

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

Über den Ammoniumcharakter des Pyrrols und seiner Abkömmlinge

Von Ernst Weitz und Fritz Schmidt¹⁾

(Eingegangen am 24. Februar 1941)

Die Affinitäts- bzw. Bindungsverhältnisse im Pyrrol (ebenso wie im Thiophen und Furan) sind in früherer wie in neuerer Zeit mehrfach Gegenstand kritischer Betrachtungen gewesen. Die zuerst von A. v. Baeyer²⁾ aufgestellte Formel I läßt zwar die meisten Umsetzungen des Pyrrols einigermaßen richtig erfassen, gibt jedoch insbesondere keine Erklärung für die auffällige Tatsache, daß das Pyrrol, im Gegensatz zu seinem stark basischen Dihydroprodukt (dem Pyrrolin), nicht die Eigenschaften einer Base besitzt³⁾. Auch die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Metallsalzen ist nach Schmitz-Dumont⁴⁾ „mangels basischer Eigenschaften“ sehr schwach ausgebildet.

Die von Bamberger⁵⁾ aufgestellte hexazentrische Formel II, in der das N-Atom bereits als „5-wertig“ erscheint, soll dies Verhalten des Pyrrols verständlich machen; sie soll außerdem zum Ausdruck bringen, daß die sprunghafte Funk-

¹⁾ D 26. Fr. Schmidt, Universität Gießen 1939.

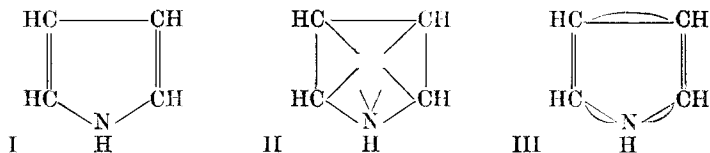
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 517 (1870).

³⁾ Die sogenannten „Pikrate“ der Pyrrole, ebenso der Indole und Carbazole, sind keine echten Salze, sondern nach P. Pfeiffer [„Organische Molekülverbindungen“, 2. Aufl., S. 335, 344, 369 (1927)] Komplexbildungen, die, auch ihrer tieferen Farbe entsprechend, den Additionsverbindungen des Trinitrobenzols usw. entsprechen; als solche sind sie mit den weiter unten beschriebenen Chinhydrone vergleichbar.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 226 (1929).

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1758 (1890); Liebigs Ann. Chem. **273**, 373 (1893).

tionsänderung, die bei der Anlagerung von 2H-Atomen an das Pyrrol eintritt (vgl. oben), ganz den analogen Erscheinungen bei Benzolabkömmlingen entspricht.



J. Thiele⁶⁾ hat die hexazentrische Formel II abgelehnt, da das Pyrrol doch ganz das Verhalten einer ungesättigten Verbindung zeige⁷⁾.

In der bald darauf von Ciamician⁸⁾ aufgestellten Pyrrolformel III findet sich die Thielesche Partialvalenzlehre kombiniert mit der zuerst von Vorländer⁹⁾ nachdrücklich vertretenen Anschauung, daß die basische Natur der Amine auf dem ungesättigten Zustand des 3-wertigen¹⁰⁾ Stickstoffs beruht. Nach Ciamician (a. a. O.) erscheint das Pyrrol demnach „als ein fast neutrales Gebilde, da die Partialvalenzen der α, α' -Stellungen zum Teil jene der inneren Doppelbindung des Stickstoffatoms ausgleichen und die Additionsfähigkeit der Imingruppe für Säuren abschwächen werden“.

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **306**, 141 (1899).

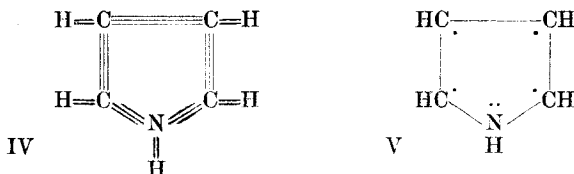
⁷⁾ Auch Hans Fischer und Orth („Die Chemie des Pyrrols“, I, 13, Leipzig 1934) vertreten den Standpunkt, daß das Pyrrol auf Grund seiner großen Reaktionsfähigkeit viel mehr dem Phenol als dem Benzol gleicht. In dem Lehrbuch d. org. Chemie von Meyer-Jacobson II, 3, S. 150, heißt es: „Die Iminogruppe des Pyrrolkerns bescheidet sich also nicht mit der Rolle eines Ringglieds, übt vielmehr auf die anderen Ringglieder ($\text{CH} \leftarrow$) einen reaktivierenden Einfluß aus, wie er sonst erst von Substituenten auszugehen pflegt“.

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4253 (1904), zusammenfassender Vortrag.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **320**, 109, 115 (1902); dabei ist noch zu unterscheiden zwischen der „Oxydationsstufe 3“ des Stickstoffs (in HNO_2) und der hier in Betracht kommenden „Reduktionsstufe 3“.

¹⁰⁾ Daß, wie in Formel III angenommen wird, das N-Atom einer Aminogruppe in ganz der gleichen Weise mit einer benachbarten Äthylenbindung in Konjugation treten kann wie 2 benachbarte Äthylenbindungen miteinander, hat sich auch aus den optischen (refraktometrischen) Messungen an ungesättigten Aminen von Brühl und besonders von K. v. Auwers ergeben; vgl. z. B. Liebigs Ann. Chem. **422**, 190 (1921) und Z. physik. Chem. **116**, 439 (1925).

In neuerer Zeit hat Rob. Müller¹¹⁾ eine Elektronenformel IV für das Pyrrol aufgestellt, die ganz der bekannten Benzolformel mit 3 Elektronen zwischen je 2 benachbarten C-Atomen entspricht und aufs beste die Forderungen der Oktetttheorie zu erfüllen scheint; leider enthält sie jedoch nur 25 Elektronen, während die Formel C_4H_5N deren 26 verlangt.



In neuester Zeit haben G. B. Bonino, Manzoni-Ansidei und Pratesi¹²⁾ sowie A. Stern und Klebs¹³⁾ Versuche unternommen, mit physikalisch-chemischen Methoden (Studien der Raman-Spektren bzw. der Verbrennungswärmen) und unter Anwendung der neueren Erkenntnisse über Atom- und Molekülbau das Pyrrolproblem zu lösen. Sie kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, das zum mindesten das unsubstituierte Pyrrol keine echten Doppelbindungen enthält, und befürworten eine zuerst von Armit und Robinson¹⁴⁾ erwogene „hexa-elektronische“ Formel (etwa dem Symbol V entsprechend), worin die beiden ungebundenen Elektronen des N-Atoms mit den $\frac{1}{2}$ p-Elektronen der (doppelt gebundenen) C-Atome ein „aromatisches Sextett“ bilden, ähnlich wie es neuerdings im Benzol angenommen wird. Die Tatsache, daß die beiden, für die ungesättigte Natur einesamins charakteristischen ungebundenen Elektronen des N-Atoms mit beansprucht werden, soll dann auch das Fehlen des basischen Charakters beim (unsubstituierten) Pyrrol erklären.

Die mehrfach methylierten (alkylierten) Pyrrole sind etwas deutlicher basisch. Tatsächlich zeigen sie auch, nach Bonino a. a. O. S. 39), schwach angedeutet die Raman-Frequenzen einer normalen Doppelbindung. Dem entspricht weiterhin, daß

¹¹⁾ „Der Aufbau der chemischen Verbindungen“ S. 94 (1928), aus Sammlung chemischer u. chem.-techn. Vorträge, Stuttgart.

¹²⁾ Z. physik. Chem. Abt. B, 22, 33, 37 (1933).

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 500, 102 (1933).

¹⁴⁾ J. chem. Soc. (London) 127, 1604 (1925).

nach Schmitz-Dumont¹⁵⁾ das 2,4-Dimethylpyrrol, im Gegensatz zum Stammkörper, in der Lage ist, mit SnCl_4 eine normale Komplexverbindung zu geben. Wir müssen demnach annehmen, daß in den Methyl-pyrrolen die Beanspruchung (der „ungebundenen“ Elektronen) des N-Atoms kleiner ist als im unsubstituierten Pyrrol. Dies ist nur zu erklären auf Grund der Annahme, daß die Restaffinitäten der doppelt gebundenen C-Atome des Pyrrolrings durch die scheinbar so gesättigten Methyl- (bzw. Alkyl-)Gruppen bis zu einem Grade in Anspruch genommen werden. Im übrigen ist die weitgehende Ähnlichkeit der modernen hexa-elektronischen mit der Bambergerschen hexazentrischen Formel, aber auch mit derjenigen von Ciamician recht beachtenswert.

Den älteren wie den neueren, modifizierten Pyrrolformeln ist gemeinsam, daß sie ein mit mehr als 3 Valenzen gebundenes N-Atom enthalten. Merkwürdigerweise ist bisher daraus niemals der naheliegende Schluß gezogen worden, daß das Pyrrol dann den Charakter eines Ammoniumradikals haben muß. Sowohl Bamberger wie Ciamician sprechen von dem „5-wertigen“ Stickstoff des Pyrrols, obwohl doch ein N-Atom nie mit mehr als 4 Wertigkeiten an H-Atome oder Kohlenwasserstoffreste (homöopolar) gebunden sein kann.

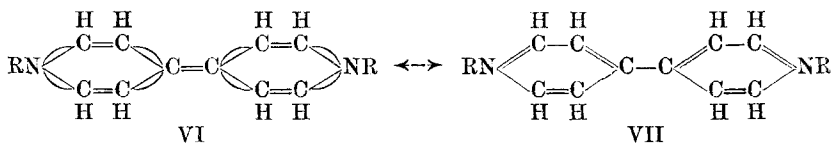
Nach der unmodifizierten Formel I erscheint das Pyrrol als ein ringförmiges Divinylamin; ähnliche Divinylamine (mit 6- anstatt 5-gliedrigen Ringen) liegen vor in den sogenannten Dihydrodipyridylen (VI), die, wie Weitz zusammen mit R. Ludwig, Th. König, L. von Wistinghausen und K. Fischer¹⁶⁾ gezeigt hat, in ausgesprochenem Maße das Verhalten von (2-wertigen) Ammoniumradikalen, entsprechend der Formel VII¹⁷⁾, zeigen.

Ähnlich verhalten sich, da auch Arylreste einen gewissen ungesättigten Charakter haben, die Diaryl- und besonders die Triarylamine, und deren schwacher bzw. fast ganz fehlender

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 226 (1929).

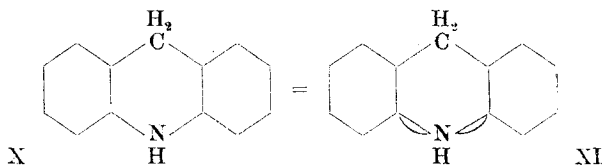
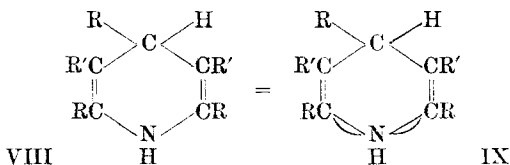
¹⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 395, 2864 (1922); **57**, 153 (1924); **59**, 432 (1926).

¹⁷⁾ Wie früher ausgeführt [Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 400, 2869 (1922); **57**, 161 (1924)], entsprechen die tatsächlichen Bindungsverhältnisse einem Zwischenzustand zwischen den Extremformen VI und VII.



„basischer Charakter“ ist, wie Weitz und Schwechten¹⁸⁾ gezeigt haben, nicht auf die sogenannte negative Natur der Arylreste zurückzuführen, sondern darauf, daß die für die Ammoniumsalzbildung benötigte freie Affinität des N-Atoms durch die Arylreste zu einem gewissen Betrag verbraucht ist¹⁹⁾.

In diesem Zusammenhang sind auch die — bei der Hantzschschen Pyridinsynthese als Zwischenprodukt auftretenden — Dihydropyridine (VIII) zu erwähnen, die sich von den Pyridinen selber durch ihre Unlöslichkeit in Säuren so charakteristisch unterscheiden, ferner die Dihydroacridine (X), deren fehlende Basennatur immer als auffällig angesehen wird; in beiden Fällen ist, wie es die modifizierten Formeln IX bzw. XI andeuten sollen, der Grund für den fehlenden Basencharakter der gleiche wie beim Pyrrol usw.



Damit, daß die Divinyl-, Diaryl- und Triarylamine sich nicht mehr wie Amine verhalten, ist aber nicht gesagt, daß sie

¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2307 (1926).

¹⁹⁾ Daß im Anilin, das ja auch schon wesentlich schwächer „basisch“ ist als ein aliphatisches Amin, eine Wechselwirkung zwischen den ungebundenen Elektronen (im p-Zustand) des N-Atoms und dem aromatischen Ring stattfindet, läßt sich auch aus exakten Bestimmungen der Lichtabsorption ableiten. Vgl. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 362 (1939).

überhaupt nicht mehr zur Salzbildung fähig sind. Es fehlt ihnen nur die Möglichkeit, ganze Säuremoleküle zu addieren; wenn sie, wie oben gesagt, die Natur von Ammoniumradikalen, also gleichsam von Metallen, haben, so müssen sie, wie diese, in der Lage sein, durch Addition von Säureradikalen in Salze überzugehen. An den Triarylaminen, besonders dem Tri-p-tolylamin, hat sich diese (für ein Amin recht merkwürdige) Art der Salzbildung²⁰⁾ tatsächlich verwirklichen lassen: Durch Addition von Chlortetroxyd (aus $\text{AgClO}_4 + \text{Jod}$) wurde das tiefblaue „Aminiumsalz“ $[\text{NAr}_3]\text{ClO}_4$ erhalten, das seiner Zusammensetzung nach ein Radikal, seinem chemischen Verhalten nach ein echtes Salz ist.

Die Versuche, durch Einwirkung von $\text{AgClO}_4 + \text{Jod}$ auf Pyrrol oder auf Methyl-pyrrole analoge radikalartige „Aminiumsalze“, mit dem Kation $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})^{21)}$ und dgl. zu erhalten, waren leider bisher erfolglos; es entstanden amorphe, mißfarbene Produkte, die nicht das erwartete Verhalten zeigten und offenbar durch weitergehende Oxydation der Pyrrole entstanden waren.

Ein anderes Kriterium für den Ammonium- (oder allgemein für den Kationradikal-)Charakter einer organischen Verbindung ist, wie der eine von uns früher gezeigt hat²²⁾, ihre Fähigkeit, mit Chinonen (sogenannten Anionradikalen) tieffarbige, meist leicht dissozzierende Additionsprodukte, „Chinhydrone“ zu geben. Wie a. a. O. ausgeführt ist, kommt die tiefe bzw. intensive Farbe der Chinhydrone daher, daß die grundsätzlich mögliche Salzbildung zwischen den beiden Komponenten, d. h. der Übergang des Elektrons oder der beiden Elektronen vom kationischen zum anionischen Teil, nicht vollständig zum Austrag gekommen ist.

²⁰⁾ E. Weitz u. H. W. Schwechten, a. a. O.

²¹⁾ Diesem Kation $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})^+$ — mit nur 25 Elektronen — entspricht in Wirklichkeit die Oktettformel IV von Rob. Müller, und es hat einen gewissen Reiz, die Formel IV zu vergleichen mit den Elektronenformeln der Alkalimetallionen; in beiden Fällen wird ein neu hinzukommendes weiteres Elektron, für das in den Achterschalen kein Platz mehr ist, nur locker gebunden und bedingt eben den Charakter als 1-wertiges Kationradikal bzw. Metall.

²²⁾ E. Weitz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 545 (1928).

Durch die starke Polarisationswirkung von hochaktiven Oberflächen kann, wie wir kürzlich in anderem Zusammenhang gezeigt haben²³, dieser Übergang der Elektronen in geeigneten Fällen erzwungen und so ein Chinhydrone in ein (fast) farbloses Salz verwandelt werden.

Wenn also, nach unserer Auffassung, das Pyrrol die Natur eines Ammoniumradikals besitzt, so muß es mit Chinonen tieffarbige Chinhydrone bilden. Dies ist tatsächlich der Fall, und zwar besonders ausgeprägt bei den alkylsubstituierten Pyrrolen. Daß es sich hierbei um wirkliche Chinhydrone handelt, zeigt sich beim Verdünnen ihrer Lösungen: es tritt sofort wieder Dissoziation in die Komponenten ein, d. h. die Farbe verschwindet. In festem Zustand konnten bisher nur die folgenden, aus methylierten Pyrrolen (am besten 1,2,5-Trimethylpyrrol) und halogensubstituierten Chinonen aufgebauten Chinhydrone erhalten werden, — bronzeglänzende Kriställchen, die meist der Zusammensetzung 1 Pyrrol : 1 Chinon entsprachen:

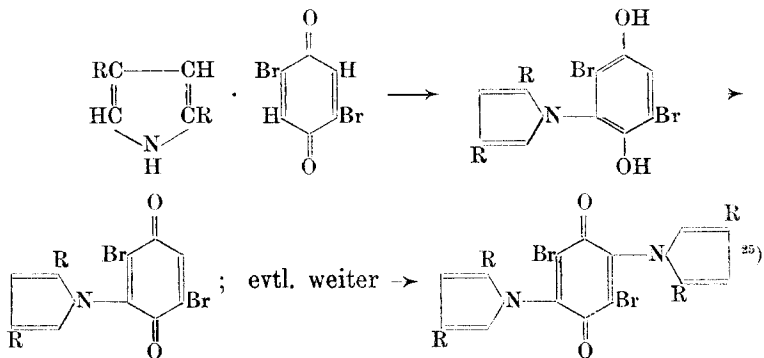
1,2,5-Trimethylpyrrol	+ Chloranil (1 : 1)
„	+ 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1 : 1)
„	+ 2,5-Dibrom-p-benzochinon (2 : 3?)
„	+ 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1 : 1)
2,5-Dimethylpyrrol	+ Chloranil (1 : 1)
„	+ 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1 : 1)
„	+ 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (3 : 2?)
2,4-Dimethylpyrrol	+ 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4 (1 : 1)

Das Auftreten von Farbe beim Zusammengeben von Pyrrolen und Chinonen ist bereits bekannt²⁴, aber nicht als Chinhydronefarbe gedeutet worden. Meist wurden die Färbungen bei der Darstellung der, den bekannten Anilidochinonen analog gebildeten, Pyrrol-Chinon-Farbstoffe beobachtet; ihrer Verschiedenheit von der Farbe der endgültigen Kondensationsprodukte (vgl. die Tabelle S. 231) wurde jedoch offenbar nicht die nötige Beachtung geschenkt. Der Reaktionsverlauf bei der eigentlichen Farbstoffbildung ist also derart, daß zuerst Addition der Komponenten (Chinhydronebildung) erfolgt, danach Kondensation unter Bildung der Leukoverbindung, die zum Schluß durch Oxydation mittels überschüssigen Chinons (oder Benzopersäure oder, wie wir feststellen konnten, unter Um-

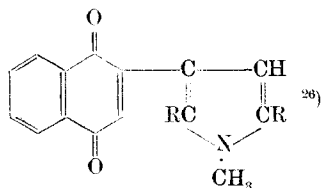
²³ E. Weitz, Fr. Schmidt u. J. Singer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 71 (1941).

²⁴ Vgl. z. B. R. Ciusa, Gazz. chim. ital. **41**, 667 (1911).

ständen auch mit Wasserstoffsperoxyd oder Luftsauerstoff) in den eigentlichen Farbstoff übergeht, z. B.



Bei N-substituierten Pyrrolen tritt die Kondensation in β -Stellung ein, z. B. unter Entstehung eines Produkts der Formel



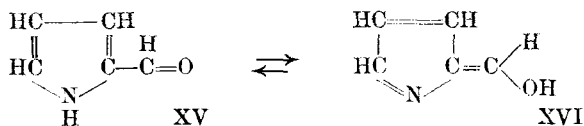
Das Bestreben der Pyrrole, sich mit Chinonen unter Farbstoffbildung zu kondensieren, stand, ebenso wie ihre leichte Oxydierbarkeit, gerade der Darstellung der Chinhydrone oft hindernd im Wege. So konnten wir in manchen Fällen, z. B. mit Naphthazarin- und Chinizarin-chinon²⁷⁾, nur bei sehr tiefer Temperatur (Aceton-Kohlensäure, -78°) Chinhydronfärbungen beobachten; Erwärmen auf 0° verursachte sofort weitgehende Veränderung (Oxydation oder Farbstoffbildung). Wie stark die Oxydationswirkung der Chinonkomponente die Beständigkeit eines Chinhydrons beeinflusst, zeigt sich auch sehr deutlich bei dem besonders leicht oxydierbaren 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol, wo die Beständigkeit der Chinhydronlösung vom schwach oxydierend wirkenden Thymochinon über das Chloranil zum Naphthodichinon hin stark abnimmt.

²⁵⁾ E. Zaucker, Diss. T. H. München 1928.

²⁶⁾ P. Pratesi, Gazz. chim. ital. **66**, 215 (1936).

²⁷⁾ Diese beiden Chinone sind als besonders starke Oxydationsmittel bekannt.

geschlossen, daß z. B. der α -Aldehyd (XV) in der tautomeren Oxy-methylenform XVI reagiere; nachdem jedoch Hans Fischer



und Smeykal³³⁾ später gefunden haben, daß auch N-Alkylpyrrolaldehyde die gleiche Behinderung zeigen, obwohl hier eine Oxy-methylenform unmöglich ist, liegt es nahe, das anormale Verhalten der Pyrrolaldehyde durch eine Dipolformel (analog XIII) zu erklären. Nach Bonino, Manzoni-Ansidei und Pratesi³⁴⁾ erscheint in denjenigen Pyrrolverbindungen, die eine CO-Gruppe in α -Stellung enthalten, die Raman-Frequenz dieser Gruppe stark gestört. Ihrer Ansicht nach muß man annehmen, daß die Ursache dieser Erscheinung in den „elektrischen und quantenmechanischen Eigenschaften des Stickstoffatoms . . . zu suchen ist“. — Die Dipolformel wird diesem besonderen Zustand des N-Atoms vollauf gerecht.

In den vom Pyrrol abgeleiteten kondensierten Ringsystemen Indol und Carbazol finden wir das allgemeine Verhalten des Pyrrols, insbesondere das Fehlen der Basennatur³⁵⁾, als Folge ihres Ammoniumradikalcharakters, wieder. Erwartungsgemäß bilden sowohl die Indole wie die Carbazole mit Chinonen intensiv farbige Chinhydrone³⁶⁾. Diese unterscheiden sich aber von den Chinhydrone der Pyrrole in charakteristischer Weise: Entsprechend der Energieverringering (Absättigung), die der Pyrrolring durch den Einbau seiner einen oder beider Doppelbindungen in den Benzolring erfährt, sind das Indol und

³³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 2368 (1923).

³⁴⁾ Z. physik. Chem. Abt. B 25, 358 362 (1934).

³⁵⁾ Nach Schmitz-Dumont, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 466 (1929), gibt das Indol im Gegensatz zum Pyrrol eine normale Komplexverbindung mit SnCl₄; die darin zutage tretende größere Additionsfähigkeit ist nach seiner Auffassung gleichbedeutend mit einer stärkeren Basizität. Dafür ist dann natürlich der Ammoniumcharakter und überhaupt die allgemeine Reaktionsfähigkeit im Indol nicht unerheblich abgeschwächt.

³⁶⁾ R. Ciusa hat schon i. J. 1911 [Gazz. chim. ital. 41, 667 (1911)] gefunden, daß verschiedene Indole und das Carbazol mit Chloranil (in warmer ätherischer Lösung) Färbungen geben.

besonders das Carbazol gegen Oxydation, also auch in ihren Chinhydrone gegen die Oxydationswirkung der Chinone, einigermaßen geschützt; darum sind die Chinhydrone der beiden kondensierten Pyrrolringssysteme in festem Zustand und in konz. Lösung auch bei Zimmertemperatur auffallend beständig. (Eine Tabelle der Lösungsfarben vgl. S. 231).

Andererseits bedeutet jedoch die größere Stabilität auch eine Verringerung der sonstigen Reaktionsfähigkeit des Indols und Carbazols. Beide Verbindungen sind als Ammoniumradikale edler, vermögen daher Chinone (Anionradikale) weniger fest zu binden, und ihre Chinhydrone zerfallen, z. B. beim Verdünnen ihrer Lösungen, leicht in die Komponenten. Selbst die Gitterkräfte der einzelnen Komponenten können den Zerfall der Chinhydrone schon verursachen: nach P. Pfeiffer³⁷⁾ gibt Carbazol, mit Chloranil ohne Lösungsmittel erhitzt, eine dunkelviolette Schmelze; diese verblaßt jedoch beim Abkühlen vollkommen.

Krystallisierte, in festem Zustand ganz beständige (in Lösung leicht dissoziierende) Chinhydrone erhielten wir dementsprechend nur mit den unedelsten, stärkst oxydierend wirkenden Chinonen, nämlich mit Naphthazarin- und Chinizarinchinon (die auf Pyrrole schnell unter vollkommener Zerstörung einwirken), und zwar vom Indol, Carbazol, N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Phenyl-carbazol. Eine tief violette Verbindung von Carbazol mit 2,7-Dinitroanthrachinon, die in die gleiche Körperklasse gehört, ist von Börnstein³⁸⁾ und Mitarbeitern dargestellt worden.

In diesem Zusammenhang muß auch noch auf die Veränderung eingegangen werden, die das Pyrrol und seine Abkömmlinge unter dem Einfluß von Säuren erleiden und die gewöhnlich in einer Polymerisation zu Di- bzw. Trimeren besteht. Diese Polymerisation tritt nach Hans Fischer und Orth³⁹⁾ gerade bei denjenigen Pyrrolen in den Vordergrund,

³⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 427 (1922).

³⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2815 (1926); vgl. auch die Verbindungen von Carbazol mit Phenanthren-chinon bzw. 2,7-Dinitrophenanthrenchinon, die zum Nachweis von Carbazol im Rohanthracen dienen. Beilsteins Handbuch 4. Aufl. XX, 435.

³⁹⁾ „Die Chemie des Pyrrols“, I, S. 8 (Leipzig 1934).

deren Eignung zur Salzbildung am schwächsten, d. h. deren Ammoniumcharakter am stärksten ausgeprägt ist; sowohl Alkylgruppen, die den basischen Charakter verstärken, wie auch CO-haltige Reste, die — nach den vorangegangenen Ausführungen — die Herausbildung eines Dipols verursachen, verhindern oder verlangsamen die Polymerisierbarkeit; d. h. diejenigen Einflüsse, die den Radikalcharakter der Pyrrole abschwächen, erhöhen deren Beständigkeit gegenüber Säuren.

Wir glauben dafür folgende Erklärung geben zu können: Von einem Stoff, der ein Ammoniumradikal und nicht allzu edel ist⁴⁰⁾, kann man erwarten, daß er wie ein unedles Metall sich mit Säuren unter Bildung von Salz und Freiwerden von Wasserstoff umsetzt. Tatsächlich reagieren z. B. die Tetraarylhydrazine, die nach Weitz und Schwechten⁴¹⁾ ebenfalls das Verhalten von Ammoniumradikalen haben, mit Säuren in dieser Weise, unter Bildung von „Hydraziniumsalz“ $[\text{Ar}_2\text{N}-\text{NAr}_2]\text{X}$; dabei wird jedoch der Wasserstoff nicht als solcher frei, sondern reduziert einen Teil des Hydrazins zum Diarylamin. In ähnlicher Weise wird der Dihydrolutidin-dicarbonsäureester durch kalte konz. HCl in ein Gemisch von salzsaurem Lutidin- und Hexahydrolutidin-dicarbonsäureester umgewandelt⁴²⁾. Man kann daher mit einiger Berechtigung annehmen, daß auch die so überaus reaktionsfähigen Pyrrole mit Säuren primär unter Addition des Säurerestes, d. h. Entstehung von (unbeständigen) „Aminiumsalsen“ reagieren, daß der dabei frei werdende Wasserstoff sich im statu nascendi an ein anderes Pyrrolmolekül unter Bildung eines radikalartigen Produkts anlagert und schließlich mehrere Moleküle dieses Zwischenprodukts etwa nach Art der Pinakonbildung sich zu einem Dimeren usw. zusammenschließen. So ist auch verständlich, daß beim Indol⁴³⁾, dessen Amin-eigenschaften etwas stärker ausgebildet sind, die „Polymerisation“ durch Mineralsäuren langsamer verläuft als beim Pyrrol und daß das N-Methylindol, dessen Basen-

⁴⁰⁾ Die Triarylamine (vgl. Weitz u. Schwechten, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2307 [1926]) sind so edel, daß sie durch (nicht oxydierend wirkende) Säuren nicht verändert werden und auch keine Jodide bilden.

⁴¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1203 (1927).

⁴²⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie II, 3, 889.

⁴³⁾ Vgl. Schmitz-Dumont, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 466 (1929).

charakter weiter gesteigert ist, von kalter konz. HCl ohne Zersetzung („Polymerisation“) gelöst wird. Das Carbazol, in dem die beiden Vinylgruppen des Pyrrols in je einen Benzolkern eingebaut sind, wird — entsprechend der schweren Hydrierbarkeit des letzteren durch nascierenden Wasserstoff — von Säuren überhaupt nicht mehr verändert.

Gelegentlich anderer Versuche, in denen flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel für organische Stoffe verwandt wurde, fanden wir, daß gerade solche ungesättigte Verbindungen, denen eine gewisse Kationradikalnatur zugeschrieben werden kann, sich in SO_2 unter Auftreten von Farbe lösen. Schon Walden⁴⁴⁾ hat die auffällige Färbung der SO_2 -Lösungen mancher organischen Stoffe beobachtet und auf die Möglichkeit hingewiesen, daß diese eventuell „zur Aufklärung von Konstitutionsfragen scheinbar indifferenten und analog gebauter Stoffe“ verwandt werden kann. Ihrer chemischen Natur entsprechend geben die Pyrrole, Indole und Carbazole in flüssigem SO_2 z. T. recht intensive Färbungen, wobei der Einfluß der Substituenten insofern wieder in charakteristischer Weise hervortritt, als Acetylgruppen und Carbäthoxygruppen eine beträchtliche Aufhellung verursachen, Methylgruppen dagegen eine Vertiefung. In zwei Fällen konnten sogar feste SO_2 -Verbindungen (die natürlich ziemlich leicht dissoziieren) isoliert werden, und zwar vom 1,2,5-Trimethylpyrrol (tiefrot) und vom N-Phenylcarbazol (gelb), je mit 1 Mol. SO_2 . Wenn wir die Färbung der SO_2 -Lösungen bzw. -Verbindungen mit den Chinhydronfärbungen in Parallele setzen, so würde das bedeuten, daß das SO_2 hier gewissermaßen die Rolle eines Anionradikals⁴⁵⁾ spielt. In stark ausgeprägtem Maße kommt diese Rolle dem Tetranitromethan zu, von dem bekannt ist, daß es mit vielen ungesättigten organischen Substanzen — und zwar sind es wieder gerade die kationradikalartigen — auffällige Färbungen gibt; mit den Pyrrolen reagiert Tetranitromethan in der Kälte unter Explosion.

⁴⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2864 (1899); dort ist auch die gelbe Farbe der Lösung des Carbazols erwähnt.

⁴⁵⁾ Tatsächlich ist flüssiges SO_2 durchaus nicht, wie die H_2SO_3 , in den meisten Fällen ein Reduktionsmittel; vielmehr oxydiert es z. B. HJ-Gas augenblicklich zu freiem Jod.

Beschreibung der Versuche

I. Chinhydrone der Pyrrole⁴⁶⁾

1,2,5-Trimethylpyrrol + Chloranil (1:1)

Eine Suspension von 0,3 g feinstgepulvertem Chloranil in 1 ccm Aceton wird mit 0,5 ccm Trimethylpyrrol versetzt und 5 Minuten unter öfterem Umrühren in Kältemischung gekühlt. Aus der tiefblauen Lösung, die sich später verfärbt, scheiden sich dunkle Kryställchen aus, die abgesaugt, scharf abgepreßt und unter Umständen sehr vorsichtig mit tiefgekühltem Äther gewaschen werden⁴⁷⁾. Braune, bronzeglänzende Stäbchen.

0,0567 g Subst. (mit Äther gewaschen): 0,0951 g AgCl. — 0,0716 g Subst. (nicht gewaschen): 0,1193 g AgCl.

$C_7H_{11}N.C_6O_2Cl_4$ Ber. Cl 39,95 Gef. Cl 41,49, 37,59

Beim Übergießen mit wenig Äther löst sich das Chinhydrone zum Teil mit blauer Farbe. Bei weiterer Zugabe von Äther verschwindet die Färbung, das Pyrrol wird gelöst und der größte Teil des schwerlöslichen Chloranils bleibt zurück; es wurde identifiziert durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzp.: 290°.

Beim Liegen an der Luft verliert die Substanz gleichfalls das Pyrrol unter Zurücklassen von Chloranil.

0,0300 g des Chinhydrone verlieren i. V. über H_2SO_4 0,0090 g; ber. Pyrrol 0,0092 g.

1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,6-Dichlor- p-benzochinon (1:1)

Darstellung wie oben angegeben. Tief violettblaue Lösung. Braune, bronzeglänzende Stäbchen.

⁴⁶⁾ Bei allen von uns beschriebenen Chinhydrone — auch denen der Indol- und der Carbazol-Reihe — überzeugten wir uns davon, daß sie in genügend verd. Lösung unter Verschwinden der Farbe in die Komponenten zerfallen.

⁴⁷⁾ Da beim Waschen der Chinhydrone sehr leicht Dissoziation in die Komponenten eintrat, wurden die Substanzen meist nur zwischen Filtrierpapier scharf vom überschüssig anhaftenden Pyrrol abgepreßt; so erklärt sich der fast stets zu niedrige Cl-Wert der Analysen. Aus demselben Grunde waren auch die Schmelzpunkte schwankend; da es sich außerdem meist um Zersetzungspunkte handelt, sind Angaben darüber oft weggelassen.

0,1870 g Subst.: 0,1834 g AgCl.

$C_7H_{11}N.C_6H_2O_2Cl_2$ Ber. Cl 24,78 Gef. Cl 24,26

Beim Liegen an der Luft färben sich die bronze glänzenden Krystalle grünschimmernd und sind dann unlöslich in Äther, löslich in Aceton mit brauner Farbe.

1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,5-Dibrom-
p-benzochinon (2:3?)

Darstellung wie oben. Violettblaue Lösung. Braune, bronze glänzende Nadelchen.

0,3920 g Subst.: 0,4223 g AgBr. — 0,2060 g Subst.: 0,2245 g AgBr.

$2C_7H_{11}N.3C_6H_2O_2Br_2$ Ber. Br 47,20 Gef. Br 45,84, 46,38

$C_7H_{11}N.C_6H_2O_2Br_2$ Ber. Br 33,64

1,2,5-Trimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphtho-
chinon-1,4 (1:1)

0,3 g Chinon werden in 1 ccm Aceton suspendiert und nach Zugabe von 0,5 ccm des Pyrrols 2—3 Stunden bei Zimmer-temperatur⁴⁸⁾ unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Rot-violette Lösung. Braunschwarze Kryställchen mit violetter Glanz.

0,2095 g Subst.: 0,1778 g AgCl.

$C_7H_{11}N.C_{10}H_4O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,10 Gef. Cl 20,99

Verliert an der Luft sehr leicht Pyrrol, auch beim Übergießen mit Äther.

2,5-Dimethylpyrrol + Chloranil (1:1)

Darstellung und Eigenschaften wie beim Trimethylpyrrol-Chloranil. Tief blaue Lösung. Braune, bronze glänzende Stäbchen.

0,2207 g Subst.: 0,3492 g AgCl.

$C_6H_9N.C_6O_2Cl_4$ Ber. Cl 41,60 Gef. Cl 39,14

2,5-Dimethylpyrrol + 2,6-Dichlor-p-benzochinon (1:1)

Darstellung und Eigenschaften wie oben. Violettblaue Lösung. Braune, bronze glänzende Stäbchen.

0,1122 g Subst.: 0,1171 g AgCl.

$C_8H_9N.C_6H_2O_2Cl_2$ Ber. Cl 26,07 Gef. Cl 25,82

⁴⁸⁾ Dieses Chinhydron ist in Lösung wesentlich beständiger als die anderen, entsprechend dem niedrigeren Oxydationspotential des Dichlornaphthochinons.

2,5-Dimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphtho-
chinon-1,4 (3:2?)

Darstellung und Eigenschaften wie beim Trimethylpyrrol-Dichlornaphthochinon. Violetrote Lösung. Schwarzbraune, würfelige Kryställchen; bei durchfallendem Licht unter dem Mikroskop granatfarben.

0,3213 g Subst.: 0,2377 g AgCl.

$3C_8H_9N \cdot 2C_{10}H_4O_2Cl_2$	Ber. Cl 19,20	Gef. Cl 18,30
$C_8H_9N \cdot C_{10}H_4O_2Cl_2$	Ber. „ 22,03	

2,4-Dimethylpyrrol + 2,3-Dichlornaphtho-
chinon-1,4 (1:1)

5 g Chinon werden in 20 ccm Petroläther (Sdp. 70—90°) suspendiert und in Kältemischung gekühlt. Die mit 10 ccm Pyrrol versetzte, rotviolette Lösung wird öfters umgerührt und 20 Minuten in der Kältemischung belassen. Zur Vermeidung einer Oxydation durch Luftsauerstoff wird in indifferenten Atmosphäre (Stickstoff) gearbeitet. Das ausgefallene Chinhydrone wird schnell abgesaugt und das überschüssige Pyrrol zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt. Sehr feine braune Nadelchen. Ausbeute: fast 6 g.

0,2133 g Subst.: 0,1759 g AgCl.

$C_8H_9N \cdot C_{10}H_4O_2Cl_2$	Ber. Cl 22,03	Gef. Cl 20,47
----------------------------------	---------------	---------------

Die Molekülverbindung verliert an der Luft das Pyrrol. Bei längerem Liegen wandelt sie sich z. T. in einen Farbstoff um, der sich in Äther mit violetter bis blauer Farbe löst.

Regenerierung des 2,4-Dimethylpyrrols und des 2,3-Dichlornaphthochinons: 5,5 g der Molekülverbindung werden mit 50 ccm Äther übergossen und in Kältemischung gekühlt. Das schwer lösliche Chinon wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 3,1 g (= 67%), fast rein. Aus dem Filtrat läßt sich das Pyrrol mit feucht-ätherischer Pikrinsäurelösung als gelbes Pikrat fällen; Ausbeute: fast 3,0 g (= 50%). Schmelzpunkt des Pikrates nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol: 90—91°.

Verhalten des 2,3,4,5-Tetramethylpyrrols⁴⁹⁾

Tetramethylpyrrol gab mit keinem Chinon feste Chinhydrone; bei tiefen Temperaturen wurden folgende (sehr unbeständige) Chinhydronefärbungen in Acetonlösung beobachtet:

⁴⁹⁾ Für die Überlassung des Tetramethylpyrrols sind wir Herrn Professor Hans Fischer, München, zu großem Dank verpflichtet.

- Mit Chloranil bei -78° blaue Färbung,
- „ p-Benzochinon -78° violette Färbung,
- „ Thymochinon bei 0° violettstichig braune Färbung (etwas beständig!),
- „ Naphthodichinon blaue, auch bei -78° sehr unbeständige Färbung.

Bei Zimmertemperatur trat in allen Fällen schnelle Zersetzung (Braunfärbung) ein.

Mit SO_2 entsteht eine unbeständige Rotfärbung.

II. Chinhydrone des Indols

Indol + Naphthodichinon (1:1)

Eine Lösung von 4 g Indol in 5 ccm Aceton wird zu einer Suspension von 1 g Naphthodichinon in 5 ccm Aceton gegeben; die Lösung färbt sich violett. Nach 5 Minuten wird abgesaugt und die entstandenen schwarzen Kryställchen sehr vorsichtig (kurz) mit gekühltem Äther gewaschen. Schmelzpunkt: undeutlich, bei $110-115^{\circ}$ beginnt Zersetzung.

Zur Analyse wird eine gewogene Menge der Molekülverbindung mit 50 ccm reinem Eisessig, dem 1 g KJ (vorher in möglichst wenig Wasser gelöst) zugefügt ist, in einer Pulverflasche von 250 ccm Inhalt 15—20 Minuten auf der Maschine geschüttelt, bis keine dunklen Teilchen der Molekülverbindung mehr zu erkennen sind. Dann wird mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und unter Zugabe von Stärke mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert (bei einiger Übung läßt sich der Umschlag von der violetten Mischfarbe nach Rot leicht erkennen).

0,1218 g Subst. verbr. 7,5 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $\text{C}_8\text{N}_7\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4$: 7,98 ccm.

Regenerierung des Indols und des Naphthodichinons aus ihrer Molekülverbindung: 0,9 g der Substanz werden so lange mit Aceton aufgeschlämmt, bis nur noch die schwer löslichen helleren Krystalle des Chinons zu erkennen sind. Dann wird vom Chinon abfiltriert. Ausbeute: 0,5 g = 90%. Das Filtrat, welches das leicht lösliche Indol enthält, wird eingedunstet und danach in Äther aufgenommen. Beim Versetzen mit feuchter ätherischer Pikrinsäurelösung fällt das rote Indol-pikrat in feinen Nadelchen aus.

Indol + Chinizarinchinon (2:1)

Darstellung wie oben. Schmutzig violette Lösung. Blauschwarze Kryställchen, die vorsichtig mit Petroläther gewaschen werden. Schmelzpunkt undeutlich, bei $105-110^{\circ}$ beginnende Zersetzung.

Da nach der Titrations-methode keine übereinstimmenden Analysenwerte erhalten werden konnten, wurde in diesem Falle der Stickstoffgehalt (nach Dumas) ermittelt.

0,2217 g Subst.: 11,5 ccm N_2 (21°; 751 mm).

$2C_8H_7N \cdot C_{14}H_6O_4$ Ber. N 5,93 Gef. N 5,90

Regenerierung des Indols und des Chinizarinchinons aus ihrer Molekularverbindung: 1 g der Molekülverbindung wird in 10 ccm Aceton suspendiert. Nach Zugabe von 10 ccm Petroläther wird das schwer lösliche Chinon abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute: 0,4 g = 80%. Das Filtrat wird eingedunstet und das zurückbleibende Indol (0,4 g, verunreinigt) durch Umkrystallisieren gereinigt. Identifiziert als Pikrat.

Das α -Methylindol und das β -Methylindol gaben keine festen Chinhydrone, sondern nur Chinhydronfärbungen in Lösung.

III. Chinhydrone des Carbazols

Carbazol + Naphthodichinon (2:1)

Schüttelt man eine Suspension von Carbazol und Naphthodichinon in wenig Benzol oder einem sonstigen Lösungsmittel, so erscheinen nach 1—2 Minuten dichte Büschel äußerst feiner, fadenförmiger Nadeln von intensiv grüner Farbe; in dem Maße wie die grünen Nadeln erscheinen, verschwinden die Krystalle des Carbazols und des Chinons. Zur Darstellung des Chinhydrons vereinigt man die Lösungen von 3,4 g Carbazol und 1,9 g Naphthodichinon in möglichst wenig Nitrobenzol von 50—60° und filtriert heiß. Aus der dunklen, undurchsichtigen Lösung scheiden sich bei langsamem Erkalten prachtvoll dunkelgrüne, lange, verfilzte Nadeln der Molekülverbindung aus, die nach dem Absaugen zur Entfernung des anhaftenden Nitrobenzols mit wenig, in Kältemischung gekühltem, absolutem Äther gewaschen werden. Ausbeute: 3 g. Bei unvorsichtigem Arbeiten, vor allem bei zu langem Waschen, zerfällt ein Teil des grünen Chinhydrons wieder in seine Komponenten, so daß die schwach gelben Krystalle des Naphthodichinons ausgelesen werden können. Schmelzpunkt undeutlich, bei 150—155° beginnt Zersetzung.

0,1485 g Subst. (mit JK in Eisessig, wie oben) verbr. 5,7 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $2C_{12}H_9N \cdot C_{10}H_4O_4$: 5,68 ccm.

Regenerierung des Carbazols und des Naphthodichinons aus dem Chinhydrone: 3,0 g Substanz wurden mit 20 ccm Äthanol angeschlämmt, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und SO_2 eingeleitet. Das durch Reduktion des Naphthodichinons entstandene

Naphthazarin wurde unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst und vom Carbazol abfiltriert. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol den Schmp. 238° und gab wiederum mit Naphthodichinon das grüne Chinhydron. Ausbeute: 0,9 g = 60%.

Zur Regenerierung der Chinonkomponente wird das Chinhydron auf dem Filter mit Aceton übergossen, bis das Carbazol gelöst ist und das schwerer lösliche Chinon z. T. zurückbleibt. Ausbeute etwa 0,3 g = 30%.

Carbazol + Chinizarinchinon (1:1)

1,7 g Carbazol werden in möglichst wenig heißem Aceton gelöst, desgl. 2,4 g Chinizarinchinon. Nach dem Zusammengeben der beiden Lösungen filtriert man heiß und läßt erkalten. Aus der braunen Lösung scheidet sich das grüne Chinhydron in Form von Büscheln sehr feiner Nadelchen ab, die vorsichtig mit Äther gewaschen werden. Ausbeute: 1,2 g. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen weitere 0,7—0,9 g gewinnen. Schmelzpunkt undeutlich, bei 150—155° beginnt Zersetzung.

0,1260 g Subst. (mit JK wie oben) verbr. 6,3 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $C_{12}H_9N \cdot C_{14}H_9O_4$: 6,22 ccm.

Regenerierung des Carbazols und des Chinizarinchinons aus dem Chinhydron: Isolierung des Carbazols wie oben angegeben. Zur Wiedergewinnung des Chinons wird in Aceton gelöst und das Chinizarinchinon mit Petroläther ausgefällt.

N-Methyl-carbazol + Naphthodichinon (1:1)

1,0 g Chinon wird in 20 ccm Benzol suspendiert und die gesättigte Lösung von 2 g Methylcarbazol in Benzol dazu gegeben. Nach 2stündigem Stehen saugt man die entstandenen schwarzen Krystalle ab; zur Reinigung kann man aus methylcarbazol-haltigem Benzol vorsichtig bei höchstens 65—70° umkrystallisieren und vorsichtig mit gekühltem Äther waschen. Feine Kryställchen mit blauschwarzem Oberflächenglanz. Ausbeute: 0,4 g. Schmp. 150—160° unter Zersetzung.

0,1064 g Subst. (mit JK wie oben) verbr. 5,8 ccm 0,1 n-Thiosulfat; ber. für $C_{13}H_{11}N \cdot C_{10}H_4O_4$: 5,76 ccm.

N-Methyl-carbazol + Chinizarinchinon (1:1)

Zu 1 g Chinon, in 15 ccm Aceton suspendiert, gibt man die gesättigte Lösung von 2 g Methylcarbazol in Aceton, erwärmt bis zum beginnenden Sieden und filtriert heiß. Aus der erkalteten braunen Lösung scheiden sich schwarze Kryställchen ab, die mit wenig gekühltem Äther vorsichtig gewaschen werden. Ausbeute: 0,4—0,5 g. Schmp. 145—155° unter Zersetzung.

0,1464 g Subst. (mit JK wie oben) verbr. 6,7 ccm 0,1 n-Thiosulfat;
ber. für $C_{13}H_{11}N \cdot C_{14}H_6O_4$: 6,98 ccm.

N-Äthyl-carbazol + Chinizarinchinon (1:1)

1 g Chinon wird in der eben genügenden Menge siedenden Acetons gelöst und durch schnelles Abkühlen in feine Verteilung gebracht. Nach Zugabe von 3 g (festem) Äthylcarbazol färbt sich die Lösung braunviolett, später braun. Man läßt an der Luft eindunsten, bis schwarze Kryställchen erscheinen, erhitzt dann bis zum beginnenden Sieden und filtriert heiß. Aus der undurchsichtig dunklen Lösung scheiden sich beim Erkalten glänzende blauschwarze Stäbchen ab, die vorsichtig mit wenig Petroläther gewaschen werden. Ausbeute: 0,4—0,5 g. Schmelzpunkt 145—150° unter Zersetzung.

0,1184 g Subst. (mit JK wie oben) verbr. 5,7 ccm 0,1 n-Thiosulfat;
ber. für $C_{14}H_{13}N \cdot C_{11}H_6O_4$: 5,46 ccm.

Aus N-Äthyl-carbazol und Naphthodichinon konnte keine Molekülverbindung isoliert werden. Die Farbe der Chinhydrinlösung ist blau.

N-Phenylcarbazol und Naphthodichinon geben aus Acetonlösung blauschwarze Krystalle des Chinhydrins, das bei 160 bis 170° unter Zersetzung schmilzt und in Lösung leicht dissoziiert.

N-Phenylcarbazol und Chinizarinchinon geben aus heißer Acetonlösung dunkel stahlblaue Krystalle des Chinhydrins; Schmp. 175—185° unter Zersetzung; dissoziiert leicht.

IV. α -Acetylpyrrol + Silberperchlorat (1:1)

0,5 g α -Acetylpyrrol, in 3 ccm absolutem Äther, werden zu einer gesättigten Lösung von 1 g Silberperchlorat in Äther gegeben. Aus der zunächst milchig getrübbten Lösung setzen sich nach einiger Zeit farblose Öltröpfchen ab, die beim Reiben mit dem Glasstab krystallin werden. Beim Einengen der Lösung (i. V. bei Zimmertemperatur) auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens scheidet sich weitere krystallisierte Substanz aus. Ausbeute 1,2 g. Das Abfiltrieren und Waschen (mit Äther) muß sehr schnell geschehen, da die Molekülverbindung sehr hygroskopisch ist. Beim Erhitzen tritt Verpuffung ein.

0,3168 g Subst. (über H_2SO_4 i. V. getr.): 0,1429 g AgCl.

$C_6H_7ON \cdot AgClO_4$ Ber. Ag 34,10 Gef. Ag 33,96

Lösungsfarben der Chinhydrone von Pyrrolen (in Aceton) sowie von Indolen und Carbazolen (in Eisessig)

	p-Benzochinon	2,6-Dichlor-p-benzochinon	Chloranil	2,5-Dibrom-p-benzochinon	α -Naphthochinon	2,8-Dichlor- α -naphthochinon
Pyrrol	gelbrot (rotbraun) ⁵⁶⁾	braunrot (violettblau)	rotbraun (braunschwarz)	rotbraun (violett)	gelb (")	gelbrot (braun)
2,4-Dimethylpyrrol .	rotbraun (dunkelbraun)	blauviolett (blau)	tiefblau (dunkelbraun)	blauviolett (dunkelbraun)	braunrot (violett)	violettrot ⁵⁶⁾ (schmutz.-viol.)
2,5-Dimethylpyrrol .	blauviolett (braunrot)	blau ^{*)} (braun)	blau ^{*)} (braun)	blau (braun)	rotbraun (braun)	violett ^{*)} (")
1,2,5-Trimethylpyrrol	braunrot-viol. (braun)	blau ^{*)} (braun)	blau ^{*)} (braun)	blau ^{*)} (braun)	braunrot (rotbraun)	violett ^{*)} (")
α -Acetylpyrrol . . .	schwach gelb	braungelb	braungelb	gelb	schwach gelb	schwach gelb
Trimethylacetylpyrrol	hellbraun	schmutz.-viol.	schw. grünblau	schmutz.-grau	schw.-br.-gelb	schw. viol.-rot
N-Phenylpyrrol . . .	gelb	braungelb	braungelb	gelb	gelb	schw. br.-gelb
Indol	braunrot	blutrot	braunviolett	braunviolett	gelbrot	braunrot
α -Methyl-Indol . . .	"	braunviolett	violett	"	"	"
β -Methyl-Indol . . .	"	braun	"	"	braunrot	gelbrot
Carbazol	gelbrot	rotbraun	"	braunrot	gelbrot	braunrot
N-Methylcarbazol . .	"	braunviolett	"	braunviolett	braunrot	"
N-Äthylcarbazol . . .	"	rotbraun	"	"	gelbrot	"

^{*)} Diese Chinhydrone wurden auch in festem Zustand hergestellt.

⁵⁶⁾ In Klammern: Färbung nach 2—3 Stunden, meist Farbstoffbildung.

Die Molekülverbindung des Acetylpyrrols mit AgClO_4 ist einwandfrei verschieden von dem Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_6\text{ONAg}$ des α -Acetylpyrrols nach Oddo⁵¹⁾, das aus heißer H_2O -Lösung des Pyrrols mit konz. AgNO_3 -Lösung ausfällt und 49,96% Ag enthält.

In der AgClO_4 -Verbindung wurde nach Ausscheiden des Ag mit NaCl und Ausäthern des Acetylpyrrols das ClO_4 -Ion durch Zusatz von K-Acetat (+ Alkohol) zur eingeeengten Lösung abgeschieden; 0,90 g Subst. gaben 0,30 g KClO_4 (ber. 0,39 g).

V. Verbindungen mit Schwefeldioxyd

1,2,5-Trimethylpyrrol + Schwefeldioxyd (1:1)

Leitet man trockenes SO_2 -Gas bei Zimmertemperatur über das Pyrrol, so entsteht unter Erwärmung eine intensiv braunrote Flüssigkeit; beim Abkühlen mit fließendem Wasser erstarrt das Ganze zu schönen Spießen von tieferer Farbe. Ausbeute quantitativ. Schmp. $30,5^\circ$ (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge des frisch destillierten Pyrrols in einem kleinen Röhrchen mit SO_2 behandelt bis zur Gewichtskonstanz 0,1339 g Pyrrol nahmen 0,0796 g SO_2 auf; ber. für 1 Pyrrol + 1 SO_2 : 0,0783 g SO_2 .

0,2089 der Mol.-Verb.: 0,2752 g BaSO_4 (nach Carius).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{SO}_2$ Ber. S 18,48 Gef. 18,09

Beim Überleiten eines indifferenten Gases gibt die feste Mol.-Verbindung leicht wieder einen Teil der SO_2 ab, wobei die zurückbleibende, immer noch intensiv rotbraune Substanz wieder flüssig wird. Durch anschließende Destillation i. V. läßt sich das reine Trimethylpyrrol zurückerkhalten.

N-Phenylcarbazol + Schwefeldioxyd (1:1)

0,5 g des Carbazols werden in 2 ccm absoluten Äthers gelöst und SO_2 bis zur Sättigung eingeleitet. Es fallen gelbe Krystalle aus, die schnell abgesaugt werden. Waschen mit kaltem Äther, der mit SO_2 gesättigt ist. Ausbeute: 0,2—0,3 g. Verliert an der Luft leicht SO_2 unter Zurücklassen des Carbazols.

0,5301 g Subst. verloren i. V. (über KOH) 0,1034 g; ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}\cdot\text{SO}_2$: 0,1104 g SO_2 .

⁵¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 1012 (1911).