

367. Eugen Khotinsky: Darstellung des Pyrrols.

(Eingegangen am 16. Juni 1909.)

Im Jahre 1867 hat M. Goldschmidt¹⁾ kurz mitgeteilt, daß, wenn man schleimsaures Ammonium in Gegenwart von Glycerin auf 180—200° erhitzt, die Bildung des Pyrrols regelmäßiger als bei der trocknen Destillation vor sich geht und die Ausbeuten vergrößert werden; nähere Angaben dazu gab er jedoch nicht. Bis jetzt aber hat noch niemand diese Reaktion genau untersucht und weder die Rolle des Glycerins noch die günstigeren Bedingungen des Experiments waren bekannt.

Es wäre doch wichtig, eine zu Laboratoriumszwecken anwendbare Darstellungsmethode des Pyrrols zu haben, die befriedigende Ausbeuten gibt, da die trockne Destillation des schleimsauren Ammoniums nur zu sehr geringen Ausbeuten führt und die Darstellung aus dem Dippelschen Öl im kleinen nicht ausführbar ist.

Ich habe das Studium des Goldschmidtschen Verfahrens unternommen und hoffe imstande zu sein, dessen Vorteil vor der trocknen Destillation zeigen zu können: ich habe beobachtet, daß, wenn man schleimsaures Ammonium mit wenig Glycerin erhitzt, die Ausbeute an Pyrrol nur ganz unbedeutend vergrößert wird. Wenn aber das schleimsaure Salz mit Glycerin gut durchtränkt und mit einer Schicht desselben bedeckt ist, so sind die Ausbeuten größer. Die Reaktion fängt schon bei 170° an, und die Hauptmenge des Pyrrols destilliert zwischen 180—210°; dann steigt die Temperatur langsam bis 280° (Thermometer in der Flüssigkeit), während noch etwas Pyrrol destilliert.

Was die Rolle des Glycerins bei diesem Verfahren betrifft, so kann sie folgendermaßen erklärt werden: auch abgesehen von dem Mechanismus der Bildung des Pyrrols aus der Schleimsäure ist es zweifellos, daß eine Ammoniakabspaltung der Ringschließung vorangeht; bei der trocknen Destillation geht das sehr flüchtige Ammoniak größtenteils verloren, während es in Gegenwart von Glycerin teilweise gelöst bleibt und in bessere Berührung mit der Schleimsäure gebracht wird.

Andererseits fängt die Bildung des Pyrrols bei diesem Verfahren bei etwas niedrigerer Temperatur an, als bei der trocknen Destillation; dieser Umstand scheint die Amidierung zu verhindern. In der Tat bildet sich das Carbopyrrolamid hier nicht.

Es gelang mir, die Ausbeute noch etwas zu vergrößern, indem ich das für den Versuch nötige Glycerin mit trockenem Ammoniak-

¹⁾ Ztschr. f. Chem. Neue Folge, III. Band [1867], 280.

gas gesättigte. Ich habe auch diesen Versuch in der Weise abgeändert, daß ich, anstatt Glycerin mit dem Ammoniak vorher zu sättigen, das trockne Ammoniakgas bei gleichzeitigem Erwärmen durch den Retorteninhalt leitete, bis die Temperatur des Paraffinbades auf 270° gestiegen war. Dann habe ich den Ammoniakstrom unterbrochen und die Temperatur des Bades bis auf 320—330° steigen lassen, während das pyrrolhaltige Glycerin destillierte.

Das so erhaltene emulsionsartige rohe Produkt habe ich wieder destilliert und ein in zwei Schichten leicht trennbares Destillat bekommen: die obere bestand aus Pyrrol, die untere aus Wasser und kohlen-saurem Ammonium. Auch dieser Versuch hat fast gleiche Ausbeute wie der vorige gegeben.

Die Resultate dieser verschiedenen Versuche stelle ich in der folgenden Tabelle zusammen:

50 g Schleimsäure (in Form von Ammoniumsalz)	ohne Glycerin	durchschnittlich
1. 50 g »	200 ccm Glycerin	2 g Pyrrol 4.5 g »
2. 50 g »	200 » »	4.7 g »
3. 50 g »	150 » »	mit NH ₃ gesättigt 6.5 g »
4. 50 g »	200 g Glycerin im NH ₃ Strome	6.7 g »

Die letzte Ausbeute ist = 41.6% der theoretischen.

Die trockne Destillation gibt sehr wechselnde Ausbeuten und liefert neben dem Pyrrol noch Carbopyrrolamid. Im günstigsten Falle habe ich bei der trocknen Destillation ungefähr 3 g Pyrrol aus 50 g Schleimsäure bekommen; gewöhnlich aber sind die Ausbeuten viel geringer.

Obwohl die Darstellung des Pyrrols nun bei dem oben beschriebenen Verfahren bei weitem noch nicht quantitativ ist, so gibt sie doch mehr als doppelt so große Ausbeuten an Pyrrol, als die trockne Destillation.

In allen diesen Reaktionen bilden sich größere Mengen harziger Zersetzungsprodukte.

Genf. Universitätslaboratorium.