12.62.

0.0986 g Sbst.: 0.1220 g  $CO_2$ , 0.0272 g  $H_2O$ . — 0.1135 g Sbst.: 0.1070 g AgJ.

$C_7H_7JO_2$ . Ber. C 33.6, H 2.8, J 50.7.

Gef. » 33.74, » 2.8, » 50.87.

Erwärmt man die wässrige Lösung des Metajodotoluols mit  
Wasserstoffsuperoxyd, so entweicht Sauerstoff unter gleichzeitiger  
Abscheidung einer Emulsion von *m*-Jodtoluol. Diese Art der Ein-  
wirkung der Peroxyds auf Jodverbindungen ist bereits von Will-  
gerodt<sup>1)</sup> beim Jodobenzol beobachtet worden.

Wir beabsichtigen, noch andere organische Haloidverbindungen  
der Einwirkung des neuen Oxydationsmittels zu unterwerfen.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 77. Eug. Bamberger und G. Djierdjian:

#### Ueber den Pyrrolaldehyd.

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Erkenntniss, dass eine Reihe wichtiger Pflanzenstoffe, wie  
Nicotin, Atropin, Cocaïn und vielleicht auch Chlorophyll, Abkömmlinge  
des Pyrrols sind, hat diesem Körper neuerdings ein erhöhtes  
Interesse zugewendet und den Wunsch nach weiteren Synthesen von  
Abkömmlingen desselben rege gemacht. Bedauerlicher Weise fehlt  
bisher aber gerade diejenige Verbindung, welche als voraussichtlich  
wirksame Handhabe bei synthetischen Versuchen vor Allem erwünscht  
wäre, nämlich der Aldehyd des Pyrrols. In dem Wunsche, diese

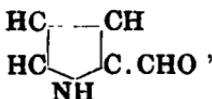
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1311.

Lücke auszufüllen, wurden wir durch die Erwägung bestärkt, dass die Bekanntschaft mit dem Pyrrolaldehyd auch für die vergleichende Chemie der sechs- und fünf-gliedrigen Ringsysteme neue Aufschlüsse versprach; schien es doch mit Rücksicht auf die bekannten Eigenschaften des Benzaldehyds und Furfurols von besonderem Interesse, zu wissen, ob die Unähnlichkeit des Benzols und Pyrrols auch noch in ihren Aldehyden zu Tage treten würde.

Derartige Gesichtspunkte, zu welchen sich noch die Hoffnung gesellte, die bekannte Synthese<sup>1)</sup> des Chlorpyridins aus Pyrrolkalium und Chloroform dem Verständniss näher zu bringen, haben uns veranlasst, das Pyrrol der Reimer'schen Reaction zu unterwerfen. Obwohl die Untersuchung noch nicht über die ersten Anfänge hinausgekommen ist, müssen wir die Ergebnisse derselben schon jetzt mittheilen, da eine gemeinsame Fortsetzung der begonnenen Arbeit nicht stattfinden kann.

Der zur Bildung des Pyrrolaldehyds führende Process:

$C_4H_5N + CHCl_3 + 3(KHO) = C_4H_4N(CHO) + 3(KCl) + 2(H_2O)$ ,  
 dessen Realisirbarkeit als neuer Beweis für die verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen dem Pyrrol und den Phenolen gelten kann, vollzieht sich sowohl bei erhöhter Temperatur, wie auch in der Kälte, wenn eine wässrige Kalilösung bei Gegenwart von Chloroform auf Pyrrol einwirkt. Der entstehende Aldehyd, durch prächtig krystallisirende Hydrazone, durch ein ziemlich schwer lösliches Oxim und eine ebenfalls schwer lösliche Natriumbisulfidverbindung charakterisirt, ist der  $\alpha$ -Aldehyd,



denn er lässt sich durch Kaliumpermanganat in die von Schwanert entdeckte<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure überführen.

Der  $\alpha$ -Pyrrolaldehyd erinnert in seinen physikalischen Eigenschaften in keiner Weise an Benzaldehyd: er bildet zolllange, messbare, prächtig lichtbrechende Prismen, ist in Wasser schon bei ganz gelinder Wärme sehr leicht löslich und besitzt keinen Geruch; ein solcher tritt selbst beim Kochen mit Wasser, mit dessen Dampf der Aldehyd sich mässig rasch verflüchtigt, nur in kaum wahrnehmbarer Weise auf.

Ueber seine chemischen Eigenschaften können wir vorerst noch wenig berichten; doch scheint auch in dieser Beziehung eine weitgehende Aehnlichkeit mit dem Benzaldehyd nicht zu bestehen. Der Pyrrolaldehyd oxydirt sich weder an der Luft, noch röthet er fuchs-

<sup>1)</sup> Ciamician und Dennstedt, diese Berichte 14, 1153.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 116, 274.

schweflige Säure; Letztere erzeugt in seiner wässrigen Lösung sehr rasch eine weisslich-gelbe Emulsion, welche sich allmählich in einen ebenso gefärbten, voluminösen Niederschlag umwandelt; der Letztere wird von Aetzlauge grösstentheils mit schwach röthlicher Farbe aufgenommen und durch Säuren in citronengelben Flocken wieder abgetrennt.

Die wässrige Lösung des Aldehyds färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren nach einigem Stehen gelb, allmählich braun und setzt nach längerer Zeit harzige Häutchen ab; beim Kochen finden diese Zustandsänderungen sehr schnell statt.

Schweflige Säure färbt die Aldehydlösung bei längerem (1 $\frac{1}{2}$ -—2-tägigem) Stehen tief dunkelroth; damit diese spezifische Wirkung der Säure die oben erwähnte Reaction der fuchsinschwefligen Säure nicht allmählich störend beeinflusse, Sorge man, dass Letztere keinen erheblichen Ueberschuss an Schwefeldioxyd enthalte.

#### Experimentelles.

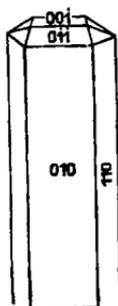
##### *α*-Pyrrolaldehyd, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N. CHO.

Eine Mischung von 10 g frisch destillirtem Pyrrol, 35 g Chloroform, 40 g Aetzkali (Alcoholo depuratum) und 1200 g Wasser wurde unter Rückflusskühlung bei einer Temperatur von 50—55° 15 Stunden lang mittels einer Rührvorrichtung durch einander geschüttelt. Der nach dem Erkalten von ganz wenig dunklem Harz abfiltrirten, noch stark nach Pyrrol riechenden Flüssigkeit entzog man, nachdem sie mit Kochsalz gesättigt war, die darin gelösten organischen Substanzen durch häufiges, etwa vierzigmaliges Ausschütteln mit Aether, wobei als Endkriterium die unten erwähnte, zur Erkennung selbst winziger Mengen von Pyrrolaldehyd geeignete *p*-Nitrophenylhydrazonreaction diente. Der Aetherrückstand (etwa 10 g) gab, 15—20-mal mit 40-procentiger Natriumbisulfatlösung extrahirt, den Aldehyd vollständig an diese ab; er wurde durch kurzes Erwärmen mit Pottasche wieder in Freiheit gesetzt, mittels Aether gesammelt, getrocknet und hinterließ nach dem Entfernen des Lösungsmittels als dunkles Oel, welches nach kurzem Verweilen an einem kühlen, vor Säuredämpfen geschützten Ort vollständig zu harten Krystallen erstarrte. Die Ausbeute von 1.8 g ist — selbst bei Berücksichtigung der erheblichen Menge unverändert wieder erhaltenen Pyrrols — eine unbefriedigende, wird sich aber sicherlich steigern lassen.

Die Synthese vollzieht sich auch bei Zimmertemperatur, erfordert dann aber sehr viel mehr Zeit.

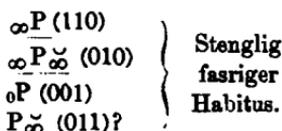
*α*-Pyrrolaldehyd krystallisirt aus erkaltendem Petroläther in glänzenden, stark lichtbrechenden Prismen, welche — büschelförmig von

einem Centrum ausstrahlend — häufig die Länge mehrerer Centimeter erreichen. Hr. Prof. Grubenmann theilt uns über dieselben freundlichst Folgendes mit:



Krystallsystem: rhombisch.

Undeutlich entwickelt, kann gedeutet werden als:



Der Aldehyd ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 45°, löst sich schon in mässig warmem Wasser äusserst leicht und selbst in kaltem sehr reichlich auf und ist nicht nur mit Dampf, sondern auch an und für sich flüchtig, wie sich bei längerem Aufbewahren der auf einem Uhrglas an der Luft befindlichen Krystalle herausstellte. Die üblichen organischen Solventien nehmen den Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, nur kalter Petroläther löst schwierig.

0.1006 g Sbst.: 0.2329 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O. — 0.1172 g Sbst.: 15.7 ccm N (18°, 729 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.

Gef. » 63.13, » 5.83, » 14.80.

Ein mit alkoholischer Salzsäure getränkter Fichtenspann wird durch den Dampf des Pyrrolaldehyds geröthet — indess viel weniger als durch Pyrrol selbst. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Sublimat je nach der Concentration mehr oder minder rasch weisse, auch in heissem Wasser schwer lösliche Flocken ab.

Der Luftbeständigkeit des Aldehyds und seiner Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren wurde bereits in der Einleitung gedacht; ebenso seines Verhaltens gegen Schwefeldioxyd und fuchsinschweflige Säure.



fällt nach dem Vermischen wässriger Lösungen der Componenten rasch als weisser, in heissem Wasser leicht löslicher und beim Erkalten in atlasglänzenden Blättern krystallisirender Niederschlag aus.

0.2236 g Sbst.: 0.0754 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NSO<sub>4</sub>Na. Ber. Na 11.05. Gef. Na 10.92.



scheidet sich sehr bald auf Zusatz von Phenylhydrazin zu einer mit Essigsäure angesäuerten, wässrigen Lösung des Aldehyds aus. Aus erkaltendem Ligroin glänzende, weisse, bei 139—139.5° schmelzende<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bad auf 110° vorgeheizt.

Nadeln, spielend in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwierig in kaltem Ligroin löslich.

0.0748 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 726 mm).

$C_{11}H_{11}N_3$ . Ber. N 22.70. Gef. N 22.96.

*Pyrraldehyd-p-Nitrophenylhydrazon*,  $C_8H_4N$ .  $CH:N_2$ .  $H$ .  $C_6H_4$ .  $NO_2$  (*p*),

entsteht — bei sehr starker Verdünnung nicht sofort — als rother, feinnadlig verfilzter Niederschlag, wenn man einer wässrigen Pyrraldehydlösung salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin hinzufügt — ein vortreffliches Mittel zur Erkennung und Abscheidung kleiner Aldehydengen. Erscheint aus erkaltendem Xylol in diamantglänzenden, schwarzrothen Nadeln von stahlblauem, sehr intensivem, metallischem Oberflächenschimmer, welche an die Krystalle des Chromtrioxyds oder des Formazylmethylketons erinnern. Schmp. 182.5—183° (Bad auf 160° vorgeheizt).

0.1607 g Sbst.: 0.3363 g  $CO_2$ , 0.0689 g  $H_2O$ . — 0.1282 g Sbst.: 28.7 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{11}H_{10}N_4O_2$ . Ber. C 57.39, H 4.34, N 24.34.

Gef. » 57.07, » 4.76, » 24.25.

Das Hydrazon — in Wasser wenig löslich — wird spielend von heissem Alkohol, kaltem Eisessig oder Aceton, leicht von kaltem Alkohol, Aether, siedendem Chloroform, siedendem Xylol oder Cumol, schwer von kaltem Xylol und sehr wenig von Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Verdünnte Natronlauge löst leicht unter Salzbildung mit intensiver violetter Farbe.

Eigenthümlich ist die Farbe der Lösungen; während die mittels Aethylalkohol, Holzgeist, Eisessig, Essigester hergestellten tief dunkelroth sind, lösen sich die schwarzrothen Krystalle des Hydrazons in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aether mit bräunlich-gelber, auffallend heller Farbe auf. Ueber die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung können wir keine Auskunft geben; vielleicht ist sie in dem verschiedenartigen Ionisirungsvermögen der einzelnen Solventien zu suchen, unter welchen die erste, durch eine relativ hohe Dielektricitätsconstante ausgezeichnete Gruppe dissociirend wirkt und daher die dem Anion ( $C_8H_4N$ .  $CH:N_2$ .  $C_6H_4$ .  $NO_2$ ) zukommende tiefe Farbe annimmt. Besondere Verhältnisse trifft man bei der Chloroformlösung an, indem die dunkelbräunlich-gelbe Flüssigkeit beim Erhitzen merkbar heller wird, um beim Erkalten wieder ihren ursprünglich dunklen Ton anzunehmen.

Auch bei einer Reihe anderer *p*-Nitrophenylhydrazone fiel die Abhängigkeit der Lösungsfarbe von der Natur des Lösungsmittels auf; die Nitrohydrazone der folgenden Ketoverbindungen werden von Alkohol mit sehr viel tieferer gelber Farbe aufgenommen wie von

Benzol oder Xylol: Formaldehyd, Aceton, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Diacetyl<sup>1)</sup>, *p*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Diazobenzolimidaldehyd<sup>2)</sup> Zimmtaldehyd, Benzopbenon, Acetophenon. Besonders augenfällig ist die Erscheinung beim *o*-Amidobenzaldehyd<sup>2)</sup>, dessen *p*-Nitrophenylhydrazon sich in Alkohol tief orangeroth, in Xylol hell citronengelb auflöst.

*Pyrralaloxim*,  $C_4H_4N \cdot CH:N \cdot OH$ ,

fällt in fast reinem Zustand als dicker Krystallbrei aus, wenn man einer wässrigen, in der Wärme gesättigten Lösung des Aldehyds (0.4 g) eine concentrirte Solution von salzsaurem Hydroxylamin (0.45 g) und Pottasche (0.34 g) hinzufügt.

Weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 164.5<sup>0</sup> (Badtemp. 140<sup>0</sup>), spielend in Aceton und heissem Alkohol, leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Aether und Alkohol löslich; kochendes Benzol löst mässige Mengen, kaltes viel weniger, Chloroform ein wenig leichter als Benzol; beide eignen sich zum Umkrystallisiren.

Sowohl verdünnte Aetzlaugen wie Mineralsäuren nehmen das Oxim leicht auf; Natriumacetat scheidet es aus der salzsauren Lösung wieder ab.

0.0646 g Sbst.: 15.5 ccm N (22<sup>0</sup>, 723 mm).

$C_5H_8N_2O$ . Ber. N 25.45. Gef. N 25.76.

*α*-Carbopyrrolsäure aus *Pyrralaldehyd*.

Die Oxydation muss unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen ausgeführt werden:

0.25 g *Pyrralaldehyd*, gelöst in 10 ccm Wasser und 30 Tropfen normaler Natronlauge, wurden portionenweis mit 0.28 g gepulvertem

<sup>1)</sup> Das bisher nicht beschriebene *p*-Nitrophenylhydrazon des Diacetyls scheidet sich als dicker, gelber Kystallbrei aus, wenn man eine schwach salzsaure Lösung der Base (1 Mol.) zur wässrigen Lösung des Ketons (1 Mol.) hinzufügt. Orangegelbe, schwach blauschimmernde, seideglänzende Nadelchen vom Schmp. 229.5—230.5<sup>0</sup>. In Alkohol und Benzol bei Siedetemperatur ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löslich. Die Farbe der alkoholischen Lösung ist in der Hitze orangeroth, bei gewöhnlicher Temperatur weingelb (auch wenn beim Erkalten nichts auskrystallisirt); auf Zusatz von Alkalien wird sie in Folge von Salzbildung tief violettstichig roth (carmoisin); Wasser bewirkt Ausscheidung des Hydrazons. (Hydrolyse).

0.1089 g Sbst.: 18.8 ccm N (14.5<sup>0</sup>, 727 mm). — 0.0958 g Sbst.: 16.6 ccm N (15<sup>0</sup>, 726 mm).

$C_{10}H_{11}N_3O_3$ . Ber. N 19. Gef. N 19.38, 19.83.

<sup>2)</sup> Vergl. die Dissertation von Ed. Demuth: »Ueber Orthoamidobenzaloxime«, (Reichenberg 1899), deren Inhalt später veröffentlicht werden wird.

Kaliumpermanganat bei 40—50° versetzt, wobei die Flüssigkeit sich anfänglich grün färbt, um erst später Braunstein abzusondern. Die aus 16 derartigen Operationen gesammelten, hellgelben Manganschlammfiltrate wurden mit Kochsalz versetzt, durch erschöpfendes Ausäthern von unangegriffenem Ausgangsmaterial (2 g) befreit, kalt angesäuert und sofort so lange mit Aether ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Der mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Extract — zur Hauptsache durch Destillation, zum Schluss durch einen trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit — hinterliess 1.27 g eines aus braunroth gefärbter Carbopyrrolsäure bestehenden Krystallpulvers. Mehrfach aus siedendem Wasser unter Thierkohlenzusatz umkrystallisirt, bildete das Oxydationsproduct schneeweisse, stark glänzende, elektrische Krystallblättchen, welche sich — in ein auf 170° vorgeheiztes Bad getaucht — bei 208.5° unter lebhaftem Aufschäumen und unter Bildung eines nadligen Sublimats zersetzten; ein zum Vergleich aus Pyrrol und Ammoniumcarbonat dargestelltes<sup>1)</sup> Controllpräparat verhielt sich genau so. Bei langsamem Erhitzen liegt der Zersetzungspunkt tiefer, z. B. bei 204°.

0.1077 g Sbst.: 0.2131 g CO<sub>2</sub>, 0.0441 g H<sub>2</sub>O. — 0.0584 g Sbst.: 7.25 ccm N (25°, 719 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.  
Gef. » 53.96, » 4.54, » 13.00.

Zum Ueberfluss haben wir noch aus beiden Präparaten — dem aus dem Aldehyd und dem aus Pyrrol gewonnenen — das Silbersalz und aus diesem durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° den Methyläther bereitet. Derselbe krystallisirte in beiden Fällen aus verdunstendem Petroläther in glänzenden, bei 73° schmelzenden Nadeln<sup>2)</sup>. Identität zweifellos.

Die Untersuchung des Pyrrolaldehyds soll später fortgesetzt werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

<sup>1)</sup> Ciamician und Silber, diese Berichte 17, 1150.

<sup>2)</sup> ibidem S. 1152.