

Die angeführten Untersuchungen liefern also Beweise, dass man durch Verbindung des Styrols mit der Chlor- und Bromwasserstoffsäure ausschliesslich das  $\alpha$ -Chlor und  $\alpha$ -Bromäthylbenzol erhält, und dass sich dabei die  $\omega$ -Derivate gar nicht bilden. Die von Markownikoff festgestellte Gesetzmässigkeit gilt also auch für das Styrol.

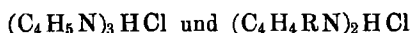
Krakau, II. Universitätslaboratorium.

### 325. G. Ciamician und C. M. Zanetti: Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole.

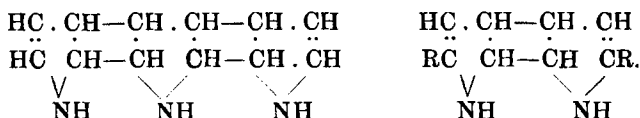
(Eingegangen am 29. Juni.)

In Folge der neuerdings von Bamberger<sup>1)</sup> vertheidigten Ansicht der vierwerthigen Imingruppe in den Pyrrolen schien uns eine nähere Untersuchung der alkalischen Eigenschaften des Pyrrols und seiner Derivate geboten.

Es ist bekannt, dass die meisten Pyrrolderivate durch die stärkeren Mineralsäuren verharzen, und aus den Untersuchungen von Dennstedt<sup>2)</sup> geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Wirkung der Säuren auf einen Polymerisationsvorgang zurückzuführen ist. Dennstedt hat nämlich gezeigt, dass wenn man Salzsäuregas in die eitelätherischen Lösungen der Pyrrole einleitet, sich salzartige Verbindungen von den Formeln



ausscheiden. Diese Körper sind jedoch nicht als Salze der einfachen Pyrrole anzusehen, denn aus ihnen lassen sich die letzteren nicht wieder abscheiden, man erhält vielmehr polymere Pyrrole, welchen höchst wahrscheinlich die folgenden Constitutionsformeln zukommen:



Es war nun zu untersuchen, ob man unter anderen Bedingungen zu wirklichen Pyrrolsalzen gelangen könnte, ob sich also, anders gesagt, die polymerisirende Wirkung der Säuren bei der Salzbildung vermeiden liesse. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit wässriger Salzsäure unter Anwendung einer Kältemischung angestellt. Die dabei untersuchten Pyrrole waren das Pyrrol selbst, das *n*-Aethylpyrrol, die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 373.

<sup>2)</sup> Diese Berichte: Dennstedt und Zimmermann 20, 856; Dennstedt 21, 3429.

Homopyrrole und das  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol. Alle diese Körper, mit Ausnahme des *n*-Aethylpyrrols, das eine stärkere Säure erfordert, lösen sich in 10procentiger Salzsäure auf und die so bereiteten Lösungen, die in der Kälte kaum gefärbt sind, zeigen den üblichen Fällungsmitteln gegenüber ein ganz normales Verhalten.

Wo nicht Reduction zu befürchten ist, erhält man fast immer unlösliche salzartige Verbindungen, welche in einigen Fällen sogar krystallinisch und analysirbar sind. Da das Verhalten der untersuchten Körper ein mit wenigen Ausnahmen durchaus übereinstimmendes ist, glauben wir von der vollständigen Beschreibung der Reactionen bei den einzelnen Pyrrolen absehen zu können und beschränken uns darauf, hier nur die mit der salzsauren Pyrrollösung erhaltenen Niederschläge anzuführen:

Die auf  $-18$ — $20^0$  abgekühlte salzsaure Pyrrolösung giebt mit:  
Phosphorwolframsäure: eine weisse Fällung;

Phosphormolybdänsäure: eine gelbe Fällung, die sich sofort durch Reduction blau färbt;

gelbem Blutlaugensalz: eine weisse, krystallinische Fällung, welche nach dem Waschen und Trocknen sich etwas gelblich und schliesslich grün färbt;

rothem Blutlaugensalz: eine grünschwarte Fällung;

Jodkaliumjodquecksilber: eine weisse, bald gelblich werdende Fällung;

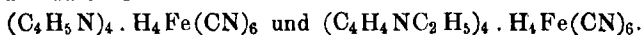
Jodkaliumjodcadmium: einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag;

Jodkaliumjodwismuth: eine orangerothe Fällung, die nach einigem Verweilen in der Kältemischung krystallinisch wird;

Jodjodkalium: eine ölige, rothbranne Ausscheidung.

Platin- und Goldchlorid fällen die verdünnte salzsaure Pyrrolösung nicht. Wenn man jedoch bei guter Kühlung ( $-20^0$ ) die concentrirte Goldlösung in eine Lösung von Pyrrol in rauchender Salzsäure tropft, so entsteht eine gelbe Fällung, die sich jedoch fast augenblicklich schwärzt.

Unter diesen Salzen sind ihrer Beständigkeit wegen namentlich die Ferrocyanverbindungen hervorzuheben; wir haben das Ferrocyanpyrrol und das Ferrocyan-*n*-äthylpyrrol analysirt und gefunden, dass beide scheinbar die neutralen Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure darstellen:



Aus diesen Salzen lassen sich jedoch die beiden Pyrrole nicht wieder unverändert abscheiden; durch Behandlung der in Wasser suspendirten Verbindungen mit Kali erhält man eine amorphe, halbweiche, schwach röthliche Masse, die nach und nach erhärtet und mit dem sogenannten Pyrrolroth grosse Aehnlichkeit zeigt.

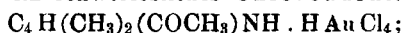
Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass beim Pyrrol und den Alkylpyrrolen die Salzbildung von einem Polymerisationsvorgang begleitet ist, so dass es ausserordentlich schwer wird, letzteren zu vermeiden und zu einfachen Salzen zu gelangen.

Anders jedoch ist das Verhalten der ketonartig acetylierten Pyrrole. Diese Körper zeigen Säuren gegenüber eine grössere Beständigkeit und liefern dabei ganz normal constituirte Salze, aus welchen sich die ursprünglichen Verbindungen wieder erhalten lassen.

Die bisher näher untersuchten und analysirten Salze, welche wir aus anderweitig veröffentlichten Arbeiten des einen von uns (Z.) und Magnanini's<sup>1)</sup> entnehmen und hierzusammenstellen, sind die folgenden:

Das  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyrrol giebt ein in Wasser schwerlösliches Chlorhydrat:  $C_4(CH_3)_2(COCH_3)HNH \cdot HCl$ , und ein Chloraurat;

das  $\alpha\beta'$ -Dimethyl- $\alpha$ -acetylpyrrol giebt ein leichtlösliches Chlorhydrat und ein schwerlösliches Chloraurat:



das  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta\beta'$ -diacetylpyrrol giebt ein schwerlösliches Chloraurat:  $C_4(CH_3)_2(COCH_3)_2NH \cdot HAuCl_4$ ;

das  $\alpha\beta'$ -Dimethyl- $\alpha'\beta$ -diacetylpyrrol giebt ein weniger beständiges, aber doch analysirbares Chloraurat:  $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HAuCl_4$ ;

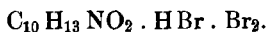
das  $\alpha\alpha'$ -Homoacetylpyrrol giebt ein wenig beständiges, jedoch analysirbares Chloraurat:  $C_4H_2(COCH_3)(CH_3)NH \cdot HAuCl_3$ .

Endlich geben das  $\alpha\alpha'$ -Diacetylpyrrol,  $[C_4H_2(COCH_3)_2NH]$ , und das gewöhnliche Pyrrolmethylketon,  $[C_4H_3(COCH_3)NH]$ , in concentrirter salzsaurer Lösung mit concentrirtem Goldchlorid ebenfalls krystallinische Fällungen, die jedoch so leicht von Wasser zersetzt werden, dass sie nicht analysirt werden konnten. Mit Platinchlorid entstehen durchwegs leichtlösliche Verbindungen.

Unter den *c*-Acetylpyrrolen verdient seiner Beständigkeit und seiner relativ stark ausgesprochenen basischen Eigenschaften halber besonders das  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta\beta'$ -diacetylpyrrol hervorgehoben zu werden. Dieser schöne Körper löst sich in verdünnter Salzsäure (10proc.) und die Lösung giebt mit Goldchlorid das oben angeführte Golddoppelsalz; wird die salzsäure Lösung der Base im Vacuum über Aetzkalk eingedunstet, so hinterbleibt ein zerfliessliches, krystallinisches Chlorhydrat, welches durch viel Wasser oder durch längeres Verweilen im Vacuum die Säure verliert und die ursprüngliche Verbindung regenerirt. Rauchende Salzsäure und Bromwasserstoffsäure verwandeln dieses Acetylpyrrol in die entsprechenden, in den concentrirten Säuren wenig löslichen Salze, und die concentrirte Lösung des Pyrrols in rauchender Bromwasserstoffsäure giebt mit Brom ein

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 23, 1, 466.

rothgefärbtes, krystallinisches, analysirbares Bibromid der folgenden Zusammensetzung:



Nach dem bisher Gesagten zweifeln wir nicht, dass die meisten beständigeren Pyrrolderivate regelrecht constituirte und normal sich verhaltende Salze liefern können, daher bilden die wenigen vor unserer Arbeit bekannt gewordenen derartigen Verbindungen, wie die Chloroplatinate des  $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrroldicarbonsäurediäthylesters, des  $n$ -Aethylen- $\alpha\alpha'$ -tetramethyldipyrrols,  $[\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{NC}_2\text{H}_4$ , und der Azo- und Diazopyrrole keine Ausnahmen, sondern sie sind Beispiele eines allgemeinen Charakters der Pyrrolderivate.

Trotz ihrer Fähigkeit, Salze zu bilden, sind alle Pyrrolabkömmlinge sehr schwache Basen. Wohlcharakterisirte Salze lassen sich nur dann ohne Schwierigkeit erhalten, wenn sie in Wasser schwerlöslich sind; die löslicheren Salze werden alle durch einen Ueberschuss von Wasser hydrolytisch gespalten. Ebenso zeigt das kryoskopische Verhalten der salzsauen Lösungen der Pyrrole, dass letztere darin nur zum Theil mit der Säure verbunden sind.

Will man also im Pyrrolring den Stickstoff als fünfwerthig annehmen, so kann man nicht als Charakter der vierwerthigen Imingruppe ihre Unfähigkeit Addenden aufzunehmen hinstellen, man könnte höchstens aussagen, dass dieselbe nur wenig beständige, d. h. durch Wasser leicht spaltbare Salze zu liefern im Stande ist. Diese Eigenschaft kommt aber vielen Basen zu, in welchen auch Hr. Bamberger dreiwertthige Stickstoffatome annimmt, so giebt z. B. das Pyrrazol<sup>1)</sup>, das Pyrazin<sup>2)</sup>, leicht dissociirbare Salze, und das Diphenylamin ist sicher eine schwächere Base als viele Pyrrolderivate. Die basischen Eigenschaften der Amine hängen hauptsächlich von der Natur der Radicale ab, welche die Ammoniakwasserstoffe ersetzen, und zeigt es sich, dass die aromatischen Gruppen besonders befähigt sind, die salzbildenden Eigenschaften im Ammoniak abzuschwächen. Nun ist aber das Pyrrol im Grunde nichts anderes als das Imin der zweiwerthigen Gruppe » $\text{C}_4\text{H}_4$ «, welcher im höchsten Grade »aromatische« Eigenschaften zukommen, wenn man letztere, nach Victor Meyer<sup>3)</sup>, an der Leichtigkeit, mit welcher negative Substituenten aufgenommen werden, erkennt.

Um die schwachbasische Natur der Pyrrole zu erklären, braucht man also nicht zu einer neuen Hypothese zu greifen, welche überdies durch keine weitere Thatsache gestützt werden kann.

Bologna. Juni 1893.

<sup>1)</sup> Siehe: Ed. Buchner und M. Fritsch, Ann. d. Chem. 273, 257 u. f.

<sup>2)</sup> L. Wolff, diese Berichte 26, 723. <sup>3)</sup> Die Thiophengruppe 1888, 276.