363. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Pyrrol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da, wie bekannt, die Mineralsäuren verharzend auf das Pyrrol einwirken, so haben wir als Reduktionsmittel Essigsäure und Zinkstaub angewendet.

Wir erwärmen in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben eine Lösung von Pyrrol in überschüssiger Essigsäure von der Dichte 1.06 während mehrerer Tage mit Zinkstaub. Die Flüssigkeit nimmt beim Erkalten eine grüne Farbe an und erstarrt alsdann zu einem Krystallbrei. Um die Masse von unangegriffenem Pyrrol zu befreien, löst man sie in Wasser und destillirt im Wasserdampfstrom.

Das Reduktionsprodukt ist eine starke Base, welche in der Lösung als essigsäures Salz enthalten ist. Ehe man sie in Freiheit setzt, ist es von Vortheil, die Lösung von der grossen Menge Zink zu befreien, welche sie enthält. Man fällt dasselbe nach genügender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und engt das Filtrat unter Zusatz von concentrirter Salzsäure ein, um die Base an eine stärkere Säure zu binden und gleichzeitig die letzten Spuren vorhandenen Pyrrols zu verharzen.

Die auf ein kleines Volumen eingeeengte Lösung wird mit Aetzkali im Ueberschuss versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Die Base bleibt im Wasser gelöst, man versetzt mit Chlorwasserstoffsäure und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene. Der krystallinische Rückstand wird mit wenig Salzsäure zum Sieden erhitzt, um so die letzten Spuren von Pyrrol vollständig zu zerstören. Man verdampft die Säure, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit einem starken Ueberschuss festen Aetzkalis, bis sich die Base in Form eines auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeles abscheidet. Man destillirt von neuem mit Wasserdämpfen, indem man die ersten Portionen des Destillates besonders auffängt, in welchen der grösste Theil der Base enthalten ist und aus welchen man sie mit festem Aetzkali abscheidet. Das auf diese Weise erhaltene Oel wird sorgfältig mit frisch geschmolzenem Aetzkali getrocknet und destillirt. Fast die ganze Menge geht bei einem Druck von 760.5 mm bei 90—91° über (Quecksilberfaden im Dampfe).

Die Base ist eine farblose Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion und ammoniakalischem Geruch, ausserordentlich löslich in Wasser, von dem es überaus schwer vollständig zu trennen ist. Sie

zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet in Berührung mit derselben weisse Nebel.

Wir haben bisher nur das Platindoppelsalz analysirt, da es uns nicht gelang, die freie Base vollständig zu trocknen. Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man eine Lösung des salzsauren Salzes, welches an der Luft zerfliesst, mit Platinchlorid versetzt. Es bildet einen Niederschlag von gelben Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind. In heissem Wasser lösen sie sich leicht; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten dicke, krystallwasserfreie Krystalle von orangegelber Farbe aus.

Die Analysen des Platindoppelsalzes führen für die freie Base zur Formel C_4H_7N , d. h. zu einem zweifach hydrirten Pyrrol. Es scheint, dass sich die Imidgruppe des Pyrrols in eine Amidgruppe verwandelt, wenigstens giebt die Base mit Chloroform und Kali die Carbylaminreaktion.

Analysen des Platindoppelsalzes:

I.	0.3632 g	Substanz	gaben	0.1282 g	Pt
II.	0.3137 »	»	»	0.1109 »	»
III.	0.3262 »	»	»	0.1157 »	»
IV.	0.6133 »	»	»	0.3921 »	CO ₂ und 0.1739 g H ₂ O
V.	0.5285 »	»	»	0.3428 »	» » 0.1530 » »
VI.	0.5872 »	»	»	0.3796 »	» » 0.1625 » »

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Pt	35.30	35.35	35.47	—	—	— pCt.
C	—	—	—	17.43	17.61	17.63 »
H	—	—	—	3.15	3.21	3.07 »

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $[C_4H_7NHCl]_2PtCl_4$ ¹⁾	Berechnet für $[C_4H_9NHCl]_2PtCl_4$ ¹⁾
C	17.56	17.53	17.41 pCt.
H	3.14	2.93	3.63 »
Pt	35.37	35.52	35.26 »

Wir behalten uns das Studium dieses Körpers und der übrigen, welche man auf gleiche Weise aus den Homologen des Pyrrols erhalten wird, vor.

Rom, chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Pt = 194.5.