

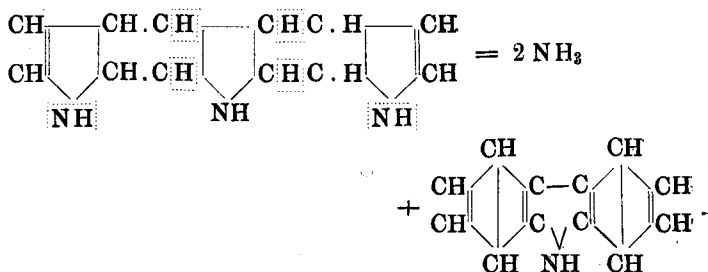
# 85. M. Dennstedt und F. Voigtländer: Ueberführung des Pyrrols in Indol.

[Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 15. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. W. Will.)

Die verhältnissmässig glatte Umwandlung der Alkylpyrrole in Dialkylindole, wie sie bereits früher in diesen Berichten beschrieben wurde<sup>1)</sup>, findet in den Baeyer'schen Formeln des Pyrrols und des Indols unter der Annahme, dass dieser Umwandlung eine Polymerisation der Pyrrole vorausgehe, einleuchtende Erklärung.

Ebenso ist verständlich, dass aus dem Pyrrol selbst, da bei seiner Polymerisation mindestens 3 Moleküle zusammentreten, durch einfache Ammoniakabspaltung nicht Indol erhalten werden kann, wie aus seinen Homologen, bei denen sich nur 2 Moleküle zu Dipyrrolen vereinigen. Eher wäre, wenn es gelänge, aus dem Tripyrrol 2 Moleküle Ammoniak abzuspalten die Bildung von Carbazol zu erwarten:



Alle Bemühungen, die Reaction in diesem Sinne zu leiten, blieben jedoch erfolglos, thatsächlich wird zwar sowohl aus dem Pyrrol selbst als auch aus dem Tripyrrol durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren Ammoniak abgespalten, das Endproduct ist und bleibt aber immer das von constanter Zusammensetzung nicht zu erhaltende Pyrrolroth.

Da nach der Meinung Anderson's die Bildung des Pyrrolroths mit einem gleichzeitigen Oxydationsvorgang verbunden sein soll, so war noch zu versuchen, ob man vielleicht durch Innehaltung besonderer Versuchsbedingungen, zumal durch möglichst verkürzte Einwirkung der Säuren auf das Pyrrol, nicht zunächst wenigstens ein definiertes Pyrrolroth erhalten könnte, mit dem man dann weiter hätte operiren können. Bekanntlich geht der Verharzung des Pyrrols durch Salzsäure oder Schwefelsäure, wenn man nicht mit ganz concentrirter Säure arbeitet, zunächst vollständige Lösung voraus, die bei Verwendung verdünnter Säuren sogar ohne Gefahr durch vorsichtiges Er-

<sup>1)</sup> M. Dennstedt, diese Berichte 21, 3429; 22, 1924; 24, 2562.

wärmen beschleunigt werden kann. Uebersättigt man eine solche meist etwas gelblich gefärbte Lösung vorsichtig mit verdünntem Ammoniak, so erhält man eine weisse flockige Fällung, die schnell abfiltrirt und mit Wasser sorgfältig gewaschen, sich beim Trocknen zwar etwas dunkler färbt, aber im Grossen und Ganzen beständig ist.

Diese Fällung ist mit dem bereits früher beschriebenen<sup>1)</sup> freien Tripyrrol und wahrscheinlich auch mit der von Ciamician und Zanetti aus den Doppelsalzen des Pyrrols erhaltenen<sup>2)</sup> freien Base identisch. In der That giebt die ursprüngliche saure Lösung alle die Fällungen mit den Alkaloidreagentien, wie sie von Ciamician und Zanetti beschrieben werden, ausgenommen mit gelbem und rothem Blutlaugensalz, womit wir weder mit der nach unserem noch mit der nach dem von Ciamician und Zanetti beschriebenen Verfahren dargestellten Lösung überhaupt eine Fällung erhalten konnten. Es folgt hieraus, dass zur Darstellung der Doppelsalze ein Abkühlen der Säure auf  $-18^{\circ}$  nicht einmal nöthig ist und dass diese Doppelsalze nicht solche des Pyrrols, sondern eines polymerisirten Pyrrols sind, was übrigens auch Ciamician und Zanetti nicht entgangen ist. Bei dem Versuche, grössere Mengen dieses polymerisirten Pyrrols darzustellen, stellte sich nun heraus, dass die Ausbeute in gar keinem Verhältniss zu der angewandten Menge stand, es wurde daher angenommen, dass ein grosser Theil davon noch unverändert in der alkalischen Lösung enthalten sei und um dieses Pyrrol wieder zu gewinnen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten ein braungelbes Oel, das jedoch durchaus nicht mehr den Geruch des Pyrrols zeigte und stark alkalische Reaction besass. Nach kurzem Stehen erstarrte der Rückstand zu einer prachtvollen noch mit Oel durchsetzten Krystallmasse. Die durch Pressen von dem anhaftenden Oel befreiten Krystalle sind in Alkohol, Aether und Chloroform u. s. w. leicht löslich und scheiden sich erst nach vollständigem Verdunsten der Lösungsmittel und zwar zunächst öltartig ab, erst nach längerem Stehen tritt wieder Krystallisation ein. Auch das abgepresste Oel krystallisirt nach längerem Stehen.

Dieses Oel und diese Krystalle haben die unveränderte Zusammensetzung des Pyrrols und glauben wir annehmen zu müssen, dass das Oel das freie Tripyrrol  $(C_4 H_5 N)_3$  sei, die Krystalle aber bereits noch höher polymerisirt seien. Wenn man nämlich nach der Vorschrift Ciamician's und Zanetti's das Lösen des Pyrrols in 10procentiger Salzsäure bei  $-18^{\circ}$  vornimmt und dann wie oben beschrieben weiter verfährt, so erhält man auf Zusatz von Ammoniak nur einen unbe-

<sup>1)</sup> M. Dennstedt und J. Zimmermann, diese Berichte 21, 1479.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1712.

deutenden Niederschlag, aus dem Filtrat durch Ausschütteln mit Aether nur das alkalisch reagirende Oel, das erst nach sehr langem Stehen sehr allmählich und unvollständig zu Krystallnadeln erstarrt. Genau ebenso verhält sich die wässrige Lösung des amorphen Tripyrrolsalzes, das durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine eitelätherische Lösung des Pyrrols gewonnen wird. Die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte und von dem abgeschiedenen festen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Aether ausgeschüttelt dasselbe basisch riechende Oel, das erst nach tagelangem Stehen langsam fortschreitend krystallisirt. Behandelt man dagegen eine wässrige Lösung des nach dem gleichen Verfahren nebenbei erhaltenen krystallisirten salzsauren Tripyrrols genau ebenso, so erhält man aus dem Aether ein Oel, das nach kurzem Stehen vollständig erstarrt. Man kann auch die ölige Base alsbald in die krystallisirte überführen, wenn man sie vorsichtig in Salzsäure auflöst, verdünnt, mit verdünntem Ammoniak versetzt, von dem in geringer Menge abgeschiedenen amorphen Tripyrrol abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt; das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel krystallisirt vollständig nach kurzem Stehen.

Am einfachsten und in fast theoretischer Ausbeute erhält man das Tripyrrol in folgender Weise: Man löst 25 ccm Pyrrol in 100 ccm 20 procentiger Salzsäure, die Lösung erfolgt unter Wärmeentwicklung. Sobald Lösung erfolgt ist, verdünnt man mit etwa  $\frac{1}{2}$  L kalten Wassers und versetzt allmählich mit verdünntem Ammoniak, bis sich der entstandene Niederschlag der amorphen Base nicht mehr vermehrt. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat zwei Mal mit Aether aus, der nach dem Verdunsten alsbald krystallisirendes Tripyrrol hinterlässt. Je schneller man arbeitet, desto geringer ist die Bildung der amorphen Base. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit enthält noch immer geringe Mengen der Base, die durch Versetzen mit wässriger Pikrinsäure als Pikrat der Zusammensetzung  $(C_4 H_5 N)_3 \cdot C_6 H_2 (OH) (NO_2)_3$  gefällt werden können.

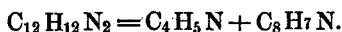
Aber auch das so gewonnene krystallisirte Tripyrrol ist einer noch weiteren Polymerisation fähig. Beim Aufbewahren verlieren nämlich die Krystalle allmählich ihre Löslichkeit in Aether oder werden wenigstens darin schwer löslich, man kann sie dann aus Aethyl — oder Methylalkohol umkrystallisiren und erhält sie daraus in derben weissen Krystallnadeln, die bei  $121^{\circ}$  schmelzen und ebenfalls die Zusammensetzung des Pyrrols besitzen.

Wenn man das durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Aether gewonnene, ölige oder auch erstarrte Tripyrrol auf dem Wasserbade erwärmt, so entweicht unter starkem Aufschäumen reichlich Ammoniak, bis schliesslich die ganze Masse zu einer durch-

sichtigen, amorphen, hellbraun gefärbten Glasmasse erstarrt. Die gleiche Abspaltung beobachtet man, wenn man die Substanz mit Wasser kocht. Aus der Menge des abgespaltenen Ammoniaks ist zu schliessen, dass diese Ammoniakentwicklung nach der Gleichung

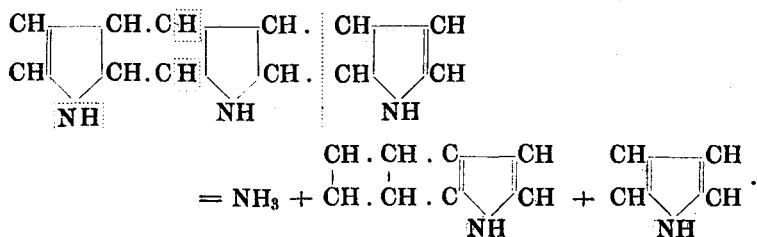


erfolge. Diesen so entstehenden Körper haben wir bisher noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten können. Erst bei sehr viel stärkerem Erhitzen, nämlich bei über  $300^\circ$ , tritt ein weiterer Zerfall allerdings unter theilweiser Verkohlung ein, hierbei destillirt ein Oel über, das sich als ein Gemisch von Pyrrol und Indol herausstellte.



Wir sind der Meinung, dass diese Spaltung an und für sich eine ziemlich glatte ist, dass aber das Indol bei der hohen zur Zersetzung nothwendigen Temperatur theilweise sofort zerstört wird, immerhin ist die Ausbeute an Indol eine ganz befriedigende. Zur weiteren Reinigung wurde das übergangene Oel mit Wasserdämpfen destillirt, wobei zu Anfang hauptsächlich Pyrrol, später das Indol übergeht, wodurch schon eine theilweise Trennung bewirkt werden kann. Die Destillate wurden mit Petroleumäther ausgeschüttelt und die abgehobenen Lösungen mit Pikrinsäure in Benzol gefällt. Hierbei fällt neben dem Indolpikrat auch ein in rothgelben Nadeln krystallisirendes Pyrrolpikrat, das aber sehr unbeständig ist, sich durch Umkrystallisiren aus Benzol nicht reinigen lässt, während es aus Benzol sehr schön in granatrothen Krystallnadeln erhalten wird.

Der Zerfall des Tripyrrols in Ammoniak, Pyrrol und Indol kann auch in einer einzigen Operation vorgenommen werden, wenn man irgend eines der oben beschriebenen polymerisirten Pyrrole direct der trockenen Destillation unterwirft; arbeitet man mit grösseren Mengen, so ist es vortheilhaft, den fein gepulverten Substanzen zur Erhöhung des Wärmeleitungsvermögens etwa das gleiche Volumen Eisenfeilspäähne beizumischen und nicht zu langsam zu destilliren. Durch Anwendung eines Metallbades oder durch Destilliren im luftverdünnten Raum konnte die Ausbeute nicht erhöht werden. Dieser Zerfall des Tripyrrolmolekuls findet in den folgenden Formelbildern Ausdruck:



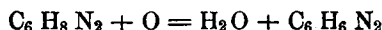
Die im Vorstehenden nur skizzirten Versuche sollen demnächst im Jahrbuch der Hamburgischen Wissenschaftlichen Anstalten eingehender beschrieben werden.

### 86. E. Bandrowski: Ueber die Oxydation des Paraphenylendiamins.

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

In meiner Abhandlung<sup>1)</sup> »über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paramidophenols« habe ich gezeigt, dass Paraphenylendiamin überaus leicht, nämlich schon durch Luftsauerstoff in wässrig-ammoniakalischer Lösung nach der empirischen Gleichung:



oxydirt wird. Das Oxydationsproduct bildet gut ausgebildete, glasglänzende, dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer, die bei 230—231° schmelzen und dabei sich zersetzen. Ihre Löslichkeit in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist eine ganz geringe.

Rascher verläuft die Oxydation des Paraphenylendiamins, wenn Sauerstoff durch eine wässrig-ammoniakalische Lösung des Diamins geleitet wird, wobei eine Anordnung getroffen werden kann, dass der Sauerstoffstrom eine Reihe von die Lösung enthaltenden Gefässen passirt. Das Oxydationsproduct setzt sich in kleinen broncefarbenen Krystallblättchen zu Boden. Zu Ende der Reaction, welche übrigens quantitativ verläuft, lässt sich ein deutlicher Isocyangeruch bemerken.

Die Analyse der Krystalle ergab:

Procente: C 63.94, 63.66, H 5.79, 6.09, N 25.45,

entsprechend der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$ , welche

Procente: C 64.28, H 5.95, N 25

verlangt.

Der Vergleich der Formeln  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$  ergibt das Verhältniss:

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O} = 3\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6 + \text{H}_2\text{O}$ , d. h. 1. das nach der zweiten Methode erhaltene Product enthält Krystallwasser. Es verliert thatsächlich bei 100° an Gewicht (Ber.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 1889.