

296. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Homopyrrol (Methylpyrrol).

(Eingegangen am 22. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das erste Homologe des Pyrrols wurde 1880 im Thieröl von Weidel und dem einen von uns¹⁾ entdeckt, indessen bisher noch wenig eingehend untersucht. Ein Jahr später zeigte der eine von uns, dass das im Thieröl enthaltene Product ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen²⁾ sei. Das Studium der Homologen des Pyrrols wurde jedoch nicht fortgesetzt, da es zunächst darauf ankam, das Pyrrol selbst genauer kennen zu lernen. Die in dieser Hinsicht in den letzten Jahren gefundenen Thatsachen gestatten uns jetzt, das Studium der höheren Pyrrole wieder aufzunehmen, und sind wir heute im Stande, über die von uns bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Homopyrrol erhaltenen Resultate zu berichten.

Das zu unseren Versuchen dienende Homopyrrol wurde aus der über 140° siedenden Fraction des Thieröls gewonnen, nachdem letzteres vorher von den Pyridinbasen und den Nitrilen der fetten Säuren befreit war. Die Gewinnung geschah nach der jüngst von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dennstedt veröffentlichten Methode³⁾, d. h. unter Anwendung von kaustischem Kali anstatt Kaliums. Enthält das rohe Oel noch Pyrrol, so verbindet sich das letztere leichter mit Kali als die höheren Homologen; wendet man daher anfangs das Kali nicht im Ueberschuss an und wiederholt mehrmals die Operation, so sammeln sich die höheren Pyrrole in den Producten der letzten Operationen an. Die geschmolzene Masse, aus den Kaliverbindungen und unangegriffenem Kali bestehend, ist immer stark gefärbt; nachdem man sie sorgfältig von dem unverändert gebliebenen Oel zunächst durch Abgiessen, dann durch mehrmaliges Waschen mit wasserfreiem Aether getrennt hat, zersetzt man sie mit Wasser.

Das Gemisch der höheren Pyrrole, das sich in Gestalt eines stark gefärbten Oels abscheidet, wird mit Wasserdampf destillirt, und das schliesslich erhaltene Product einer fractionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 140—153° übergehende Antheil enthält die Homopyrrole und wurde direct von uns zu den nachstehenden Versuchen verwendet. — Noch wollen wir bemerken, dass die höheren Homologen des Pyrrols in sehr kleinen Mengen in dem von uns ver-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 77

²⁾ Diese Berichte XIV, 1056.

³⁾ Diese Berichte XIX, 173.

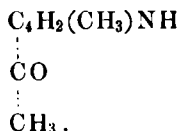
arbeiteten Thieröle enthalten waren; es scheint daher, dass die quantitative Zusammensetzung des Dippel'schen Oels merklich verschieden in den Oelen verschiedener Herkunft sei.

Auf das bei 140—153° siedende Oel liessen wir nun Essigsäureanhydrid unter Zugabe von frisch geschmolzenem essigsaurem Natrium einwirken in völlig analoger Weise wie bei der Darstellung des Acetylpyrrols und Pyrrolmethylketons¹⁾. 25 g Homopyrrol werden jedesmal mit 150 g Essigsäureanhydrid und 30 g frisch geschmolzenem essigsaurem Natron in einem mit Rückflusskühler verbundenen im Oelbade befindlichen Kolben 6—8 Stunden lang bis zum Aufkochen des Gemisches erhitzt. Beim Abkühlen wird der Kolbeninhalt theilweise fest. Um den Ueberschuss von Essigsäureanhydrid zu entfernen, wird die stark gefärbte Masse unter vermindertem Druck im Wasserbade destillirt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht ein gelb gefärbtes Oel über, das einen entfernt an Bittermandelöl erinnernden Geruch besitzt, auf welches wir weiter unten zurückkommen werden; der andere Theil der Reactionsproducte ist in dem wässrigen braun gefärbten, zum Theil verharzten Destillationsrückstand enthalten. Die freie Essigsäure wird mit kohlensaurem Natron abgestumpft und der ganze Kolbeninhalt wiederholt mit Aether erschöpft. Die Aetherauszüge lassen beim Abdampfen eine ölige, braune Flüssigkeit zurück, die aus einer kleinen Retorte destillirt wurde. Die zuerst übergehenden Antheile sind fast völlig farblos und erstarren zum Theil schon im Kühlrohr, die letzten Destillate sind hingegen gelb gefärbt und flüssig. Stellt man die so erhaltenen Producte in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, so werden sie zum Theil fest und bleiben auch in diesem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Filtriren mit Hülfe einer Saugpumpe gelingt es leicht, die krystallinische Masse von dem sie begleitenden Oel zu trennen. Stellt man letzteres von Neuem einige Zeit in das Kältegemisch, so kann man noch weitere Mengen fester Substanz gewinnen. — Die auf diese Weise erhaltene krystallinische Masse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten fielen kleine, weisse Nadeln heraus, die nach öfteren Krystallisationen constant bei 85—86° schmolzen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit der Formel: $C_4H_3N(CH_3)(COCH_3)$ übereinstimmten.

	Gefunden		Ber. für C_7H_3NO
	I.	II.	
C	67.85	67.88	68.29 pCt.
H	7.49	7.57	7.32 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2348.

Die so erhaltene Verbindung muss als ein Acetylabbkömmling des Homopyrrols aufgefasst werden, in dem die Acetylgruppe an den Kohlenstoff und nicht an den Stickstoff gelagert ist. Mit heisser Kalilösung wird sie nicht zersetzt; mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man eine Silberverbindung: ein Beweis, dass der Imidwasserstoff des Pyrrols noch vorhanden ist. Die neue Verbindung ist also ein Homologes des Pyrrolmethylketons und muss bezeichnet werden als: Methylpyrryl-methylketon oder Pseudoacetylhomopyrrol entsprechend der Formel:



Das Methylpyrrylmethylketon schmilzt bei 85—86° und siedet, ohne sich zu zersetzen, bei 240°; es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform. Unter siedendem Wasser schmilzt es zu einem farblosen Oel, das sich nach und nach auflöst. Beim Abkühlen fällt es in Form von kleinen, weissen Nadeln heraus. Die Dämpfe der neuen Verbindung besitzen einen Geruch, der sehr an den des Pyrrolmethylketons erinnert.

Die Silberverbindung, $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{NAg}$, erhält man als weisse Fällung, wenn man zu der wässrigen Lösung des Methylpyrrylmethylketons eine Lösung von salpetersaurem Silber und einige Tropfen Ammoniak hinzufügt.

Bei der Analyse wurde erhalten:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{ONAg}$
Ag	47.02	46.96 pCt.

Das ölige, gelbbraune Filtrat, das von dem oben beschriebenen Körper getrennt war, zeigte auch nach längerem Verweilen in dem Kältegemisch keine Neigung, fest zu werden. Beim Destilliren jedoch erstarrten die ersten bei 235—250° übergehenden Antheile leicht, die letzten bei 250—270° siedenden, stark gefärbten Fractionen waren nur sehr schwierig in einem Kältegemisch zur Krystallisation zu bringen. Der feste, von dem Oel durch Filtration wieder befreite und zwischen Fliesspapier abgepresste Theil ist nun ein Gemisch von Verbindungen, die näher zu bestimmen uns bisher nicht gelang; er ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, woraus er sich jedoch immer in Oelform abscheidet. Die Menge an Material, worüber wir augenblicklich verfügten, gestattete uns nicht ein eingehenderes Studium dieser Fraction.

Der oben erwähnte Antheil des ursprünglichen Reactionsproducts, der mit Wasserdampf übergegangen war, wurde noch einige Male mit

Wasserdampf destillirt, um ihn völlig von den oben beschriebenen, weniger flüchtigen Körpern zu befreien. Das schliesslich erhaltene Destillat wurde mit Aether erschöpft. Der Aetherrückstand, ein gelbgefärbtes Oel, wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Die Flüssigkeit beginnt bei 185° zu sieden, und die bei 194 bis 205° übergehende Hauptfraction kann in einen bei 194—200° und einen weniger reichlichen, bei 200—205° siedenden Antheil zerlegt werden.

Die Zusammensetzung dieser zwischen 194 und 205° siedenden Fractionen ist die gleiche, es ist daher wahrscheinlich, dass sie ein Gemisch von isomeren Verbindungen vorstellen. Nach oft wiederholten Destillationen haben wir zwei Fractionen erhalten können, von denen die eine bei 196—197°, die andere bei 202—203° siedete, welche Siedepunkte wir jedoch nicht als physikalische Constanten hinstellen möchten.

Die Analyse dieser beiden Fractionen führte zu der schon oben angegebenen Formel: $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$
	Fr. 196—197°	Fr. 202—203°	
C	68.20	68.46	68.29 pCt.
H	7.53	7.66	7.32 »

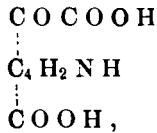
Die in dem mit Wasserdampf übergehenden Antheil der Rohproducte enthaltenen Verbindungen haben also genau dieselbe Formel, wie der oben beschriebene bei 85—86° schmelzende Körper; wegen ihrer Eigenschaften müssen sie als höhere Homologe des Acetylpyrrols, in dem die Acetylgruppe am Stickstoff gebunden ist, aufgefasst werden. Sie sind fast unlöslich in Wasser, geben mit ammoniakalischer Silberlösung keine Silberverbindung und werden durch kaustische Alkalien leicht verseift. Sie besitzen einen an Bittermandelöl etwas erinnernden Geruch, der jedoch deutlich verschieden ist von dem des Acetylpyrrols.

Beim Einwirken von Essigsäureanhydrid auf die in der Fraction 140—153° enthaltenen Homopyrrole erhält man also hauptsächlich zwei Verbindungen: ein Methylpyrrylmethylketon, das bei 85 bis 86° schmilzt und bei 240° siedet, und ein bei ca. 196—197° siedendes Acetylhomopyrrol. Die von Weidel und von dem einen von uns¹⁾ beschriebene Homoacetylverbindung war augenscheinlich ein Gemenge dieser Körper.

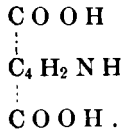
Wir sind gegenwärtig mit dem Studium der Oxydationsproducte dieser Substanzen beschäftigt, und hauptsächlich zu diesem Zweck

¹⁾ Diese Berichte XIII, 78.

haben wir uns eine gewisse Menge des bei 85—86° schmelzenden Methylpyrrylmethylketons dargestellt. Wir wollen hier kurz erwähnen, dass wir durch Oxydation des Pyrrylendimethyldiketons mit Chamäleonlösung eine Carbopyrrylglyoxylsäure,



erhalten haben, deren Methyläther bei 144—145° schmilzt, und durch Schmelzen mit Kalihydrat aus ersterer Säure eine Pyrroldicarbon- säure,



Der Schmelzpunkt der Methylverbindung dieser Säure liegt bei 132°.

Wir hoffen nun, aus dem Methylpyrrylmethylketon durch Oxydation und Schmelzen mit Kali desgleichen eine Pyrroldicarbonsäure zu erhalten, und werden auf diese Weise feststellen können, ob die Methyl- und Acetylgruppe im Methylpyrrylmethylketon dieselben Stellungen einnehmen, wie die beiden Acetylgruppen im Pyrrylendimethyldiketon.

Schliesslich werden wir auch noch die Pseudoacetylcarbopyrrolsäure der Oxydation unterwerfen und die Oxydationsproducte mit den aus den übrigen Verbindungen erhaltenen vergleichen.

Mit diesen Untersuchungen, die wir binnen Kurzem zu Ende zu führen hoffen, glauben wir zur Entwicklung der Isomeren in der Pyrrolreihe, die bisher noch so wenig bekannt waren, beitragen zu können.

Roma. Istituto chimico. 1. Mai 1886.