Schmitz theilte mir brieflich mit, dass er mit Construction solcher verbesserter Tabellen zur Zuckerpolarisation beschäftigt ist, wobei er seine und meine Daten benutzen wird; deshalb enthalte ich mich weiterer Nachrichten über diesen Gegenstand.

Göttingen, Agricultur-chemisches Laboratorium.

477. Chichester A. Bell: Weitere Beobachtungen über Pyrrol und seine Derivate.

(Eingegangen am 26. September.)

Ueber das sogenannte Aethylpyrrol Lubawin's.

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ beschrieb ich eine Reihe von Basen, welche sich vom Pyrrol durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch verschiedene Alkoholradicale ableiten. Diese Basen wurden durch einen ähnlichen Process erhalten wie das Pyrrol selbst, nämlich durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure und Schleimsäure.

Die eine von ihnen, das Aethylpyrrol, $C_4H_4N(C_2H_5)$, weicht in seinen Eigenschaften stark von der ähnlichen Base ab, die früher von Lubawin ²⁾ beschrieben wurde, und welche er durch Einwirkung von Aethyljodid auf Pyrrolkalium erhielt. Aus den in meiner früheren Abhandlung (S. 1867) erwähnten Gründen schien es mir unwahrscheinlich, dass Lubawin's Base von der meinigen verschieden sein sollte, und habe ich daher seinen Versuch wiederholt.

Reines Pyrrolkalium wird am besten dargestellt, indem man zu dem in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Pyrrol etwas weniger als die berechnete Menge Kalium mit metallischer Oberfläche hinzufügt, während zugleich ein langsamer Strom von trockenem Wasserstoffgas durch den Apparat passirt. Die Einwirkung ist anfangs sehr heftig und muss durch Abkühlen gemässigt werden, gegen das Ende der Operation unterstützt man sie durch gelindes Erwärmen. Schliesslich wird der Inhalt des Gefässes zum Schmelzen erhitzt, dann abkühlen gelassen, der Kolben zerbrochen und die feste Masse in einen Mörser, der wasserfreien Aether enthält, gebracht. Sie lässt sich dann leicht pulvern und wird noch mehrere Male mit trockenem Aether gewaschen, um noch vorhandenes Pyrrol zu entfernen.

Das so erhaltene, nahezu weisse Pulver wird in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und mit etwas mehr als der theoretischen Menge Aethyljodid übergossen. Diese Mischung wird

¹⁾ Diese Berichte X, 1861 und 1861.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie [2] V, 399.

nun ein paar Stunden erhitzt und oben auf den Kühler ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt um den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhindern. Gegen das Ende des Kochens wird eine beträchtliche Menge von Ammoniak entbunden, welches seine Entstehung secundären Reactionen verdankt. Beim fractionirten Destilliren des Kolbeninhalts wurde sehr viel Aethylpyrrol erhalten, welches bei 131° siedete und alle Eigenschaften der aus schleimsaurem Aethylamin erhaltenen Base zeigte. Die Flüssigkeit gab beim Erhitzen mit starker Salzsäure nicht die geringste Spur von Pyrrolroth, woraus man sieht, dass sie kein gewöhnliches Pyrrol enthält. Ueber 131° ging eine Menge von Produkten, die keinen constanten Siedepunkt hatten, über, und das Thermometer stieg zuletzt auf 180° . Dies Gemenge hat Lubawin sicher irrthümlicher Weise für Aethylpyrrol gehalten, indem er ohne Zweifel das Hauptprodukt der Reaction für unverändertes Pyrrol ansah. (Das Aethylpyrrol siedet bei 131° , das Lubawin'sche soll zwischen 155° und 175° siedeten.)

Es ist also klar, dass nur ein Aethylderivat des Pyrrols bekannt ist, dem zweifellos folgende Constitution zukommt

Einwirkung von Salzsäure auf Aethylpyrrol.

In meiner früheren Notiz habe ich angegeben, dass man Aethylpyrrol eine Zeit lang mit Salzsäure kochen kann, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Wird das Kochen jedoch eine genügend lange Zeit fortgesetzt, so ist dies nicht der Fall. Gerade wenn sehr verdünnte Salzsäure angewendet wird, löst sich die Base nach und nach auf und bildet eine tief rothe Lösung, welche sich auf weiteren Wasserzusatz nicht trübt und das salzsaure Salz einer neuen Base, vielleicht auch die Salze mehrerer neuen Basen enthält. Man erhält das Produkt, indem man die saure Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Nach dem Trocknen des Niederschlages bei sehr niedriger Temperatur wird er als ein amorphes Pulver erhalten, welches fast unlöslich in Wasser ist, aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird. Die Farbe desselben schwankt zwischen hellbraun und beinahe schwarz, je nachdem es mit verdünnter oder starker Säure dargestellt ist. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade verliert es fortwährend an Gewicht und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch. Analysen verschiedener Proben ergaben keine bestimmte Zusammensetzung und sind folgendes die Mittel der Resultate:

C 68.64, H 8.81, N 9.63.

Diese Zusammensetzung stimmt am besten mit der Formel $C_{16}H_{24}N_2O_2$ überein, welche verlangt

C 69.56, H 8.69, N 10.1.

Ein derartiger Körper kann sich nach folgender Gleichung bilden

Und in der That lässt sich, wenn man die Base mit Kaliumhydroxyd aus ihrer salzsauren Lösung niederschlägt, im Filtrat leicht in Menge Aethylamin nachweisen. Das Pulver schmilzt bei $165-170^\circ$ und ist mit Ausnahme von Salpetersäure in allen Säuren löslich. Das salzsaure Salz bildet blutrothe Blättchen, welche keine Spur von Krystallisation zeigen. Die Base wird aus den Lösungen ihrer Salze durch sehr kleine Mengen von Salpetersäure oder Nitraten in Form eines flockigen, braunen Pulvers gefällt, Brom- und Chlorwasser, Zinn- und Quecksilbersalze haben dieselbe Wirkung.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Pyrrol erhaltenes Pyrrol-roth hat gar keine basischen Eigenschaften.

Einwirkung von Brom auf Pyrrolderivate.

Fügt man Brom zu einer Lösung von Aethylpyrrol in Chloroform oder wasserfreiem Aether, so wird es zuerst absorbirt, aber bald wird die Mischung theerig und entwickelt Bromwasserstoffsäure. Schüttelt man die Base mit Bromwasser, so erhält man einen bei 90° schmelzenden Körper, der unlöslich in Wasser ist, aber aus kochendem Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, welche sich, über 100° erhitzt, zersetzen. Die Analysen ergeben, dass es ein Substitutionsprodukt des Aethylpyrrols und kein Additionsprodukt desselben ist, wie man hätte erwarten sollen.

	Gefunden	Berechnet für $C_4Br_4NC_2H_5$
C	17.30	17.51
H	1.43	1.21
Br	77.20	77.86.

Der Körper hat ohne Zweifel die Constitution

Unter keinen Umständen konnte ich eine dem Dibromacetylpyrrol Schiff's ¹⁾ entsprechende Verbindung erhalten.

Diäthylcarbopyrrolamid, $C_4H_3N(C_2H_5)CONHC_2H_5$, in Aether oder Chloroform gelöst, verhält sich ebenso gegen Brom wie

¹⁾ Diese Berichte X, 1502.

Aethylpyrrol, schon in der Kälte entwickeln sich Dämpfe von Bromwasserstoffsäure.

Mit Bromwasser geschüttelt, liefert dies Amid zwei neue Körper, einen löslichen und einen unlöslichen. Letzterer ist schwer zu erhalten, da er sich leicht in einem Ueberschuss von Bromwasser löst. Das Amid wird zuerst in so viel warmem Wasser gelöst, dass sich beim Abkühlen der Lösung nichts ausscheidet und darauf Bromwasser vorsichtig unter häufigem Umschütteln zutropfen gelassen. Die beiden neuen Verbindungen bilden sich gleichzeitig und zwar scheidet sich die unlösliche in kleinen, die Flüssigkeit trübenden Klümpchen aus. Führt man mit dem Zusatz von Brom fort, so erreicht man einen Punkt, bei welchem die Trübung plötzlich verschwindet und die Mischung klar wird, indem sich die Klümpchen an die Wände des Gefässes ansetzen. Man filtrirt nun und krystallisirt den festen Rückstand wiederholt aus Alkohol von 66 pCt. um, in welchem er sich beim Erhitzen leicht löst. In reinem Zustande scheidet sich beim Erkalten eine gallertartige Masse von langen, seideglänzenden Nadeln von äusserster Zartheit aus, welche erst durch längeres Erhitzen auf 100° trocken werden. Sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber leicht in Alkohol, Aether oder Eisessig und schmelzen bei 120—121° unter theilweiser Zersetzung. Analysirt gaben sie folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}Br_3N_2O$
C	26.65	26.79
H	2.95	2.73
Br	59.36	59.55.

Wir haben hier also augenscheinlich ein Trisubstitutionsprodukt des Amids vor uns, welchem folgende Constitution zukommt:

Engt man das Filtrat dieses Körpers auf dem Wasserbade ein, so entweicht viel Bromwasserstoffsäure und es bleibt ein krystallisirter Körper zurück, welcher leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol gereinigt werden kann und harte, durchsichtige Krystalle bildet, die unter Zersetzung bei 197° schmelzen. Er löst sich leicht in kalten Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Beim Eindampfen seiner ammoniakalischen Lösung auf dem Wasserbade bleibt ein Rückstand, welcher der ursprüngliche Körper zu sein scheint, obgleich er noch etwas Ammoniak enthält. Er ist wahrscheinlich keine wirkliche Säure. — Beim Kochen mit fixen Alkalien wird er vollständig zersetzt und man erhält Aethylamin, Alkalibromid, Oxal-

säure und andere noch nicht näher untersuchte Körper. Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_{12}Br_2N_2O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	30.42	30.42
H	3.64	3.37
Br	44.87	45.07
N	7.80	7.88.

Man erhält diesen Körper auch quantitativ aus dem oben erwähnten Tribromsubstitutionsprodukt durch Behandlung desselben mit Bromwasser:

Da dieser Körper sowohl bei der Einwirkung von Säuren wie von Alkalien Aethylamin liefert, so ist es aus diesem Grunde wahrscheinlich, dass er die Gruppe $(CONHC_2H_5)$ unverändert enthält. Es kommt ihm vielleicht die Constitution

zu. Aber seine Eigenschaften, und besonders seine leichte Bildung aus dem Körper $C_9H_{11}Br_3N_2O$ lassen sich leicht erklären, wenn wir ihm die folgende Zusammensetzung zuschreiben:

Bei der Addition des Sauerstoffatoms ist ein Bromatom losgelöst worden und an seine Stelle durch Einwirkung von Wasser die HO-Gruppe getreten.

Ich beabsichtige das Studium dieses Körpers fortzusetzen.

Auch Dimethylcarbopyrrolamid, $C_4H_5N(CH_3)CONHCH_3$, liefert beim Behandeln mit Bromwasser zwei Produkte. Das eine habe ich nicht isoliren können, da mir nur eine geringe Menge des Amids zur Verfügung stand, aber die zweite oxydirte Verbindung konnte ich ebenso leicht wie ihr Aethylanalogon, dem es in Krystallform, Löslichkeit u. s. w. ähnelt, erhalten. Sie schmilzt bei 204^0 bis 205^0 und ergaben Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Brombestimmungen mit der Formel $C_7H_8Br_2N_2O_3$ übereinstimmende Resultate.

London, Universitäts-Laboratorium.