

Schliesslich sei von mir nochmals betont und darauf hingewiesen, dass sich bei der Darstellung von Acetonchloroform mindestens drei auf diesen Körper zurückführbare organische Säuren bilden, die mit Sicherheit erkannt worden sind: Acetonsäure, Acetonaloxyisobuttersäure, Acetonoxybuttersäure, und dass sich die Wege zu ihrer directen Darstellung nach dieser Kenntniss von selbst ergeben:

1. Zur Gewinnung der Oxyisobuttersäure behandelt man das feste <sup>1)</sup> Acetonchloroform ohne Acetonzusatz mit Wasser oder wässrigen Lösungen der Alkalihydrate.

2. Zur Darstellung der Acetonaloxyisobuttersäure condensirt man 2 Moleküle Acetonchloroform mit 1 Molekül Aceton oder, was bequemer ist, 2 Moleküle Chloroform und 3 Molekülen Aceton mit Hülfe von 8 Molekülen Kaliumhydroxyd, sodass man sofort zu dem Salze der Säure gelangt.

3. Die Acetonoxyisobuttersäure, deren Formel mit Hülfe von 2 Molekülen Aceton und 1 Molekül Chloroform oder aus 1 Molekül Acetonchloroform und 1 Molekül Aceton aufgebaut ist, wird nur erzeugt werden können, wenn man die Condensation in Gegenwart eines gehörigen Acetonüberschusses ausführt. Meine Versuche über diesen Gegenstand sind noch nicht vollendet; ich werde darauf zurückkommen, sobald ich über die Resultate berichte, die ich über die Condensationsversuche des Acetonchloroforms mit andern Ketonen erhalten habe.

Freiburg i. B., den 3. August 1887.

# 517. **M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.**

Zweite Mittheilung.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>2)</sup> über obigen Gegenstand haben wir die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol bei Gegenwart von Chlorzink beschrieben; gleichzeitig erwähnten wir, dass Hr. Professor v. Baeyer uns mit grosser Bereitwilligkeit das weitere Studium des schön krystallisirenden Körpers, den er durch Condensation von

<sup>1)</sup> Nach Untersuchungen, die ich mit Hrn. Genieser ausgeführt habe, hat sich ergeben, dass das flüssige und feste Acetonchloroform nicht identisch sind und dass nur die feste Verbindung der bislang gegebenen Formel  $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CCl}_3)$  entspricht, dass aber dem flüssigen Körper die Formel  $\text{ClO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$  zukommt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 850.

Pyrrol und Aceton mit Hülfe von Salzsäure erhielt, freundlichst überlassen hat<sup>1)</sup>). In Folgendem sollen die Resultate, die wir hierbei gewonnen haben, zusammengestellt werden.

Nach der Vorschrift von Baeyer wird, um den krystallisirenden Körper zu erhalten, »ein Theil Pyrrol in zehn Theilen reinem, aus »der Bisulfitverbindung dargestellten Aceton gelöst und ein Tropfen »Salzsäure hinzugefügt, die Flüssigkeit färbt sich roth, erwärmt sich »und kommt nach einigen Minuten zum Sieden. In diesem Augenblicke »kühlt man rasch ab und lässt unter Luftabschluss einige Zeit stehen, »wobei sich eine reichliche Menge sehr gut ausgebildeter farbloser »Krystalle ausscheidet«. Obwohl die Ausbeute an dem neuen Körper nach diesem Verfahren eine ganz befriedigende ist, haben wir uns doch bemüht, dasselbe wegen des hohen Preises des aus der Bisulfitverbindung dargestellten Acetons so abzuändern, dass auch das rohe oder wenigstens das von Kahlbaum zu beziehende reinere Aceton vom Siedepunkt 56—58° Verwendung finden kann. Die Verunreinigungen, die in den letzteren beiden noch enthalten sind, geben nämlich zu der Bildung so grosser Mengen harziger Substanzen Veranlassung, dass der krystallisirte Körper sich nicht mehr abzuscheiden vermag. Offenbar dient bei der Baeyer'schen Darstellung der grosse Ueberschuss des Acetons als Verdünnungsmittel und der Gedanke lag daher nahe, als solches irgend eine andere indifferente Flüssigkeit anzuwenden. 96 pCt. Alkohol hat sich hierzu gut bewährt und nach dem folgenden Verfahren gewinnt man auch bei Anwendung des rohen, besser aber des reineren bei 56—58° siedenden Acetons den krystallisirten Körper in guter Ausbeute: 50 g Aceton werden mit 300 g 96 pCt. Alkohol gemischt und 3—4 ccm concentrirte Salzsäure hinzugegeben. Man fügt zu der Mischung 50 g Pyrrol und erwärmt auf dem Wasserbade bis zu eben beginnendem Sieden. Es tritt nunmehr unter starker Rothfärbung heftige Reaction ein, die Flüssigkeit geräth in starkes Kochen, während sich das Condensationsproduct in Form schöner, etwas röthlich gefärbter Krystalle in beträchtlicher Menge abscheidet. Sobald eine Vermehrung der Krystalle nicht mehr beobachtet wird, kühlt man ab und filtrirt. Durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem Alkohol werden die harzigen Nebenproducte entfernt und die Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Aus 50 g Pyrrol gewinnt man so circa 60 g des krystallisirten Körpers. Obwohl die Eigenschaften desselben genau mit den von Baeyer für sein Product angegebenen übereinstimmen, hielten wir es für nöthig, die Identität beider durch die Elementaranalyse zu bestätigen. Baeyer fasst die Bildung des Körpers in folgende Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX. 2184.

Der Formel  $C_{14}H_{16}N_2$  entspricht folgende procentige Zusammensetzung:

$$C = 79.2, \quad H = 7.5, \quad N = 13.2.$$

Wir erhielten bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

I. 0.2384 g Substanz gaben 0.1850 g Wasser und 0.6834 g Kohlensäure, entsprechend 8.62 pCt. Wasserstoff und 78.13 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1772 g gaben 0.1354 g Wasser und 0.5110 g Kohlensäure, entsprechend 8.48 pCt. Wasserstoff und 78.65 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.2664 g gaben 0.2030 g Wasser und 0.7680 g Kohlensäure, entsprechend 8.46 pCt. Wasserstoff und 78.62 pCt. Kohlenstoff.

IV. 0.1856 g gaben 0.1457 g Wasser und 0.5316 g Kohlensäure, entsprechend 8.72 pCt. Wasserstoff und 78.11 pCt. Kohlenstoff.

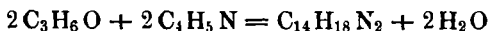
V. 0.1986 g gaben 0.1545 g Wasser und 0.5683 g Kohlensäure, entsprechend 8.64 pCt. Wasserstoff und 78.04 pCt. Kohlenstoff.

VI. 0.2088 g gaben 0.1630 g Wasser und 0.5988 g Kohlensäure, entsprechend 8.67 pCt. Wasserstoff und 78.22 pCt. Kohlenstoff.

VII. 0.1900 g gaben 21.6 ccn Stickstoff bei 761 mm und  $21^\circ$  entsprechend 13.02 pCt. Stickstoff.

VIII. 0.2005 g gaben 22.6 ccn Stickstoff bei 755.9 mm und  $15^\circ$  entsprechend 13.34 pCt. Stickstoff.

Diese Analysen führen nun nicht zur Formel  $C_{14}H_{16}N_2$ , sondern  $C_{14}H_{18}N_2$ , so dass einfache Condensation unter Austritt von Wasser eingetreten wäre nach folgender Gleichung:



wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird:

	Berechnet	Gefunden							
für $C_{14}H_{16}N_2$ für $C_{14}H_{18}N_2$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	79.2	78.54	78.13	78.65	78.62	78.11	78.04	78.22	— pCt.
H	7.5	8.41	8.62	8.48	8.46	8.72	8.64	8.69	— »
N	13.2	13.08	—	—	—	—	—	13.03	13.12 »

Wir haben uns überzeugt, dass die Bildung des Condensationsproductes ohne Gaseentwicklung stattfindet, dass also bei der Reaction freier Wasserstoff nicht auftritt; ebensowenig ist es uns gelungen in dem Reactionsproduct die Gegenwart eines reducirten Körpers sei es des Acetons oder des Pyrrols aufzufinden. Es lag noch die Möglichkeit vor, dass die auf verschiedenem Wege hergestellten Verbindungen trotz ihren sonstigen übereinstimmenden Eigenschaften nicht identisch sind, aber die Analyse des nach der Methode von Baeyer hergestellten Körpers gab uns die nämlichen Resultate wie oben.

0.2528 g gaben 0.2010 g Wasser und 0.7279 g Kohlensäure, entsprechend 8.83 pCt. Wasserstoff und 78.53 pCt. Kohlenstoff.

Die volle Identität der beiden Verbindungen wurde endlich durch die krystallographische Untersuchung, die Hr. Dr. Fock mit dankenswerther Bereitwilligkeit übernahm, erwiesen. Da der Körper selbst in siedendem Alkohol nur sehr schwer löslich ist, haben wir uns, um messbare Krystalle zu erhalten, eine gesättigte Lösung in einem Gemisch von gleichen Theilen reinen Acetons und Alkohol hergestellt und dieselbe langsam verdunsten lassen, schon nach kurzer Zeit scheiden sich zwar kleine aber immerhin messbare Krystalle ab. Es verdient erwähnt zu werden, dass sowohl diese Lösung, als auch diejenige des Körpers in reinem Alkohol bei längerem Stehen an der Luft eine gelbe bis braune Färbung annimmt.

Hr. Dr. Fock theilt uns über seine Untersuchung das Folgende mit:

System: tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.8343.$$

Beobachtete Formen:  $m = x P (110)$ ,  $p = P (111)$ ,  $p' = 2 P (221)$  und  $p'' = 5 P (551)$ .

Es lagen zwei Präparate (I und II) zur Untersuchung vor. I bezeichnet das Product, welches bei Gegenwart, II dasjenige, welches bei Abwesenheit von Alkohol während des Condensationsprocesses erhalten worden ist.

- I. bestand aus gelblich gefärbten kleinen Nadeln,
- II. dagegen aus farblosen Krystallen, von höchstens 1 mm Durchmesser.

Beide Präparate erwiesen sich bei näherer Untersuchung als identisch. Dem äusseren Anschein nach gab sich freilich abgesehen von der Farbe ein Unterschied zu erkennen, indem an den Krystallen von I das Prisma vorherrschte, während es an dem Präparate II nur ganz untergeordnet oder gar nicht aufgefunden werden konnte. Die Krystalle von I zeigten somit mehr einen prismatischen Habitus, diejenigen von II stellten dagegen verzerrte Pyramiden dar. Der Unterschied erstreckte sich aber nur auf das Auftreten des Prismas, die angeführten Pyramidenformen wurden bei beiden Präparaten gleichmässig vorgefunden. Die primäre Pyramide (111) herrschte überall vor, während die übrigen nur unregelmässig und untergeordnet auftraten, so dass ihre Winkel nur annähernd bestimmt werden konnten. An der Identität der beiden Präparate ist somit nicht zu zweifeln. Die gemessenen Winkel stimmen bei beiden, soweit es eben die Unvollkommenheit des Materials zulässt, vollkommen überein und auch in optischer Hinsicht konnte kein verschiedenes Verhalten ausfindig gemacht werden.

	Beobachtet	Berechnet
c : p = 001 : 111 = 49° 43'		—
p : p = 111 : 111 = 65° 30'		65° 18'
c : p' = 001 : 221 = 66° 57'		67° 2'
c : p'' = 001 : 551 = 81° 30'		81° 58'

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Den Angaben von Baeyer über das Verhalten des Condensationsproductes gegen verschiedene Reagentien ist wenig hinzuzufügen, eben so leicht wie sich der Körper in grösserer Menge und in reinem Zustande gewinnen lässt, ebenso widerspenstig zeigt er sich gegen alle Reactionen, die sonst in der Pyrrolreihe mit Erfolg angewandt werden. Beim Kochen mit Salzsäure färbt er sich roth, beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° tritt Verharzung ein; Bildung von Pyridinbasen wird in beiden Fällen nicht beobachtet. Mit gleich ungünstigem Erfolge wurde er mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht und im geschlossenen Rohr erhitzt. Wird er in fein gepulvertem Zustande in überschüssiges Acetylchlorid eingetragen, so löst er sich unter Rothfärbung in demselben auf. Giesst man das Reactionsproduct auf Eis, so scheidet sich ein rother amorpher Farbstoff aus, der in Alkohol leicht löslich ist, etwas schwerer in heissem Wasser. Seide und Wolle wird von ihm schön orangeroth gefärbt. Durch Füllen der alkoholischen Lösung mit Aether kann er gereinigt werden; der Analyse wurde er nicht unterworfen.

Dass die Imidgruppe des Pyrrols in dem Körper nicht unverändert vorhanden sei, war schon durch die Erfolglosigkeit, mit der die Einwirkung des Essigsäureanhydrids versucht war, angedeutet, diese Annahme findet ferner darin eine gewisse Bestätigung, dass am Stickstoff substituirte Derivate des Pyrrols mit dem Aceton nicht in Reaction treten. Es muss aber auch hervorgehoben werden, dass bei den Homologen des Pyrrols und anderen am Kohlenstoff substituirten Abkömmlingen des Pyrrols unter ähnlichen Versuchsbedingungen, wie oben beschrieben, Condensation mit dem Aceton nicht beobachtet wurde. Endlich gelang es nicht, durch Einwirkung von metallischem Kalium eine Kaliumverbindung darzustellen. Dagegen erhält man leicht eine Silberverbindung des Körpers, wenn man seine Lösung in siedendem Alkohol mit einer heissen alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Es scheiden sich sofort feine weisse Krystallnadeln ab, die nach dem Erkalten abfiltrirt, mit viel heissem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Diese Silberverbindung entsteht aber nicht durch Substitution von Wasserstoff durch Silber, sondern nach der Analyse ist sie eine moleculare Vereinigung nach der Formel:  $(C_{14}H_{18}N_2)_2 + AgNO_3$ .

## Analysen:

I. 0.1070 g hinterliessen beim Glühen 0.0195 g Silber, entsprechend 18.22 pCt.

II. 0.2706 g hinterliessen beim Glühen 0.0496 g Silber, entsprechend 18.33 pCt.

III. 0.2404 g gaben 0.1321 g Wasser und 0.4938 g Kohlensäure, entsprechend 6.11 pCt. Wasserstoff und 56.02 pCt. Kohlenstoff.

IV. 0.2161 g gaben 0.1219 g Wasser 0.4428 g Kohlensäure, entsprechend 6.27 pCt. Wasserstoff und 55.88 pCt. Kohlenstoff.

V. 0.2208 g gaben 21.06 cem Stickstoff bei 767.7 mm und 15° entsprechend 11.59 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $(C_{14}H_{18}N_{2.2} + AgNO_3)$	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.
C 56.19	—	—	56.02	55.88	— pCt.
H 6.02	—	—	6.11	6.27	— »
N 11.71	—	—	—	—	11.59 »
Ag 18.06	18.22	18.33	—	—	— »

In analoger Weise wie mit dem Aceton reagirt das Pyrrol mit anderen Ketonen der aliphatischen Reihe. Wir haben dasselbe mit dem Methyläthyl- und dem Diäthylketon condensirt.

## Einwirkung des Methyläthylketons auf Pyrrol.

Die Condensation gelingt am Besten in methylalkoholischer Lösung. 5 g Methyläthylketon werden mit 50 g Methylalkohol gemischt, die Mischung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 5 g Pyrrol hinzugegeben. Man erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden, beim Erkalten scheiden sich derbe lange Krystallnadeln aus, die am Besten durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt werden. Die so gewonnenen glänzenden Krystalle enthalten Krystallwasser und schmelzen bei 80°. Schon bei längerem Liegen an der Luft werden sie blind, während der Schmelzpunkt fortwährend steigt. Die abfiltrirten gut zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle wurden bis zu constantem Gewicht im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, hierbei entwichen 9.98 pCt. Wasser. Der Schmelzpunkt der getrockneten Krystalle liegt bei 142°. Die letzteren wurden der Elementaranalyse unterworfen und die folgenden Zahlen gefunden:

I. 0.2052 g gaben 0.1723 g Wasser und 0.5800 g Kohlensäure, entsprechend 9.33 pCt. Wasserstoff und 77.09 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.2386 g gaben 0.2036 g Wasser und 0.6753 g Kohlensäure, entsprechend 9.48 pCt. Wasserstoff und 77.19 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.2075 g gaben 0.1765 g Wasser und 0.5876 g Kohlensäure, entsprechend 9.40 pCt. Wasserstoff und 77.23 pCt. Kohlenstoff.

IV. 0.2458 g gaben 23.4 cem Stickstoff bei 748.2 mm und 16°, entsprechend 10.92 pCt. Stickstoff.

Die Analysen machen für die krystallwasserhaltige Substanz die Zusammensetzung  $(C_{16}H_{22}N_2)_3 + 5H_2O$  wahrscheinlich, von dem Krystallwasser entweichen über Schwefelsäure 4 Moleküle, entsprechend 9.92 pCt. Gefunden 9.98 pCt.

Berechnet für $(C_{16}H_{22}N_2)_3 + H_2O$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	77.42	77.09	77.19	77.23	— pCt.
H	9.14	9.33	9.48	9.40	— „
N	11.29	—	—	—	10.92 „

Das letzte Molekül<sup>1)</sup> Krystallwasser lässt sich durch Trocknen bei höherer Temperatur nicht austreiben, da die Substanz schon bei 100° sich unter Braunfärbung zu zersetzen beginnt.

Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Silbernitratlösung erhält man ein in feinen Nadeln krystallisirendes Silbersalz der Zusammensetzung  $(C_{16}H_{22}N_2)_2 + AgNO_3$ .

Aus der Formel berechnet sich ein Silbergehalt von 16.51 pCt. Gefunden wurde 16.25 und 16.85 pCt.

#### Einwirkung des Diäthylketons auf Pyrrol.

Man kann die Condensation sowohl in äthyl- als auch in methylalkoholischer Lösung vornehmen, besser jedoch in letzterer, da das entstehende Product in Aethylalkohol ziemlich leicht löslich ist. Mit dem Aethylalkohol ist auch die Dunkelfärbung bedeutender.

Man erhitzt 5 g Diäthylketon, mit 50 g Methylalkohol verdünnt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 5 g Pyrrol einige Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten scheiden sich feine weisse Nadeln aus, während sich die Flüssigkeit dunkel färbt. Die Nadeln vermehren sich noch nach längerem Stehen, durch Waschen mit Methylalkohol werden sie vollständig weiss. Sie lassen sich gut aus heissem Methylalkohol umkrystallisiren und zeigen dann den Schmelzpunkt 208—210°; beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, das aber beim Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator bis zu constantem Gewicht vollständig entweicht. Die Analysen wurden mit so getrockneter Substanz ausgeführt:

<sup>1)</sup> Es ist schwer einzusehen, worin die Schönheit des Wortes »Molekül« eigentlich besteht, so dass es aus deutschen Lehrbüchern und Abhandlungen nicht verschwinden kann. Leider hat sich die von Lothar Meyer vorgeschlagene deutsche Form »Molekel« nicht eingebürgert. Will man aber die einmal gang und gäbe Bezeichnung »Moleküle« für die Mehrzahl beibehalten, so sollte man auch die deutsch gebildete Einzahl »Molekul«, die überdem der Ableitung des Wortes entspricht, folgerichtiger Weise gebrauchen.

I. 0.2166 g gaben 0.1918 g Wasser und 0.6392 g Kohlensäure, entsprechend 9.84 pCt. Wasserstoff und 80.48 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1820 g gaben 0.1592 g Wasser und 0.5353 g Kohlensäure, entsprechend 9.72 pCt. Wasserstoff und 80.21 pCt. Kohlenstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{26}N_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	80.48	80.21 pCt.
H	9.63	9.84	9.72 „

Das in gleicher Weise wie oben beschrieben dargestellte, in feinen Nadeln krystallisierende Silbersalz hat die Zusammensetzung:  $(C_{15}H_{26}N_2)_2 + AgNO_3$ .

	Berechnet	Gefunden
C	60.84	60.35 pCt.
H	7.32	7.56 „
Ag	15.21	15.27 „

Da die zahlreichen Versuche, die wir anstellten, um zu irgend welchen wohl definirten Abkömmlingen des Condensationsproductes zwischen Pyrrol und Aceton zu gelangen, die uns einen Rückschluss auf die Constitution dieses Körpers gestattet hätten, fehlgeschlugen, so haben wir denselben endlich einfach der Destillation unterworfen.

Wie schon Baeyer angiebt, schmilzt der Körper bei  $291^\circ$ , hierbei tritt bereits bedeutende Dunkelfärbung ein. Setzt man das Erhitzen fort, so geht zunächst ein helles Oel über, das sich aber mit dem Steigen der Temperatur immer dunkler färbt, zuletzt destillirt eine schwerflüssige schwarze Masse, während die Temperatur über  $400^\circ$  steigt; in der Retorte bleibt eine stark verkohlte harzige Masse zurück. Das übergegangene Oel wurde einer sorgfältigen Fractionirung unterworfen, wobei die Temperatur zuletzt immer über  $300^\circ$  stieg und starke Verharzung eintrat; aus 200 g des destillirten Körpers erhielten wir die folgenden Fractionen:

70 g	vom Siedepunkt	130—135° (Pyrrol)
25 g	»	» 170—180°
15 g	»	» 200—220°
25 g	»	» 260—290°

Die Hauptmenge der Zersetzungsproducte besteht also aus Pyrrol. Aus der Fraction 170—180° konnte mit Leichtigkeit ein constant bei 173—175° siedendes Oel der Zusammensetzung  $C_7H_{11}N$  gewonnen werden, das sich vollkommen identisch erwies mit der von uns in der vorigen Mittheilung beschriebenen und als C-Isopropylpyrrol bezeichneten Verbindung.

Die Fraction 200—220° verschwindet nach häufigem Fractioniren vollständig, sie stellt sich als ein Gemisch des vorigen und des am höchsten siedenden Oeles heraus.



Die bei 260—290° siedende Fraction wurde nunmehr einer näheren Untersuchung unterworfen.

Nach häufigem Destilliren siedet die Hauptmenge bei 275—285°. Die Reinigung wird beschleunigt, wenn man das Oel im Wasserdampfstrom überdestillirt, wobei es allerdings nur sehr langsam übergeht. Seine Färbung bleibt stets ein dunkles Gelb, das an der Luft sehr schnell in braun übergeht, dabei wird das Oel immer zähflüssiger. Auch in reinem Zustande ist es nicht vollkommen unzersetzt flüchtig, stets bleiben bei der Destillation geringe Mengen harziger Substanz zurück, die sich aber mit dem Grade der Reinheit vermindern. Seinen Eigenschaften nach erweist es sich als höheres Pyrrol, es zeigt die Fichtenspahnreaction, giebt mit Quecksilberchlorid einen weisslich gelben Niederschlag und sein charakteristischer Geruch ist demjenigen dieser Verbindungen ähnlich. Metallisches Kalium löst sich beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung in ihm auf, während sich eine glasartige braune Kaliumverbindung bildet, die durch Wasser wiederum zerlegt wird. Zur Reinigung des Oeles kann diese Reaction jedoch nicht verwandt werden, weil beim Kochen stets theilweise Verharzung eintritt. Das vielfach destillirte, dann mit Wasserdampf übergetriebene und nochmals fractionirte Oel vom Siedepunkt 275 bis 285° wurde der Analyse unterworfen und hierdurch die Formel  $C_{10}H_{13}N$  festgestellt.

I. 0.2404 g gaben 0.1976 g Wasser und 0.7101 g Kohlensäure, entsprechend 9.13 pCt. Wasserstoff und 81.58 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1560 g gaben 0.1298 g Wasser und 0.4683 g Kohlensäure, entsprechend 9.24 pCt. Wasserstoff und 81.87 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.1902 g gaben 15.6 ccm Stickstoff bei 762.6 mm und 23°, entsprechend 9.33 pCt. Stickstoff.

IV. 0.2493 g gaben 20 ccm Stickstoff bei 757.4 mm und 21°, entsprechend 9.13 pCt. Stickstoff.

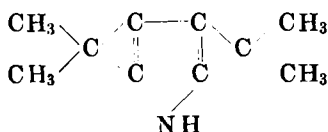
Ber. für $C_{10}H_{13}N$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	81.63	81.58	81.87	—	— pCt.
H	8.84	9.13	9.24	—	— »
N	9.52	—	—	9.33	9.13 »

Obwohl die Substanz nicht vollkommen unzersetzt flüchtig ist, glaubten wir doch die Moleculargrösse durch eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer in Schwefeldampf bestimmen zu können. Die gefundene Zahl weist in der That auf die einfache Formel  $C_{10}H_{13}N$  hin.

0.1397 g geben 23.4 ccm bei 762.5 mm und 27°, entsprechend 5.24, berechnet 5.09.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Oel, sei es durch Kochen am Rückflusskühler, sei es durch

Erhitzen im geschlossenen Rohr, konnte ein krystallisirbares Reactionsproduct (C-Acetylverbindung) nicht gefasst werden, dagegen konnten wir die Bildung einer N-Acetylverbindung mit voller Sicherheit constatiren. Dieselbe zeigt jedoch einen sehr hohen Siedepunkt, ist selbst frisch destillirt von dunkelbrauner Farbe und bildet sich überdem nur in sehr geringer Menge, so dass von einer Reindarstellung und Analyse abgesehen werden musste. Sie macht sich jedoch erkennbar durch ihren charakteristischen Geruch, der allen diesen Verbindungen eigenthümlich ist. Dieser Geruch verschwindet und macht demjenigen des ursprünglichen Oeles Platz, wenn man sie mit Kalilauge einige Zeit kocht, in der alkalischen Flüssigkeit ist dann die Gegenwart von Essigsäure nachweisbar. Dieses Verhalten macht uns für die Verbindung  $C_{10}H_{13}N$  die folgende Constitutionsformel wahrscheinlich:



Es würde gewagt sein, wollte man aus den beschriebenen Zersetzungsproducten des krystallisirten Condensationsproductes zwischen dem Pyrrol und dem Aceton einen Rückschluss auf die Constitution dieses Körpers ziehen und das umsomehr, als vielleicht in den höher siedenden Antheilen noch wasserstoffärmere Verbindungen enthalten sind. Eins jedoch scheint uns mit Sicherheit daraus hervorzugehen, nämlich dass bei der Condensation eine grössere Anzahl von Aceton- und Pyrrolmolekülen zusammentritt. Es wird dies auch durch die Zusammensetzung der Silberdoppelverbindung und durch den Krystallwassergehalt der Condensationsproducte mit dem Methyläthyl- und dem Diäthylketon bestätigt.

Es erübrigt uns noch einige Worte über den Zusammenhang, der bei der Condensation von Aceton und Pyrrol mit Hülfe von Chlorzink und derjenigen mit Hülfe von Salzsäure besteht, hinzuzufügen.

Die Condensation verläuft in beiden Fällen in ganz der nämlichen Weise, nur haben wir bei unserer Art zu arbeiten, das gebildete Condensationsproduct, ohne es abzuscheiden, sofort der Destillation unterworfen. Kocht man Pyrrol mit überschüssigem reinem Aceton bei Gegenwart von Chlorzink, so scheidet sich beim Erkalten der krystallisirte Körper ebenfalls ab.

Es war daher anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol, wie wir sie in diesen Berichten XIX, S. 2189 beschrieben haben, den geschilderten Zersetzungsproducten ebenfalls die Bildung eines Condensationsproductes unter Austritt von Wasser voran-

gehen wird, nur dass sich dasselbe nicht auf so leichte Weise erhalten lässt, wie bei dem Aceton.

Durch eine briefliche Mittheilung sind wir von Hrn. Dr. Benno Homolka, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen wollen, darauf aufmerksam gemacht worden, dass man ein festes Condensationsproduct erhält, wenn man in wässriger Lösung arbeitet. Kocht man gleiche Mengen Pyrrol und Paraldehyd mit einem grossen Ueberschuss von Wasser und wenig Salzsäure einige Zeit am Rückflusskühler, so scheidet sich eine graue amorphe Substanz ab. Da wir dieselbe nicht in den krystallisirten Zustand überführen konnten, haben wir von einer weiteren Untersuchung abgesehen, bei der Destillation spaltet sie sich jedoch in dieselben Zersetzungsproducte, wie wir sie an oben citirter Stelle beschrieben haben.

#### 518. Eduard Koch: Zur Kenntniss des Verhaltens tertiärer Amine gegen salpetrige Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

(Eingegangen am 5. August.)

Vor einiger Zeit beschrieb Hr. O. Heidelberg<sup>1)</sup> eine Verbindung, welche von ihm als das Nitrosoderivat des *p*-Chlordimethylanilins bezeichnet und durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf *p*-Chlordimethylanilin erhalten wurde.

Da jedoch, soweit bis jetzt bekannt, bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf tertiäre Amine die Nitrosogruppe stets die *p*-Stellung einnimmt, so muss es auffallend erscheinen, dass in diesem Falle, bei besetzter *p*-Stellung die Einwirkung der salpetrigen Säure normal verlaufen soll; es wäre dieses nur unter Annahme einer Atomwanderung zu erklären. Ich habe deshalb den Versuch wiederholt und gefunden, dass die Reaction nicht in der oben angedeuteten Weise verläuft.

Versetzt man die saure gekühlte Lösung des *p*-Chlordimethylanilins mit der berechneten Menge Nitrit, so erhält man eine rothgelbe, trübe Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt nach einigem Stehen eine reichliche Menge rother Krystalle absetzt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol resultirt der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 149.