

Identificirung der Wirkungen des Hydroxylamins mit denen des Phenylhydrazins zu weit gegangen ist, und dass man — um vor der Hand bei den Klassen der Aldehyde, der Acetone und der Lactone stehen zu bleiben — die Thatsache, dass ein aromatisches Bioxyd sich mit Phenylhydrazin verbindet, als genügenden Beweis für seine Aldehyd- oder Ketonnatur nicht mehr wird ansehen dürfen, da es nach diesem Verhalten ebenso gut zu den aromatischen Lactonen gehören könnte. Erst durch die Prüfung seines Verhaltens gegen Hydroxylamin wird die Frage, ob Keton oder Aldehyd einerseits, oder Lacton andererseits, entschieden werden.

Wir hoffen, über die Fragen, die hierdurch angeregt worden sind, bald weiteres mittheilen zu können.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

356. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung des Alloxans auf Pyrrol.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Pietro Magnaghi vor einiger Zeit eine neue Verbindung, die durch Einwirkung des Alloxans in wässriger Lösung auf Pyrrol erhalten worden war. — Wir sind heute im Stande, eine genauere Beschreibung der zum Zweck der Constitutionsermittlung dieses Körpers angestellten Versuche zu geben. — Giebt man zu einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung von Alloxan einige Tropfen Pyrrol, so löst sich dasselbe in der Flüssigkeit auf, und nach einiger Zeit färbt sich die Lösung zunächst grün, dann dunkelblauviolett. Gleichzeitig, hauptsächlich beim Abkühlen, scheidet sich eine in seideglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz ab, die den ganzen Inhalt des Gefässes in eine halbfeste Masse verwandelt. Der so erhaltene Körper besitzt eine blaugraue, ihm jedoch nicht eigne Farbe; seine Reinigung gelingt nur äusserst schwierig. — Nach einer Reihe von Versuchen, die wir angestellt haben in der Absicht, die Bildung des Farbstoffs zu umgehen und den neuen Körper farblos zu erhalten, fanden wir, dass völlig reines und vor Allem säurefreies Alloxan mit

¹⁾ Diese Berichte XIX, 106.

Pyrrrol ein völlig farbloses, krystallinisches Product liefert, während die Gegenwart von Spuren von Saure, vorzüglich Mineralsäuren, genügt, um in Folge einer secundären Reaction den Farbstoff zu erhalten, der dem Hauptreactionsproduct hartnäckig und vollständig in der Art anhaftet, dass das Filtrat fast ganz farblos erscheint. Wir haben ferner gefunden, dass man, um die neue Verbindung völlig farblos zu erhalten, auch gewöhnliches Alloxan anwenden kann, wenn man demselben nur vor der Zugabe des Pyrrols einige Tropfen einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron zufügt. — 5 g Pyrrol wurden so jedesmal mit einer 1 Molekül zu 1 Molekül entsprechenden Krystallwasser haltenden Alloxan-Menge behandelt. Das Alloxan wurde in 100 ccm warmen Wassers gelöst, mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron versetzt und dann 5 g Pyrrol zugegeben. Das Pyrrol löst sich leicht. Die Flüssigkeit bleibt farblos oder nimmt eine leichte rosa Färbung an. Beim Abkühlen fallen völlig weisse Blättchen heraus, die nach dem Filtriren, kurzem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure schon völlig analysenrein sind. Die Analyse führte zur Formel: $C_8H_7N_3O_4$, welche die Summe eines Moleküls Alloxan und eines Moleküls Pyrrol darstellt.

| | Gefunden | | Ber. für $C_8H_7N_3O_4$ |
|---|----------|-------|-------------------------|
| C | 46.18 | — | 45.93 pCt. |
| H | 3.82 | — | 3.35 » |
| N | — | 20.54 | 20.10 » |

Der neue Körper ist unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther. Beim Erhitzen schmilzt er nicht, sondern zersetzt sich unter Hinterlassung eines schwer verbrennlichen Kohlerückstandes. In Aethyl- wie Methylalkohol, auch in warmem, ist er nur wenig löslich, leichter hingegen löst er sich in heissem Wasser oder in verdünntem Alkohol. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in farblosen Blättchen ab; aus der verdünnten alkoholischen Lösung in Form von kleinen Nadeln. Der Einwirkung des siedenden Wassers widersteht der Körper jedoch auf die Dauer nicht. Die Zersetzung tritt um so schneller ein, je weniger rein der Körper ist. Erhitzt man ihn mit viel Wasser (z. B. 1 g mit 50 ccm Wasser) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen, so färbt sich die Anfangs farblose Lösung violett, wird beim weiteren Kochen immer dunkler, schliesslich schmutzviolett bis fast ganz schwarz, unter Abscheidung eines ebenso gefärbten, amorphen Körpers. Während des Kochens bemerkt man dabei im Kühlrohr einige ölige Tropfen, die sich leicht als regenerirtes Pyrrol zu erkennen geben. Erhitzt man den Körper mit verdünnten Säuren, so tritt die Bildung des violetten Farbstoffes ungleich rascher ein.

Pyrrrolalloxan, wie wir den neuen Körper nennen wollen, giebt leicht eine Silberverbindung ($C_8H_5N_3O_4Ag_2$) beim Behandeln seiner Lösung in verdünntem wässrigem Ammoniak mit der nöthigen Menge salpetersauren Silbers. Es bildet sich sofort ein weisser Niederschlag, der nach dem Filtriren und Waschen, über Schwefelsäure im Vacuo bis zum constanten Gewicht getrocknet wird. Beim Stehen am Licht farbt sich die Verbindung rasch gelbbraun, beim Erhitzen zersetzt sie sich mit leichter Verpuffung. Die Silberbestimmung musste daher mit Salpetersäure im Rohr ausgeführt werden. Wie die Analyse ergab, enthält die Verbindung 2 Atome Silber.

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_5Ag_2N_3O_4$ |
|----|----------|-----------------------------|
| Ag | 50.97 | 51.06 pCt. |

Auch das Methylpyrrol ($C_4H_4NCH_3$) verbindet sich leicht mit Alloxan, woraus man schliessen kann, dass bei der Bildung des Pyrrrolalloxans der Iminwasserstoff des Pyrrols nicht ins Spiel kommt. Das Methylpyrrrolalloxan erhält man in Gestalt einer weissen, krystallinischen Fällung, wenn man zu einer wässrigen Alloxanlösung Methylpyrrol hinzugiebt. 5 g Methylpyrrol werden in eine warme, wässrige Lösung von reinstem Alloxan, entsprechend 1 Molekül zu 1 Molekül eingetragen. Das Methylpyrrol löst sich, wenn gleich schwieriger als das Pyrrol, unter leichter Gelbfärbung in der wässrigen Flüssigkeit. Kühlt man jetzt ab, so scheiden sich völlig weisse Blättchen ab, die aufs Filter gebracht, gewaschen und getrocknet werden. 5 g Methylpyrrol gaben so 11.6 g der neuen Verbindung. Die Analyse führte, wie zu erwarten stand, zur Formel:



| | Gefunden | Ber. für $C_9H_9N_3O_4$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 48.26 — | 48.43 pCt. |
| H | 4.28 — | 4.04 » |
| N | — 18.98 | 18.83 » |

Das Methylpyrrrolalloxan ist wenig löslich in kaltem Wasser, ebenso in Alkohol, auch in warmem; aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in Krystallen ab, die meistentheils gefärbt sind. In heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht. Die Lösung besitzt saure Reaction und lässt beim Abkühlen die darin enthaltene Menge in weissen Blättchen fallen. Kocht man das Methylpyrrrolalloxan längere Zeit mit Wasser, so zersetzt es sich theilweise gerade wie das Pyrrrolalloxan. Die Lösung wird grün, schliesslich gelbbraun, dabei bemerkt man eine kleine Menge freien Methylpyrrols. Kühlt man die Flüssigkeit jetzt ab, so scheidet sich der unverändert gebliebene Antheil der Substanz in stark gefärbten Krystallen ab.

Einwirkung von Kalihydrat auf Pyrrolalloxan.

Pyrrolalloxan löst sich leicht unter starker Ammoniakentwicklung in der Kälte in Kalihydrat, beim Erwärmen nimmt diese Entwicklung noch zu. Die Flüssigkeit, die im Anfang mehr oder weniger stark gelbbraun gefärbt ist, nimmt beim Kochen eine rothbraune Färbung an. Wir haben deshalb in der Folge ganz und gar die Erwärmung vermieden und nur das Product, das man bei Einwirkung von Kalihydrat auf Pyrrolalloxan in der Kälte erhält, näher untersucht. Säuert man die alkalische Flüssigkeit an, so entwickelt sich Kohlensäure, die Lösung färbt sich roth oder gelbbraun, und beim Abkühlen scheiden sich nach einiger Zeit in der Regel gefärbte Blättchen einer neuen, sauer reagirenden Verbindung ab. Das Studium dieser neuen Substanz wird indessen durch seine geringe Beständigkeit sehr erschwert. Nach vielfachen Versuchen gelang es uns, in der nachstehenden Weise den Körper im Zustande völliger Reinheit zu erhalten.

Zu 50 ccm einer 50proc. Lösung von Kalihydrat werden 10 g Pyrrolalloxan gegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich und nimmt unter reichlicher Ammoniakentwicklung eine leicht gelbe Farbe an. Man verdünnt mit 200—300 ccm Wasser, giebt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und kühlt unter beständigem Schütteln die Flüssigkeit ab, die sich rasch rothbraun färbt. Unter Entwicklung von Kohlensäure scheiden sich nach einiger Zeit Blättchen ab, die aufs Filter gebracht, mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure gewaschen und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet werden. Das Filtrat, das noch bemerkenswerthe Mengen desselben Körpers gelöst enthält, wird wiederholt mit Aether behandelt.

Der nach Abdunsten des Aethers bleibende krystallinische Rückstand wird auf's Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und wie oben behandelt. In dieser Weise erhält man aus 20 g Pyrrolalloxan bis zu 12 g des neuen mehr oder weniger intensiv roth gefärbten Rohproducts. Behufs Reinigung löst man es in wasserfreiem Essigäther und schüttelt die leicht erwärmte Lösung mit Thierkohle. Auf diese Weise erzielt man leicht eine Entfärbung der Flüssigkeit. Das leicht gelb gefärbte Filtrat wird sodann mit Petroleumäther versetzt. Man erhält so eine fast weisse, voluminöse Fällung, die auf's Filter gebracht, abgesaugt und zum Zweck der Analyse noch einige Male aus warmem Essigäther krystallisirt wird. Beim Abkühlen fallen weisse Blättchen heraus, die bei der Analyse mit der Formel: » $C_7H_6N_2O_3$ « übereinstimmende Zahlen gaben:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$ |
|---|----------|-------|-------|------------------------------|
| C | 50.12 | 50.29 | — | 50.60 pCt. |
| H | 3.75 | 3.76 | — | 3.61 » |
| N | — | — | 17.17 | 16.87 » |

Die so erhaltene Verbindung ist leicht löslich in warmen Alkohol, in Wasser und in Essigäther, weniger löslich in Aether und fast unlöslich in Benzol und Petroleumäther. Kocht man sie längere Zeit mit Wasser, so zersetzt sie sich; die Anfangs farblose Lösung färbt sich gelb, schliesslich roth; kühlt man bei diesem Punkt ab, so erhält man statt der farblosen Blättchen der ursprünglichen Substanz eine amorphe, lebhaft scharlach-roth gefärbte Masse, die nach längerer Zeit nach Braun umschlägt. Die aus dem Pyrrolalloxan durch Einwirkung von Kalihydrat erhaltene Substanz schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Hinterlassung von Kohle. Sie hat deutlich saure Reaction und löst sich leicht in den Hydraten und Carbonaten der Alkalien. Aus diesen Lösungen fällt sie auf Zusatz einer Säure wieder in Form von weissen Blättchen heraus. Die Fällung nimmt jedoch sehr bald hauptsächlich bei Anwendung von Salzsäure eine röthliche Färbung an. Die Silberverbindung ($C_7H_5AgN_2O_3$) erhält man bei Behandlung einer Lösung des neuen Körpers in verdünntem Ammoniak mit der gerade nöthigen Menge von salpetersaurem Silber. Es bildet sich eine weisse Fällung, die auf's Filter gebracht, gewaschen und bei 100^0 bis zum constanten Gewicht getrocknet wird.

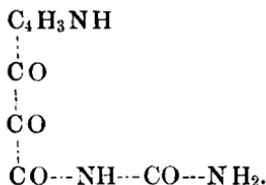
| | Gefunden | | | Ber. f. $C_7H_5AgN_2O_3$ |
|----|----------|-------|-------|--------------------------|
| C | 30.76 | 30.67 | — | 30.76 pCt. |
| H | 2.13 | 2.31 | — | 1.83 » |
| Ag | — | — | 39.52 | 39.56 » |

Aus dieser Silberverbindung kann man mit Hilfe von Jodmethyl zur Methylverbindung ($C_7H_5N_2O_3CH_3$) gelangen. — Die Reaction des Jodmethyls auf die oben beschriebene Silberverbindung vollzieht sich schon in der Kälte nach einiger Zeit, wurde jedoch im geschlossenen, bei 100^0 kurze Zeit erhitzten Rohre mit einem Ueberschuss von Jodmethyl vorgenommen. Der Rohrinhalt besteht aus einer schwarzen Masse. Beim Oeffnen entweicht Kohlensäure in grosser Menge. Der Rohrinhalt wird mit heissem Essigäther erschöpft, die rothbraun gefärbte Lösung längere Zeit mit Thierkohle geschüttelt und das von der Thierkohle getrennte Filtrat sodann mit Petroleumäther gefällt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wurde einige Male aus heissem Essigäther krystallisirt. Beim Abkühlen wurden weisse Blättchen von folgender Zusammensetzung erhalten.

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_8N_2O_3$ |
|---|----------|------------------------------|
| C | 53.42 | 53.33 pCt. |
| H | 4.78 | 4.44 » |

Die so erhaltene Methylverbindung ist löslich in Wasser, Alkohol und warmem Essigäther; völlig unlöslich hingegen in Aether und

Petroleumäther. Ihre wässrige Lösung besitzt keine saure Reaction und färbt sich auch bei längerem Kochen nicht. Sie löst sich nicht in den Hydraten und kohlensauren Alkalien und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Auf dem Platinblech erhitzt sublimirt sie zum Theil und schmilzt unter theilweiser Zersetzung. Einen deutlichen Schmelzpunkt besitzt sie indessen nicht, sondern zersetzt sich unter Schmelzen bei ca. 160—170°. — Wenngleich die eben beschriebenen Versuche noch nicht genügen, um mit Sicherheit die Constitution der neuen Verbindungen festzustellen, so glauben wir doch in Rücksicht auf das Erörterte und auf das Verhalten des Pyrrols im Allgemeinen, dass dem Pyrrolalloxan folgende Formel zukommt:

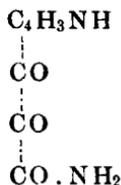


Als einfaches Additionsproduct des Pyrrols mit Alloxan kann man es desshalb nicht auffassen, da man in diesem Falle wohl durch Einwirkung des Kalihydrats Pyrrol wiedererhalten müsste, ferner ist, wie das aus dem Methylpyrrol erhaltene Methylpyrrolalloxan es wahrscheinlich macht, in der Verbindung der Iminwasserstoff des Pyrrols intact erhalten. Die Thatsache, dass aus beiden Körpern durch längeres Kochen mit Wasser geringe Mengen von Pyrrol und Methylpyrrol freigemacht werden, wäre immerhin noch kein absoluter Beweis gegen die von uns vorgeschlagene Formel, da auch die Carbo-pyrrolsäure z. B. unter diesen Bedingungen sich theilweise in Pyrrol und Kohlensäure zersetzt.

Der aus dem Pyrrolalloxan unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure durch die Einwirkung des Kalihydrats gemäss der Gleichung:



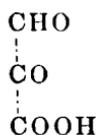
erhaltene Körper könnte folgende Formel:



haben. Seine sauren Eigenschaften wären dem Vorhandensein des Iminwasserstoffs des Pyrrols und dem Mesoxalsäurerest zu verdanken. Zu Gunsten dieser Formel spricht die Thatsache, dass dieser Körper

beim Schmelzen mit Kalihydrat Carbopyrrolsäure giebt; indessen ist die Menge der letzteren eine so geringe, dass der Werth dieser Reaction sehr beeinträchtigt wird. Durch Einwirkung von Barythydrat, durch weiter fortgesetztes Kochen mit Kalihydrat in wässriger Lösung, sowie durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (z. B. Chamäleonlösung) haben wir bisher weiter keine bemerkenswerthen Resultate erhalten können. Allen diesen Reactionen steht als Haupthinderniss die geringe Beständigkeit des Körpers entgegen, da sich derselbe, wie wir dies oben erwähnt, schon durch Kochen mit Wasser nach und nach in eine rothe, amorphe Masse verwandelt.

Bezeichnet man die bisher noch unbekanntte Verbindung:



als Mesoxylsäure, so könnte man den in Rede stehenden Körpern von den Formeln $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ und $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$, in Folge des eben auseinandergesetzten die Namen: Pyrrolmesoxylharnstoff und Pyrrolmesoxylamid geben.

Hier möchten wir noch anfügen, dass schon Schwarzenbach ¹⁾ angiebt, das Alloxan verbinde sich mit verschiedenen Basen. Von diesen Verbindungen werden einige durch Kalihydrat glatt zerlegt, während andere hingegen sich in dem Pyrrolalloxan analoger Weise zu verhalten scheinen. Das eingehende Studium dieser Körper, das augenblicklich von einem Schüler des hiesigen Instituts ausgeführt wird, ist möglicher Weise dazu angethan, um über die Constitution der von uns beschriebenen Verbindungen noch mehr Aufklärung zu geben.

Roma, Istituto Chimico, 5. Juni 1886.

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1859. 392.