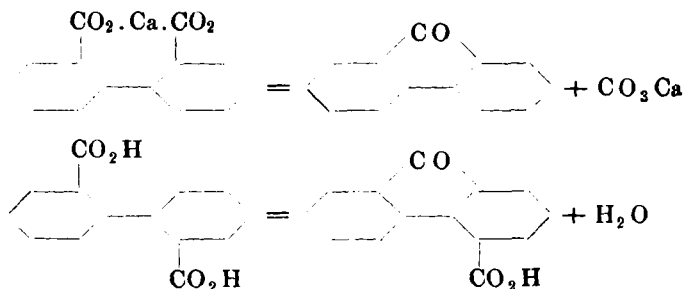


Hiernach würde man also für die Diorthodiphenylderivate, welche in jedem Kern einen Wasserstoff ersetzt enthalten, und speciell für die Diphensäure die eine oder die andere der obigen Formeln benutzen dürfen und könnte man die Bildung des Diphenylketons und deren Carbonsäure folgendermaassen veranschaulichen:



Die Folgerung, dass bei den Diorthoderivaten des Diphenyls keine Isomerie auftritt, wenn in jedem Kern ein Wasserstoff ersetzt ist, wäre auch auf die Dimetaderivate auszudehnen.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. März.)

In einer vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten XVIII, 3319 ist von uns kurz erwähnt worden, dass Aldehyde und Ketone, namentlich auch Aceton mit dem Pyrrol in Reaction gebracht werden können. Ausführlicher haben wir in diesen Berichten XIX, 2189 die Condensation zwischen dem Paraldehyd und dem Pyrrol behandelt. Gleichzeitig mit der letzten Veröffentlichung wurde von Adolf Baeyer (diese Berichte XIX, 2184) ein schön krystallisirendes Condensationsproduct von Pyrrol mit Aceton beschrieben. Mit grosser Bereit-

willigkeit hat uns Hr. Prof. v. Baeyer auf unsere Bitte das weitere Studium dieses interessanten Körpers überlassen und wollen wir die Gelegenheit benutzen, ihm hierfür auch an dieser Stelle unsern aufrichtigen Dank auszusprechen.

In den folgenden Zeilen sollen nur diejenigen Producte beschrieben werden, die man aus Pyrrol und Aceton nach dem früher angegebenen Verfahren mittels Chlorzink erhält; wir hoffen jedoch schon in kurzer Frist über den Zusammenhang, in welchem diese mit dem von Baeyer beschriebenen krystallisirten Körper stehen, Weiteres berichten zu können.

Werden gleiche Gewichtsmengen Pyrrol und Aceton mit gekörntem Chlorzink versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit bald bis zum Sieden. Man kocht noch einige Zeit am Rückflusskühler, giesst dann vom Chlorzink in eine tubulirte Retorte ab und fractionirt. Nachdem Aceton und Pyrrol übergegangen ist, steigt das Thermometer allmählich bis über 200°. Nach öfter wiederholtem Fractioniren des über 140° Uebergehenden hat sich die Hauptmenge in der Fraction 170--180° angesammelt, ein geringerer Theil in einer zwischen 200—210° siedenden Fraction.

Aus 100 g Pyrrol werden ca. 40 g unverändert zurückgewonnen, von der Fraction 170—180° erhielten wir ca. 12 g, von der letzten nur ca. 3—4 g.

Wir haben zunächst unsere Untersuchung auf das bei 170—180° siedende Oel beschränkt.

Dasselbe zeigt alle Eigenschaften eines höhern Pyrrols. Wir haben es zur weitem Reinigung in eine Kaliumverbindung, die sowohl mit Aetzkali als auch mit metallischem Kalium erhalten werden kann, übergeführt. Am schönsten erhält man dieselbe, wenn man das Oel in der ungefähr 10 fachen Menge trocknen Toluols auflöst und mit metallischem Kalium am Rückflusskühler kocht. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich rein weisse, derbe Krystalle ab; sobald dieselben sich nicht mehr vermehren und die Wasserstoffentwicklung aufhört, lässt man erkalten, filtrirt und wäscht mit trockenem Aether nach. Durch Uebergiessen mit Wasser wird die vollkommen weisse Kaliumverbindung wieder zerlegt, das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und nach dem Absieden des Aethers destillirt. Das Oel siedet nunmehr constant zwischen 173—175°. Frisch destillirt ist es vollkommen farblos, der Luft und dem Licht ausgesetzt bräunt es sich bald. Es besitzt den eigenthümlichen, etwas beissenden Geruch der höhern Pyrrole, zeigt die Fichtenspahnreaction und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen käsigen Niederschlag.

Aus den Analysen folgt die Zusammensetzung: $C_7H_{11}N$.

	Theorie	Gefunden		
C	77.06	77.53	—	pCt.
H	10.09	10.09	—	»
N	12.84	—	12.40	»

Nach den bei der Condensation des Pyrrols mit dem Paraldehyd gemachten Erfahrungen glauben wir das Oel als ein c-Isopropylpyrrol auffassen zu dürfen und wollen wir es vorläufig mit diesem Namen belegen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf c-Isopropylpyrrol.

Die Reaction wird in derselben Weise wie für das c-Aethylpyrrol (diese Berichte XIX, 2192) ausgeführt und verläuft ganz analog den früheren Beschreibungen.

Die mit Wasserdämpfen übergetriebene n-Acetylverbindung $C_4H_3(C_3H_7)N(C_2H_3O)$ zeigt wie alle bisher beschriebenen derartigen Verbindungen keinen konstanten Siedepunkt; nach vielfachem Fractioniren ging sie bei 222–232° über. Selbst frisch destillirt ist es ein gelblich gefärbtes Oel, das sich an der Luft schnell dunkler färbt, es besitzt den charakteristischen Geruch der n-Acetylpyrrole und wird durch Kochen mit Kali in c-Isopropylpyrrol zurückverwandelt.

Um die c-Acetylverbindung aus dem harzigen Rückstand zu gewinnen, muss man denselben unter Zusatz von Thierkohle sehr häufig und mit grossen Mengen Wasser auskochen. Die ersten Filtrate, etwas gelblich gefärbt, trüben sich allerdings beim Erkalten, ohne jedoch Krystalle abzuscheiden, die spätern sind vollkommen farblos und setzen nach längerem Stehen glänzende Krystallblättchen ab. Man filtrirt diese ab, vereinigt dann die ganzen Flüssigkeiten und zieht mehrere Male mit Aether aus. Die Aetherrückstände erstarren schon nach kurzem Stehen zu einer schönen, blättrigen Krystallmasse, die entweder durch Destillation oder durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt wird. Aus letzterm erhält man sie in weissen glänzenden Krystallblättchen, die bei 64° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 251°. Die Analyse und das Verhalten kennzeichnen dieselbe als c-Acetyl-c-isopropylpyrrol, $C_4H_2(C_3H_7)(C_2H_3O)NH$.

	Berechnet	Gefunden		
C	71.52	71.49	71.59	— pCt.
H	8.61	8.62	8.73	— »
N	9.27	—	—	9.41 »

Durch Kochen mit Alkali wird die Verbindung nicht verändert. Aus der Lösung in sehr verdünntem Alkohol fällt durch Silbernitrat nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak die Silberverbindung als weisse, krystallinische Masse. $C_4H_2(C_3H_7)(C_2H_3O)NAg$ enthält 41.86 pCt. Ag, gefunden wurde 41.97 pCt.

Aus der höchsten Fraction der n-Acetylverbindung, in welcher noch gewisse Mengen der isomeren Verbindung enthalten waren, schieden sich nach längerem Stehen wenige Krystalle des c-Acetyl-c-Isopropylpyrrols aus, von denen einer, der sich unverletzt herausnehmen liess, von Hrn. Dr. Fock folgendermaassen krystallographisch bestimmt wurde:

System: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.7304 : 1 : 0.5009.$$

$$\beta = 85^{\circ} 4'.$$

Beobachtete Formen: $c = (001)$, $m = (110)$, $p = (111)$,
 $t = (221)$ und $s = (101)$.

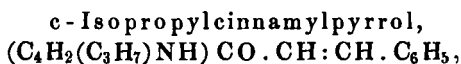
Der einzige zur Untersuchung vorgelegte Krystall war dünn tafelförmig nach der Basis; die an demselben vorhandenen Randflächen spiegelten mit Ausnahme des Hemidomas $s(101)$ verhältnissmässig gut.

	Beobachtet	Berechnet
$c : m = 001 : 110 =$	$87^{\circ} 34'$	—
$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 =$	$120^{\circ} 47'$	—
$c : p = 001 : 111 =$	$29^{\circ} 18'$	—
$c : t = 001 : 221 =$	$48^{\circ} 3'$	$48^{\circ} 5'$
$p : p = 111 : \bar{1}\bar{1}1 =$	$50^{\circ} 25'$	$50^{\circ} 24'$
$t : t = 221 : 2\bar{2}\bar{1} =$	ca. $80\frac{1}{2}^{\circ}$	$80^{\circ} 42'$
$p : m = 111 : \bar{1}\bar{1}0 =$	ca. 78°	$77^{\circ} 37'$
$t : m = 221 : \bar{1}\bar{1}0 =$	ca. 69°	$69^{\circ} 16'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe im spitzen Winkel β scheinbar ca. 12° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.



wird erhalten, wenn man c-Isopropyl-c-Acetylpyrrol mit der gleichen Menge Benzaldehyd in verdünntem Alkali ca. $\frac{1}{4}$ -Stunde kocht. Das erstarrte Reactionsproduct wird, aus Alkohol umkrystallisirt, in schön ausgebildeten, glänzenden, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 142 bis 143° erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C	80.33	80.72 — pCt.
H	7.11	7.42 — „
N	5.86	— 6.19 „

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim langsamen Verdunsten kleine stark glänzende Krystalle aus, die Hr. Dr. Fock mit gewohnter Bereitwilligkeit der krystallographischen Untersuchung

unterwarf. Er fasst seine Bestimmungen, für welche wir ihm auch an dieser Stelle unseren freundlichsten Dank aussprechen, wie folgt zusammen:

System: rhombisch.

$$a : b : c = 0.7002 : 1 : 0.3833.$$

Beobachtete Formen: $a = (100)$, $b = (010)$, $m = (110)$ und $p = (111)$.

Es lagen 2 Präparate zur Untersuchung vor, beide von gleicher gelblicher Färbung. Die Krystalle des ersten Präparates waren tafelförmig nach dem Makropinakoid a . An dem zweiten Präparat wurden die Pinakoide und das Prisma nicht beobachtet, sondern nur die Pyramide und zwar waren die Flächen derselben so gekrümmt, dass nur eine ganz angenäherte Bestimmung möglich war. An der Identität der beiden Präparate ist aber in Hinsicht auf die gleiche Spaltbarkeit nicht zu zweifeln.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : 110$	$= 70^{\circ} \text{ —}'$	—
$p : m = 111 : 110$	$= 56^{\circ} 15'$	—
$p : a = 111 : 100$	$= 62^{\circ} 43'$	$62^{\circ} 55'$
$p : b = 111 : 010$	$= 71^{\circ} 30'$	$71^{\circ} 25'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoid a und nach dem Brachypinakoid b .

Durch die beiden Pinakoide gesehen sind keine Axen im Gesichtsfeld eines Polarisationsinstrumentes zu erkennen.

Unsere Bemühungen, aus dem c -Acetyl- c -Isopropylpyrrol durch Oxydation mit Chamäleonlösung die entsprechende Glyoxylsäure, die aus dem c -Acetylpyrrol mit grosser Leichtigkeit erhalten wird (siehe diese Berichte XVI, 2350) zu gewinnen, haben zu keinem greifbaren Resultat geführt. Mag man zur Oxydation eine grössere oder geringere oder auch die berechnete Menge Permanganat zur Verwendung bringen, stets bleibt ein grosser Theil der Acetylverbindung unverändert. Verfährt man genau in derselben Weise, wie von Ciamician und Dennstedt für die Oxydation des c -Acetylpyrrols angegeben ist, so erhält man aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch häufiges Ausziehen mit Aether eine ölige, mit Krystallen durchsetzte Masse, die mindestens zwei verschiedene Säuren enthält. Die eine, wahrscheinlich die gesuchte Glyoxylsäure, findet sich nur in geringer Menge vor; sie krystallisirt aus Aether in glänzenden farblosen Krystallen, die bei 94° schmelzen. Im Exsiccator über Schwefelsäure werden die Krystalle blind und zeigen dann den Schmelzpunkt $103 - 104^{\circ}$. Die Säure bildet ein sehr leicht lösliches Barytsalz. Eine zweite, wahrscheinlich durch gleichzeitige Oxydation der Isopropylgruppe entstandene Dicarboxypyrrolsäure oder Dicarboxypyrrolyglyoxylsäure, ist ausserordentlich unbeständig, so dass an eine

Reinigung der freien Säure gar nicht zu denken ist. Sie bildet dagegen ein aus Wasser umkrystallisirbares Baryumsalz; man erhält es in warzenförmigen, röthlich gefärbten Krystalldrusen. Durch Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Barytsalzlösung wird ein anfangs gelblich weisses, käsiges Silbersalz gefällt, das sich am Licht sehr schnell verändert und nach dem Trocknen ein vollkommen schwarzes Pulver bildet.

Von weiteren Versuchen haben wir wegen der schlechten Ausbeute und dem schwer zu beschaffenden Ausgangsmaterial Abstand genommen.

Oxydation des c-Isopropylpyrrols durch schmelzendes Kali.

Wird die schon beschriebene, schön krystallisirende Kaliumverbindung des c-Isopropylpyrrols allmählich in schmelzendes Kali bei möglichst niedriger Temperatur eingetragen, so schmilzt sie zunächst und löst sich dann unter Gelbfärbung in derselben auf. Es ist vortheilhaft, eine nicht zu geringe Menge Kali anzuwenden, circa 100 g für 15 g der Kaliumverbindung. Sobald die Masse ruhig fliesst und beim Auflösen einer Probe in Wasser keine Oelabscheidung mehr stattfindet, lässt man erkalten, löst in Wasser auf, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt 6—8 mal mit Aether aus. Beim Absieden des Aethers bleiben gelb bis braun gefärbte Krystallkrusten, die sich an der Luft sehr bald dunkler und endlich vollkommen schwarz färben. Löst man sie von Neuem in Aether auf, schüttelt mit Thierkohle und lässt das Lösungsmittel langsam verdunsten, so scheiden sich am Rande bald schöne Krystalle ab, die aber schon vollkommen schwarz gefärbt sind, noch ehe der Aether vollständig verdunstet ist. Um die neue Säure rein zu erhalten, thut man am besten, die ätherische Lösung schnell einzudampfen, von Neuem in Aether zu lösen, mit Thierkohle zu schütteln und das Filtrat wiederum einzudampfen und diese Procedur einige Male zu wiederholen. Man erhält schliesslich fast weiss gefärbte Krystallkrusten, die unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 166° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, die wässrige Lösung wird mit Bleiacetat gefällt. Das Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und aus seiner Lösung fällt mit Silbernitrat das Silbersalz als weisser, flockiger Niederschlag, der sich am Lichte bald schwärzt.

Eine Silberbestimmung in diesem Salz ergab 49.47 pCt. Ag, das Silbersalz einer Monocarbopyrrolsäure verlangt 49.54 pCt. Ag.

Aus dem Silbersalz erhält man durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° den Methyläther. Derselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, etwas schwerer in Petroleumäther. Aus letzterem haben wir ihn zuerst umkrystallisirt und dann durch Sublimation gereinigt. Er

krystallisirt in langen, dünnen, seidenglänzenden, vollkommen farblosen Nadeln oder Blättchen, die bei 129° schmelzen.

Die Säure ist demnach jedenfalls nicht identisch mit der von Schwanert aus dem schleimsauren Ammoniak erhaltenen Carboxypyrrolsäure, welche nach den Untersuchungen Ciamician's und Silber's sehr wahrscheinlich die Carboxylgruppe in der α -Stellung hat. Auf der anderen Seite stimmen aber auch die Eigenschaften nicht vollkommen mit der von Ciamician (diese Berichte XIII, 2235 und XIV, 1054) für die β -Carboxypyrrolsäure angegebenen überein, sodass wir es für nöthig halten, die Säure in grösserer Menge darzustellen und einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Einwirkung der Salzsäure auf c-Isopropylpyrrol.

Wird auf einem Uhrglase eine kleine Menge des Oeles mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so löst sich dasselbe unter Braunfärbung auf, nach dem Erkalten scheiden sich an den Rändern Krystalle ab. Macht man alkalisch und erwärmt, so ist ein Geruch nach Pyridinbasen nur sehr schwach wahrzunehmen. Wir erhitzen in derselben Weise, wie früher angegeben, 6 g des Oeles mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 150° , konnten aber bei der weiteren Verarbeitung nur eine ganz geringe Spur eines nach Pyridin riechenden Oeles erhalten. Da bei dem Zusammenbringen des c-Isopropylpyrrols mit der concentrirten Salzsäure starke Erwärmung eingetreten war, so hielten wir es nicht für ausgeschlossen, dass dieses höhere Pyrrol schon einen basischen Charakter besitzt und dass auch die auf dem Uhrglase beobachteten Krystalle nichts anderes als das salzsaure Salz desselben sind.

Um diese Frage zu entscheiden, lösten wir 10 g Isopropylpyrrol in der circa 50fachen Menge trockenen Aethers und leiteten trockenes Salzsäuregas ein. Die Flüssigkeit trübt sich anfangs, wird dann wieder hell und lässt man sie, nachdem sie mit Salzsäuregas gesättigt ist, einige Zeit ruhig stehen, so scheiden sich prachtvolle grosse Krystallblätter aus, die, wenn sie bald abfiltrirt werden, fast farblos, nur mit einem Stich ins Röthliche erhalten werden. Diese Krystalle sind jedoch nicht das salzsaure Salz des c-Isopropylpyrrols, sondern dasjenige einer neuen Base. Wird nämlich die Krystallmasse in Wasser gelöst, die Lösung mit Alkali übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt, so geht das beim Alkalischemachen abgeschiedene Oel nur sehr schwer über, das Destillat bläut nur schwach rothes Lackmuspapier, Ammoniakgeruch wird nicht wahrgenommen. Das trübe Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel destillirt. Der Siedepunkt desselben liegt um mehr denn 100° höher als derjenige des c-Isopropylpyrrols, nämlich bei 280 — 290° , das gelb gefärbte Destillat erstarrte nach längerem

Stehen zu einer schönen blättrigen Krystallmasse. Wird das Oel mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht, so erstarrt es sofort wieder zu dem oben beschriebenen salzsauren Salz. Obgleich dasselbe in Wasser ziemlich schwer löslich ist, lässt es sich doch nicht daraus umkrystallisiren, da die Lösung sowohl beim Erwärmen, als auch beim längeren Stehen dunkel gefärbt wird. Wird die kalte, wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt, so fällt sofort ein voluminöses, hellgelbes Platindoppelsalz, dass sich aber nach einigem Stehen dunkel färbt. Filtrirt man es möglichst schnell ab, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, so nimmt es beim Trocknen im Exsiccator eine tiefrothe Farbe an. Wir wollen uns deshalb vorläufig enthalten, aus den gewonnenen analytischen Daten des salzsauren und des Platindoppelsalzes weitere Schlüsse zu ziehen, hoffen aber bald auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können.

Dieses Verhalten des *c*-Isopropylpyrrols erinnerte uns alsbald an dasjenige des 1, 4-Dimethylpyrrols aus dem Thieröl, wie wir es diese Berichte XIX, 2198 beschrieben haben. Wir haben deshalb in gleicher Weise, wie oben angegeben, auch das Dimethylpyrrol in trockenem Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Auch hier schied sich nach längerem Stehen eine dunkel gefärbte krystallinische Masse ab, die wahrscheinlich das Salz einer neuen Base ist. Eine Reinigung gelang hier noch weniger, als bei der erst beschriebenen Base, das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz verändern sich ausserordentlich schnell. Die freie Base ist ein dickes Oel, das mit Wasserdämpfen kaum übergeht und sich bei der Destillation zersetzt. Aehnlich verhalten sich die beiden Methylpyrrole aus dem Thieröl. Wir haben endlich das Pyrrol selbst derselben Behandlung unterworfen. Aus der mit Salzsäure gesättigten ätherischen Lösung scheidet sich nach längerem Stehen eine dunkelgelbe krystallinische Masse ab, in der aber deutlich gut ausgebildete Krystalle zu bemerken sind. Auch hier hat man es mit einem salzsauren Salz zu thun, das sich in Wasser mit hellgrüner Farbe löst, und aus dieser sehr verdünnten Lösung wird die freie Base durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem Ammoniak als weisser, flockiger Niederschlag gefällt.

Wenn gleich auch hier bis jetzt alle Bemühungen, die freie Base, das salzsaure oder Platindoppelsalz in analysenreinem Zustande zu gewinnen, gescheitert sind, so scheinen uns dieselben doch von genügendem Interesse zu sein, die besprochenen Versuche fortzusetzen und geben wir die Hoffnung nicht auf, aus der freien Base krystallisirte Verbindungen zu erhalten, die uns über ihre Zusammensetzung Aufschluss geben werden.