

holischen Lösung des Dinitrotribromanthrachinons beim Erwärmen sofort eine prachtvoll purpurrothe Färbung der Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser ein dunkelvioletter Niederschlag fällt, der sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ziemlich leicht mit ausserordentlich schönen Farbennüancirungen wieder auflöst. Mit der näheren Untersuchung dieser Reaktionen, sowie der bei ihnen entstehenden Produkte bin ich soeben in Gemeinschaft mit Hrn. Campuzano beschäftigt.

Freiburg i/B., den 10. Juni 1881.

249. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber ein neues [drittes] im Dippel'schen Oele enthaltenes Homologes des Pyrrols.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich sind im nicht basischen Theile des animalischen Theeres das Pyrrol und seine Homologen enthalten. Bis jetzt wurden nur zwei dieser Letzteren (das Homo- und Dimethylpyrrol) isolirt und beschrieben.¹⁾

Bei der Untersuchung der zwischen 170° und 200° siedenden Fraktionen des rohen Oeles haben wir das dritte Homologe des Pyrrols entdeckt. Wir werden diese Verbindung

„Trimethylpyrrol“

nennen, obwohl wir bis jetzt nicht im Stande sind, die Anzahl und die Natur der Seitenketten zu bestimmen.

Die neue Verbindung haben wir auf folgende Art dargestellt:

Die zwischen 170 und 200° siedende Fraktion des rohen Thieröles wurde zur Entfernung der Fettsäurenitrile wiederholt mit Aetzkali gekocht und dann der fraktionirten Destillation unterworfen. Es wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, alles das, was unter 180° überging, zu sondern; die höher siedenden Oele wurden in 2 Partien, eine zwischen 180° bis 195° und die zweite zwischen 195 bis 205° aufgefangen, welche von einander getrennt weiter behandelt wurden.

Zur Isolirung des darin vermutheten neuen Pyrrols haben wir uns der Kaliumverbindung bedient. Das Kalium wirkt nur sehr langsam auf die höheren Pyrrole ein; wir mussten deshalb sehr lange (einige Tage) die Flüssigkeit in einem Oelbade am Rückflusskühler erhitzen und von Zeit zu Zeit die Kaliumstückchen eintragen. In dem Maasse als das Metall verschwindet, sammelt sich am Boden des Kolbens ein dunkelbraun gefärbtes schweres Oel an, welches beim Erkalten zu einer fast schwarzen, glänzenden, spröden, glasartigen Masse erstarrt.

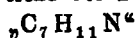
¹⁾ Diese Berichte XIII, 65—85 und Monatshefte f. Chemie I, 293—295.

Wenn das Kalium nicht mehr einwirkt, giesst man nach dem Erkalten das unangegriffene Oel ab, zerschlägt den Kolben, pulverisirt den festen Rückstand und wäscht ihn anhaltend mit absolutem Aether. Um das freie Pyrrol zu erhalten, behandelt man die Kaliumverbindung mit Wasser. Es sondert sich alsbald eine Schicht eines auf dem Wasser schwimmenden, dunkelbraun gefärbten Oeles ab, welches mit Wasserdämpfen abgetrieben wird.

Das vom Wasser getrennte Oel wurde nach dem sorgfältigen Trocknen mit Aetzkali fraktionirt destillirt.

Die beiden oben erwähnten Partien (180° — 195° und 195° — 205°) wurden, eine jede für sich, auf eben die beschriebene Weise behandelt, und die daraus erhaltenen Pyrrole ergaben bei der fraktionirten Destillation folgende Resultate.

Es ist nicht möglich, einen bestimmten Siedepunkt zu erhalten, vielmehr sahen wir uns genöthigt, folgende Fraktionen zu sondern und jede für sich zu analysiren. Wir fügen gleich hinzu, dass alle diese bei verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Partien dieselbe Zusammensetzung zeigten, welche der Formel:



entspricht.

Wir haben folgende Fraktionen analysirt:

- I. 180° — 182° ,
- II. 188° — 190° und
- III. 190° — 195° .

Die Analysen gaben folgende Resultate:

| I. Fraktion [180° — 182°]. | | | |
|---|----------|----------|------------------|
| | Gefunden | | Berechnet |
| | 1 | 2 | für $C_7H_{11}N$ |
| C | 76.89 | — | 77.06 pCt. |
| H | 10.15 | — | 10.10 - |
| N | — | 12.60 | 12.84 - |
| | 99.64 | | 100.00 pCt. |
| | | Gefunden | Berechnet |
| Dampfdichte ¹⁾ | | 3.76 | 3.78 |
| II. Fraktion [188° — 190°]. | | | |
| | Gefunden | | Berechnet |
| | 1 | 2 | für $C_7H_{11}N$ |
| C | 77.02 | — | 77.06 pCt. |
| H | 10.25 | — | 10.10 - |
| N | — | 12.46 | 12.84 - |
| | 99.73 | | 100.00 pCt. |

1) Nach Victor Meyer's Luftverdrängungs-Methoden.

| | Gefunden | Berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Dampfdichte | 3.83 | 3.78 |

III. Fraktion [190° — 195°].

| | Gefunden | Berechnet für C ₇ H ₁₁ N |
|---|----------|---|
| C | 76.82 | 77.06 pCt. |
| H | 10.51 | 10.10 - |

Aus diesen Zahlen geht somit mit Sicherheit hervor, dass in der vorliegenden Fraktion [180° — 195°] zwei oder mehrere Verbindungen von der Formel „C₇H₁₁N“ enthalten sind, wir halten es für sehr wahrscheinlich, dass darin die zwei isomeren Trimethylpyrrole vorkommen.

Die angegebenen Siedepunkte [180 — 182°, 188 — 190° und 190 — 195°] können natürlich nicht als physikalische Constanten betrachtet werden, da es nicht möglich ist, durch die fraktionirte Destillation allein die einzelnen Isomeren zu trennen.

Die Pyrrole der Formel „C₇H₁₁N“ sind, frisch destillirt, farblose, ölige Flüssigkeiten, die sich aber ungeheuer leicht am Licht und namentlich an der Luft gelb und endlich schwarzbraun färben. Auf Papier hinterlassen sie Flecke, die nach einigen Minuten eine rothbraune Färbung annehmen. Sie besitzen einen ziemlich starken, unangenehmen Geruch, welcher ein bischen an jenen des Pyrrols erinnert.

Sie sind wenig löslich in Wasser, leichter in concentrirten Mineralsäuren, aus welchen sie durch Wasser oder Alkalien herausgefällt werden. In Wasser suspendirt geben sie mit Quecksilberchlorid einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Die chlorwasserstoffsäure Lösung der Trimethylpyrrole reducirt Platinchlorid und giebt beim Kochen damit einen schwarzen Niederschlag. Ihre Dämpfe röthen einen in Salzsäure getauchten Fichtenspahn. Sie wirken sehr langsam auf das metallische Kalium ein, und die Kaliumverbindung ist glasartig und braun gefärbt.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Trimethylpyrrole gegen concentrirte Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung hat eine hellgelbe Farbe und kann zum Sieden erhitzt werden, ohne dass Verharzung eintritt. Letztere bemerkt man erst, wenn man die Flüssigkeit zur Trockene abdampft. Behandelt man aber den Rückstand mit Aetzkalken, so nimmt man neben Ammoniak einen Geruch nach Pyridinbasen wahr.

Wir haben dieses Verhalten weiter verfolgt und zu diesem Zwecke die Trimethylpyrrole mit concentrirter Salzsäure durch 2 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war gar kein Druck bemerkbar. Man verdampft den Inhalt derselben zur Trockene und destillirt den mit Aetzkali versetzten harzigen Rück-

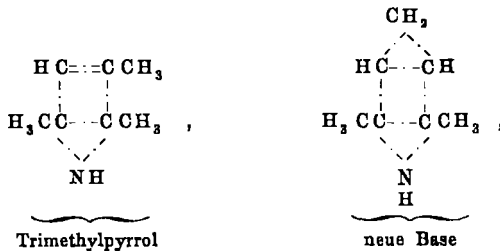
stand, in welchem aber deutlich farblose Krystalle zu erkennen sind, mit Wasserdämpfen. Es destillirt neben viel Ammoniak ein in Wasser lösliches, alkalisch reagirendes Oel und etwas rothe harzige Substanz.

Man neutralisirt mit Salzsäure, dampft zur Trockene ab, löst den rothviolett gefärbten, krystallinischen Rückstand in Wasser auf und destillirt ihn nach dem Alkalischemachen nochmals mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockene abgedampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt, mit viel festem Aetzkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung enthält die ganze Base und fast gar kein Ammoniak. Nach dem Verdunsten des Aethers löst man das Oel in Salzsäure und fällt fraktionirt mit Platinchlorid.

Das dunkelgelb gefärbte Platindoppelsalz gab, bei 105° getrocknet, einen Platingehalt von 31.65 pCt.

Eine Base von der empirischen Formel des Trimethylpyrrols würde als Platindoppelsalz $[C_7H_{11}N \cdot HCl \cdot PtCl_4]$ 31.23 pCt. Platin verlangen.

Wir glauben, dass in der That beim Erhitzen des Trimethylpyrrols mit Salzsäure eine molekulare Umlagerung stattfindet, welche vielleicht durch folgende Formeln darzustellen wäre:



in welchem Falle man mit einem „Dihydrolutidin“ zu thun hätte.

Wir halten diese Deutung deshalb für wahrscheinlich, weil der charakteristische Geruch der neuen Base und eine kürzlich von uns beschriebene Reaktion¹⁾ dafür zu sprechen scheinen.

Wir hoffen in Bälde auf diesen Körper zurückkommen zu können.

Wir haben nicht versucht, das Acetylderivat des Trimethylpyrrols darzustellen, weil uns das Vorhandensein der Imidgruppe in dieser Base schon durch die Existenz einer Kaliumverbindung derselben und durch die Analogie mit den zwei anderen schon bekannten, ebenfalls im Thieröl vorkommenden Homologen des Pyrrols, genügend bewiesen erscheint.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1158.

Schliesslich halten wir es für nicht überflüssig, sämtliche bisher bekannte wirkliche Homologe des Pyrrols in eine Tabelle zusammenzufassen und sie den entsprechenden Verbindungen aus der Pyridinreihe gegenüber zu stellen:

| Pyrrolreihe | | Pyridinreihe | |
|--|--------------------|------------------------|------------|
| | Siedepunkt | | Siedepunkt |
| Pyrrol [C ₄ H ₅ N] ¹⁾ | 126° ²⁾ | Pyridin | 117° |
| Homopyrrol [C ₅ H ₇ N] ³⁾ | 142—143° | Picolin ⁵⁾ | 140.1° |
| α- und β- | 147—148° | α- und β- | 133.9° |
| Dimethylpyrrol [C ₆ H ₉ N] ⁴⁾ | 165° (?) | Lutidin ⁶⁾ | 150—170° |
| Trimethylpyrrol [C ₇ H ₁₁ N] | 180—195° | Collidin ⁷⁾ | 180—195° |

Wir hoffen alsbald diese Reihe zu vervollständigen.

Rom, Istituto Chimico, den 8. Juni 1881.

250. A. Ladenburg: Versuche zur Synthese von Tropin und dessen Derivate.

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

Schon in einer früheren Mittheilung habe ich einige Versuche veröffentlicht, welche die Synthese von Tropin und von Abkömmlingen desselben bezweckten (vergl. diese Berichte 14, 227). Da diese Absicht damals nicht erreicht wurde, so habe ich diese Versuche in der schon damals angedeuteten Richtung fortgesetzt und theile jetzt einige weiter so gewonnenen Resultate mit, welche allerdings das gesteckte Ziel nicht erreichen liessen.

I. Valeryltrimethylaminbromür.

Die Darstellung dieser Verbindung habe ich schon früher besprochen (l. c.). Sie entsteht aus Trimethylamin und Valerylenbromür.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1158.

²⁾ Diese Berichte XIII, 65—85.

³⁾ Diese Berichte XIII, 65—85 und XIV, 1058.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 65—85.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 2008—2010.

⁶⁾ Monatshefte für Chemie I, 46.

⁷⁾ Diese Berichte XIV, 1002.