

**368. Eugen Khotinsky und Max Soloweitschik:  
Über einige Azopyrrole und deren Reduktion.**

(Eingegangen am 16. Juni 1909.)

Einige Versuche, die C-Aminoderivate der Pyrrolreihe darzustellen, haben die außerordentliche Unbeständigkeit dieser Körper bewiesen. So haben z. B. Piccinini und Salmoni<sup>1)</sup> das Pyrrylurethan,  $C_4H_3(NH)(NH.COOC_2H_5)$  aus dem Azid der Pyrrolcarbonsäure durch die Curtiussche Umlagerung dargestellt, konnten aber die Verseifung dieses Körpers nicht zustande bringen, da sich das bildende  $\alpha$ -Aminopyrrol augenblicklich zersetzte. Ciamician und Silber<sup>2)</sup> haben ein Aminoderivat des  $\alpha$ -Acetylpyrrols durch Reduktion des entsprechenden Nitroderivats erhalten und untersucht.

Dieses war beständiger als das Aminoderivat des freien Pyrrols und konnte in der Form des Chloroplatinats analysiert werden. Aber auch hier unterblieb die Gewinnung des freienamins infolge seiner großen Zersetzlichkeit.

Diese Tatsachen gaben Grund zur Hoffnung, daß die Aminoderivate der Homologen des Pyrrols auch beständiger als das Aminopyrrol selbst sein würden, und daß es möglich wäre, eine geeignete Methode zu finden, die zur Darstellung der Aminopyrrole, wenn auch nicht im freien Zustande, so doch in Form irgendwelcher Derivate, führen würde.

Zu diesem Zweck haben wir die Reduktion der Azopyrrole unternommen. Diese bilden ein zugängliches Ausgangsmaterial, da die Pyrrole, die in vielen Eigenschaften den Phenolen analog sind, leicht Azoderivate bilden, wie es zum ersten Male O. Fischer und Hepp gezeigt haben. Ein Versuch, das Pyrrol-azobenzol und das *N*-Phenylpyrrol-azo-benzol zu reduzieren, war schon durch Fischer und Hepp gemacht; aber die Autoren haben den Reduktionsvorgang nicht genauer untersucht, sondern konstatierten nur, daß die Reduktion durch Einwirkung von Zink und Alkali stattfindet, und daß die dabei voraussichtlich entstehenden Aminopyrrole sich augenblicklich zersetzten.

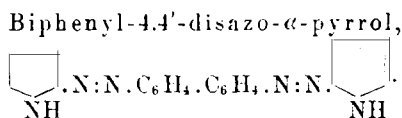
Um die Untersuchung weiter zu führen, sahen wir uns vor allem veranlaßt, eine Reihe neuer Azoderivate darzustellen, die für die gewünschte Operation am meisten geeignet sein konnten, und zwar solcher, die bei der Spaltung ein Gemisch leicht trennbarer Amino-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. **32**, 1, 250 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 1456 [1885].

körper bilden sollten. Zu diesem Zweck unternahmen wir die Kupplung des *N*-Phenyl- und  $\alpha$ -Phenyl-pyrrols einerseits als der beständigsten Repräsentanten dieser Körperklasse und der Sulfanilsäure andererseits, die durch ihre Löslichkeit in Alkalien und ihre Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf, ferner des Benzidins und des Tolidins, die durch die völlige Unlöslichkeit ihrer Sulfate von den Aminopyrrolen getrennt werden könnten. Zugleich haben wir die Kupplungsprodukte des Pyrrols mit diazotiertem Benzidin und Tolidin hergestellt und untersucht. Auf diese Weise haben wir eine Reihe neuer Disazoderivate der Pyrrolreihe mit zwei Pyrrolkernen erhalten.

Die Reduktion wurde mit verschiedenen Mitteln und unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Wir geben weiter unten die Beschreibung derjenigen Versuche, die uns die anschaulichsten Resultate ergaben. Zur Isolierung der gesuchten Amine gelangten wir nicht, konnten aber ihre Bildung mit Sicherheit konstatieren.



2.6 g Pyrrol und 7 g Natriumacetat werden in einem Gemisch von 120 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser gelöst. Es wird alsdann eine Lösung von 5 g salzsaurem Benzidin in 50 ccm Wasser und 4.4 ccm Salzsäure (53%) mittels einer konzentrierten Lösung der berechneten Menge (2.6 g) Natriumnitrit diazotiert und die Diazolösung allmählich unter stetiger Abkühlung auf 0° zur Pyrrollösung zugegossen. Es bildet sich sogleich ein brauner Niederschlag, der nach Zugabe von etwa 250 ccm Eiswasser eine Stunde stehen gelassen, dann filtriert und auf einem Tonteller getrocknet wird. Es muß bei Darstellung dieses Körpers hauptsächlich die Temperaturvorschrift beobachtet werden. Eine Temperaturerhöhung um einige Grad hat eine teilweise Zersetzung des Körpers zur Folge: es entwickelt sich dabei ein Gas und die Flüssigkeit scheidet einen harzigen Niederschlag ab.

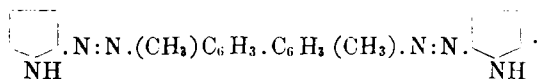
Der erhaltene Körper ist löslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Er ist unbeständig und bildet z. B. beim Erwärmen mit Alkohol sehr leicht eine braune, klebrige Masse. Er kann also aus Alkohol nicht kristallisiert werden; zu seiner Reinigung haben wir ihn in Alkohol gelöst und die Lösung in ein großes Quantum kalten Wassers eingegossen. Die reine Substanz hat eine hellere Farbe als das Rohprodukt. Beim Erwärmen zersetzt sie

sich ohne zu schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

0.1141 g Subst.: 25.6 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{20}H_{16}N_6$ . Ber. N 24.72. Gef. N 24.30.

3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-disazo- $\alpha$ -pyrrol,



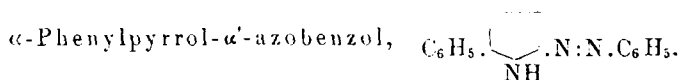
Dieser Körper wird auf gleiche Weise dargestellt, nur darf die Temperatur — 6° nicht übersteigen, da der Körper noch leichter zersetzlich ist und sich schon bei 0° mit einer harzigen Haut überdeckt. Er ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Essigsäure mit gelber Farbe, leichter in Salzsäure mit dunkelroter Farbe. Er wird durch Lösen in Alkohol und durch Fällen mit Wasser gereinigt. Die reine Substanz ist hellbraun, schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Ausbeute = 80% der Theorie.

0.1185 g Subst.: 24.3 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{22}H_{20}N_6$ . Ber. N 22.84. Gef. N 22.56.

Die beiden Disazoderivate erwiesen sich als leicht zersetzlich, während die von Fischer und Hepp dargestellten Azo- und Disazopyrrole sehr beständig sind. Diese Tatsache scheint uns die Folge der Gegenwart von zwei Pyrrolkernen in den von uns dargestellten Disazokörpern zu sein. Auch bei den analog gebauten Disazoderivaten der homologen Pyrrole konnten wir dieselbe Unbeständigkeit, wenn auch in geschwächtem Maße, beobachten.

Die Azoderivate der  $\alpha$ -monosubstituierten Pyrrole waren bis jetzt nicht bekannt und wir haben daher das erste Glied dieser Reihe, das  $\alpha$ -Phenylpyrrol- $\alpha'$ -azobenzol dargestellt.



Braungelbliche Substanz, leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Es ist sehr beständig; die Kupplung kann daher bei 4° ausgeführt werden. Schmp. 112°. Ausbeute quantitativ.

0.1030 g Subst.: 15.6 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{16}H_{12}N_2$ . Ber. N 17.00. Gef. N 16.96.

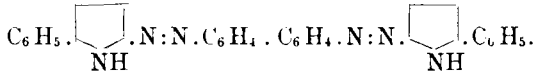
In einigen Eigenschaften zeigte sich dieser Körper seinem N-substituierten Isomeren sehr analog: so in der Farbe, in der Löslichkeit in Alkohol, im Schmelzpunkt (das N-Phenylpyrrol-azobenzol schmilzt bei 117°). Sein Verhalten den Säuren gegenüber ist aber sehr verschieden, da die basischen Eigenschaften des N-Isomeren viel ausgesprochener sind.

$\alpha$ -Phenylpyrrol- $\alpha'$ -azobenzol-*p*-sulfosaures Natrium,

1.4 g Diazobenzol-*p*-sulfosäure wurden in der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte gelöst. Die Lösung wurde alsdann mit 2 cem Eisessig vermischt und zu einer Lösung von 1 g  $\alpha$ -Phenylpyrrol in 60 cem Alkohol zugegeben. Die violette Farbe der Pyrröllösung verwandelte sich sogleich in eine dunkelrote, wir konnten aber keine Bildung eines Niederschlages — auch nicht nach Zugabe von Eiswasser — beobachten. Durch Aussalzen mit Kochsalz konnten wir aber eine Abscheidung eines braunen Niederschlags hervorrufen, der filtriert und getrocknet wurde. Die Substanz war grau an der Oberfläche, was durch eine teilweise Zersetzung hervorgerufen sein konnte. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus einer konzentrierten Natriumcarbonatlösung gereinigt. Die reine Substanz verkohlt ohne zu schmelzen oberhalb 260°. Sie ist in Wasser und Alkohol mit gelber, in Essigsäure mit roter Farbe löslich. Ausbeute 50% der Theorie.

0.0955 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 735 mm).

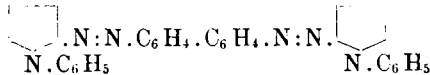
$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. N 11.44. Gef. N 11.40.

Biphenyl-4.4'-disazo- $\alpha, \alpha'$ -phenylpyrrol,

Dunkelrote Substanz, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und in Äther, unlöslich in Essig- und verdünnter Salzsäure. Weniger beständig als die übrigen Azoderivate des  $\alpha$ -Phenylpyrrols. An der Luft überdeckt sie sich mit einem glänzenden schwarzen Anflug. Infolge ihrer Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln haben wir die Substanz durch Waschen auf dem Filter mit Alkohol und Äther gereinigt. Sie verkohlt ohne zu schmelzen.

0.1515 g Sbst.: 23.6 ccm N (16°, 729 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6$ . Ber. N 17.09. Gef. N 17.34.

Biphenyl-4.4'-disazo- $\alpha, N$ -phenyl-pyrrol,

Die ziegelrote Substanz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform. Schmp. 178°. Ausbeute quantitativ.

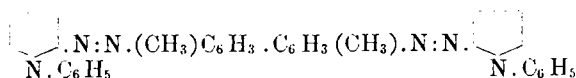
Auch in diesem Falle hat das *N*-substituierte Azoderivat ausgesprochenere basische Eigenschaften als das isomere  $\alpha$ -Derivat: Ersteres

ist leicht löslich in Essigsäure, während letzteres weder in Essig- noch in Salzsäure löslich ist.

0.1352 g Sbst.: 20.2 ccm N (12°, 726 mm).

$C_{32}H_{24}N_6$ . Ber. N 17.09. Gef. N 16.85.

3.3'-Dimethyl-biphenyl-4.4'-disazo- $\alpha$ , $N$ -phenyl-pyrrol:

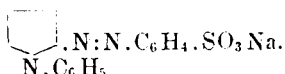


Die dunkelrote Substanz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und in Äther, löslicher in Essigsäure und in Chloroform. In den letzteren beiden Lösungsmitteln verharzt sie beim Erwärmen. Verkohlt ohne zu schmelzen oberhalb 115°.

0.1124 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 717 mm).

$C_{31}H_{28}N_6$ . Ber. N 16.17. Gef. N 16.35.

$N$ -Phenylpyrrol- $\alpha$ -azobenzol- $p$ -sulfosaures Natrium,



Beim Versuch diesen Körper nach der von Fischer und Hepp angewandten Methode darzustellen war die Ausbeute sehr klein; da aber gerade diese Verbindung aus weiter zu erwähnenden Gründen sich besonders für die Reduktionsversuche eignet, so haben wir versucht den Vorgang der Kupplung zu modifizieren, was uns auf folgende Weise gelang:

Schon bei Darstellung des  $\alpha$ -Isomeren hatten wir Gelegenheit gehabt zu beobachten, daß die alkoholische Lösung sich für die Darstellung der sulfonierten Azopyrrole wenig eignet, da letztere sowohl in Alkohol, wie in Wasser löslich sind und das Ausfällen aus der alkoholischen Lösung durch Wasser nicht gelingt. Beim Versuche die alkoholische Lösung zu konzentrieren verharzte der Azokörper, und auch Aussalzen ergab eine schlechte Ausbeute und ein verunreinigtes Produkt. Viel besser verlief die Reaktion in einer sauren Lösung, aus der das Azoderivat durch partielle Neutralisation abgetrennt werden konnte.

8 g  $N$ -Phenylpyrrol werden in 400 ccm Eisessig und 10 g Diazobenzol- $p$ -sulfosäure in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und die Diazolösung allmählich zur Pyrrolösung zugegossen. Da bei Überschuß von Wasser das Phenylpyrrol ausfällt, so darf bei den angegebenen Quantitäten das Volumen der Diazolösung etwa 250 ccm nicht übersteigen.

Die dunkelrote Lösung enthält das Azoderivat, welches nach Zugabe von 100—125 g wasserfreier Soda auszufallen beginnt. Man versetzt dann das Gemisch mit 30—40 ccm einer konzentrierten Sodalösung, um das ganze Azoderivat auszuschleiden, filtriert den Brei an der Saugpumpe ab und wäscht mit einer Sodalösung nach, um die noch anhaftende Essigsäure zu neutralisieren. Im reinen Zustande ist der Azokörper sehr beständig und kann eine

unbegrenzte Zeit aufbewahrt werden. Die Gegenwart von Spuren einer Säure führt nach kurzer Zeit zu seiner Zersetzung.

Der auf diese Weise erhaltene Körper enthält oft Spuren von Phenylpyrrol, das durch Auswaschen mit Äther entfernt werden kann. Die Substanz wurde aus einer konzentrierten Sodalösung umkristallisiert. Sie bildet schöne braungoldene Krystalle die bei 275—285° verkohlen ohne zu schmelzen. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol mit gelber, in Essigsäure mit roter Farbe. In ihren Eigenschaften ist sie also dem  $\alpha$ -Isomeren ganz analog. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 15 g, also 80% der Theorie.

Um die Substanz völlig rein zu erhalten und Spuren von Natriumcarbonat zu entfernen, haben wir sie in Alkohol gelöst und den durch Verdampfung der alkoholischen Lösung erhaltenen Niederschlag analysiert.

0.8804 g Sbst., bei 105° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, verloren 0.1189 g Krystallwasser.

Ber. 3 H<sub>2</sub>O 13.40. Gef. 3 H<sub>2</sub>O 13.51.

0.1698 g Sbst.: 0.3437 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 H<sub>2</sub>O. — 0.1499 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 738 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>.SO<sub>3</sub>Na. Ber. C 55.01 H 3.44 N 12.03.

Gef. » 55.20 » 3.73 » 12.22.

In allen diesen beschriebenen Azokörpern nahmen wir für die Azogruppe die Stellung  $\alpha$  an, da diese durch die Arbeiten von Fischer und Hepp und Plancher und Soncini<sup>1)</sup> für eine Reihe Azopyrrole bewiesen wurde.

Für die Reduktionsversuche erwiesen sich die Disazopyrrole mit zwei Pyrrolkernen infolge ihrer Unbeständigkeit als wenig geeignet, hingegen konnten die sulfonierten Produkte hierzu sehr gut gebraucht werden, sowohl ihrer Stabilität als ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol wegen. Da das *N*-Phenylpyrrol leichter zugänglich ist als das  $\alpha$ -Isomere, so haben wir unsere meisten Reduktionsversuche mit dem *N*-phenylpyrrol- $\alpha$ -azobenzol-*p*-sulfosauren Natrium unternommen.

Unter den verschiedenen Reduktionsmitteln, deren wir uns bedienten, waren es hauptsächlich das Zinnchlorür mit Salzsäure und das Natriumhydrosulfit, die uns die besten Resultate lieferten. Die Lösungen der Azokörper wurden augenblicklich durch die genannten Reduktionsmittel entfärbt, der Reaktionsvorgang war aber in beiden Fällen verschieden, wie aus folgender Beschreibung zu ersehen ist:

1. 10 g *N*-phenylpyrrol- $\alpha$ -azobenzol-*p*-sulfosaures Natrium wurden in 175 ccm Wasser gelöst und allmählich zu einer warmen Lösung von 14.3 Zinnchlorür in 175 ccm Alkohol und 14.3 ccm Salzsäure zugegeben. Die entfärbte Lösung wurde nach Eliminierung des

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. **32**, II, 447 [1902].

Zinnkonzentriert, wobei ein großer Teil der wenig löslichen Sulfanilsäure ausfiel und abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat konnte mit Natronlauge ein grauer amorpher Niederschlag gefällt werden, der einen basischen Geruch besaß, in Salzsäure sehr leicht, in Äther unlöslich war und an der Luft augenblicklich verharzte. Er sollte das Aminophenylpyrrol sein. Mit Platinchlorid erhielten wir einen gelben krystallinischen Niederschlag, der auch unbeständig war und bei der Krystallisation aus heißem Wasser zerfiel. Die Analysen des rohen Chloroplatinats ergaben für das Platin einen zu hohen Prozentsatz.

2. 8 g *N*-phenylpyrrol- $\alpha$ -azobenzol-*p*-sulfosaures Natrium, in Wasser gelöst, wurden bei 80° mit einem Überschuß einer konzentrierten Natriumhydrosulfidlösung versetzt, wodurch eine Entfärbung hervorgerufen wurde. Es bildete sich dabei ein voluminöser grauer Niederschlag, der ein Zersetzungsprodukt zu sein schien. Nach Zugabe von viel Wasser, um die entstandenen Salze zu lösen, versuchten wir die Reduktionsprodukte auszuäthern. Der ätherische Auszug enthielt aber nichts. Wir haben dann die Reaktionsflüssigkeit nach Zugabe von etwas Soda, um die schweflige Säure zu neutralisieren, mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat hatte einen basischen und ammoniakartigen Geruch und färbte Lackmus blau. Es wurde mit Salzsäure versetzt und bis zur beginnenden Krystallisation der Chlorhydrate konzentriert, worauf diese in benzoyleerte Produkte verwandelt und der fraktionierten Krystallisation unterworfen wurden. Es konnte auf diese Weise ein reiner Körper vom Schmp. 160° isoliert werden, dessen Analyse auf Benzanilid stimmte (Schmp. 160°). Es hat sich also im Laufe der Reduktion Anilin gebildet, welches selbstverständlich nicht ein primäres Produkt der Reduktion sein kann, sondern als Zersetzungsprodukt des inzwischen gebildeten Aminopyrrols betrachtet werden muß. Diese Zersetzung muß außerdem die Bildung von Ammoniak und gesättigten Kohlenwasserstoffen oder von aliphatischen Aminen zur Folge haben. Um sämtliche sich bildenden Körper aufzufinden, wiederholten wir die Reduktion in einem kontinuierlichen Kohlensäurestrom, der in eine Waschflasche mit Salzsäure und dann in einen Stickstoffapparat geleitet wurde, welcher dazu bestimmt war, die neutralen Gase zu sammeln. Wir konnten aber weder in der Salzsäure noch oberhalb der Lauge im Apparat Reaktionsprodukte auffinden, was zum Schlusse führt, daß die Zersetzung des Amins bei der Destillation und nicht bei der Reduktion stattfindet. Und tatsächlich, als die, wie soeben beschrieben, erhaltene Reduktionsflüssigkeit mit Wasserdampf destilliert wurde, konnte im Destillat Anilin, durch die Reaktion mit Chlorkalk, und Ammoniak (oder aliphatische Amine) durch Geruch, Nessler's Reaktion und Lackmusfärbung nachgewiesen werden.

Durch diese Beobachtung wird es erklärlich, daß in obigem Versuche die Analysen des Chloroplatinats einen zu hohen Prozentsatz für das Platin ergaben: falls die Zersetzung des Amins auch dort im selben Sinne wie hier verlief, so war das Aminopyrrol durch kohlenstoffärmere Amine verunreinigt, deren Chloroplatinate mit dem des Aminopyrrols analysiert wurden.

Die Aminopyrrole entstehen also mit Leichtigkeit bei der Reduktion der Azopyrrole, zu ihrer Isolierung gelangten wir jedoch noch nicht.

Genf. Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

### 369. H. Rupe, E. Luksch u. A. Steinbach: Über Curcuma-Öl.

(Eingegangen am 9. Juni 1909.)

Curcuma-Öl, das Öl aus der Wurzel von *Curcuma longa* (Zingiberaceen) ist schon mehrere Male untersucht worden<sup>1)</sup>. Nach Bolley, Suida und Daube<sup>2)</sup> beginnt es bei 220° zu destillieren, gerät aber erst bei 250° ins volle Sieden, oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Wurde die Fraktion von 230—250° mit Schwefelammonium versetzt, so schieden sich Krystalle aus, die von den genannten Autoren für Schwefelwasserstoff-Carvon gehalten wurden. Flückiger<sup>3)</sup> hat diese Schwefelwasserstoffverbindung nicht erhalten können. Kachler<sup>4)</sup> extrahierte Curcumawurzel mit Schwefelkohlenstoff, erhielt etwa 8% eines roten, dickflüssigen, schwach aromatischen Öls. Es ließ sich nicht verseifen. Iwanow-Gajewsky<sup>5)</sup> oxydierte das Öl mit Chromsäure, er erhielt aus der Fraktion 280—290° Valerian- und Capronsäure. Nach den Untersuchungen von Schimmel & Co.<sup>6)</sup> besteht der niedrigst siedende Anteil aus Phellandren.

Am genauesten wurde das Curcumaöl bisher von Jackson und Menke<sup>7)</sup> studiert. Der Inhalt ihrer Arbeiten ist in Kürze folgender: Der Hauptsache nach besteht das Öl aus einem unter 11—12 mm Druck bei 158—163° siedenden Alkohol, dem Turmerol<sup>8)</sup>, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O

<sup>1)</sup> Vergl. Rupe, diese Berichte **40**, 4909 [1907]; vorläufige Mitteilung.

<sup>2)</sup> Bolley, Suida und Daube, Journ. für prakt. Chem. **103**, 474 [1868].

<sup>3)</sup> Flückiger, diese Berichte **9**, 470 [1876].

<sup>4)</sup> Kachler, diese Berichte **8**, 713 [1870].

<sup>5)</sup> Iwanow-Gajewsky, diese Berichte **5**, 1102 [1872].

<sup>6)</sup> Schimmel & Co., Jahresb. **1889**, 1.

<sup>7)</sup> Jackson und Menke, Amer. Chem. Journ. **4**, 77, 368 [1882]; Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **1883**, 215; **1892**, 280.

<sup>8)</sup> Von »turmeric«, engl. Bezeichnung für Curcuma.