

von Neuem mit C-Acetylpyrrol, C-Diacetylpyrrol u. s. w. resp. mit α -Acetylpyrrol, α - β -Acetylpyrrol, sobald die relative Stellung zum Stickstoff erkannt sein wird, bezeichnen kann, welche Bezeichnung alsbald die Entstehung dieser Körper durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids erkennen lässt.

459. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Paraldehyds auf das Pyrrol.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli von Hrn. M. Dennstedt.)

Wie wir am Schluss des vergangenen Jahres der Gesellschaft mittheilten¹⁾, war unsere Annahme, dass man, gemäss den bekannten Reactionen, nach welchen sich das Pyrrol in Pyridinderivate umwandeln lässt, durch Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrol das gleiche Ziel erreichen könne, vom Versuche nicht bestätigt worden.

Wir haben zunächst die Einwirkung des Paraldehyds auf das Pyrrol studirt und wollen unsere bisher gemachten Erfahrungen in Folgendem zusammenfassen.

Werden die beiden Flüssigkeiten zu ungefähr gleichen Gewichtstheilen mit einander gemischt und fügt man einige Gramm gekörnten Chlorzinks hinzu, so tritt alsbald unter Braunfärbung Erwärmung ein, die sich nach kurzer Zeit bis zum freiwilligen Aufsieden steigert; die condensirten Dämpfe lassen Wasserbildung erkennen.

Da wir, wie erwähnt, die Entstehung eines Picolins vermutheten, verfahren wir anfangs in folgender Weise. Als die freiwillige Reaction zu erlahmen begann, kochten wir noch einige Zeit am Rückflusskühler im Oelbade, setzten Wasser hinzu und destillirten im Wasserdampfstrom; es ging neben Wasser nur unangegriffener Paraldehyd über, während eine nicht unbeträchtliche Menge braunen Harzes im Kolben zurückblieb. Nachdem der Paraldehyd entfernt war, wurde überschüssiges Aetzkali hinzugefügt und, obwohl der erwartete Pyridingeruch ausblieb, die Wasserdampfdestillation fortgesetzt. Das Harz schmolz, das Destillat zeigte aber weder alkalische Reaction, noch war in ihm ein neu entstandenes Product wahrzunehmen. Wir entleerten nunmehr den Kolbeninhalt, wuschen nach dem Erkalten das

¹⁾ M. Dennstedt und J. Zimmermann, Diese Berichte XVIII, 3316.

zu einer glasigen Masse erstarrte Harz mit Wasser und unterwarfen es nach dem Trocknen der Destillation, die wir bis zur Verkohlung der ganzen Masse fortsetzten, wobei das Thermometer über 200° stieg. Das übergegangene, stark nach Pyrrol riechende Oel wurde fractionirt; es enthielt beträchtliche Mengen unangegriffenen Pyrrols, ca. die Hälfte, dann stieg das Thermometer schnell, blieb einige Zeit zwischen 160° bis 170° constant und stieg zuletzt bis gegen 190° , wobei aber ein sehr dunkel gefärbtes Oel überging.

Der zwischen 160 und 170° übergegangene Theil hatte einen sehr Pyrrol ähnlichen Geruch, der stark an die im Thieröl enthaltenen höheren Pyrrole erinnerte.

Aus dem geschilderten Versuch schlossen wir, einmal, dass sich bei der Reaction ein höheres Pyrrol gebildet habe, und ferner, dass dieses sowohl, wie auch das Pyrrol selbst, mit dem Chlorzink eine durch siedendes Wasser oder Alkali nicht, wohl aber durch Destillation zerlegbare Doppelverbindung eingehe.

Um zunächst die letztere Annahme zu prüfen, wurden 10 g reinen Pyrrols mit ca. 60 g Toluol verdünnt und mit einigen Gramm gekörnten Chlorzinks gekocht, es trat in gleicher Weise schon nach kurzer Zeit Harzbildung ein; das gebildete Harz wurde, nachdem nach dem Erkalten das Toluol abgesotten und die zurückgebliebene Masse mit Aether gewaschen war, der Destillation unterworfen. Wir konnten auf diese Weise in der That einen grossen Theil des angewandten Pyrrols, allerdings durch harzige Zersetzungsproducte etwas verunreinigt, zurückgewinnen.

Der Gedanke lag nahe, diese Reaction für die Gewinnung der Pyrrole aus dem Thieröl in Anwendung zu bringen.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden ca. 50 g gereinigten Thieröles, d. h. von Basen und Säurenitrilen befreiten Thieröles, in der angegebenen Weise mit Chlorzink behandelt. Das schliesslich in nicht sehr beträchtlicher Menge gewonnene Oel zeigte allerdings die charakteristischen Eigenschaften der Pyrrole, ist aber durch harzige Zersetzungsproducte verunreinigt, so dass diese Gewinnungsart mit der von Ciamician und dem Einen von uns¹⁾ angegebenen Methode weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht einen Vergleich aushalten kann. — Wir kehrten nunmehr zu unserem ersten Versuche zurück, den wir in folgender Weise abänderten. Zu einem Gemisch von 50 g Pyrrol und 50 g Paraldehyd werden ca. 12 g gekörntes Chlorzink gefügt; nach Beendigung der freiwilligen Reaction wird noch einige Zeit am Rückflusskühler im Metallbade gekocht, die noch heisse Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte gegossen und direct der fractio-

¹⁾ Ciamician und Dennstedt, Diese Berichte XIX, 173.

nirten Destillation unterworfen. Das Thermometer steigt anfangs bis etwas über 100° , wobei Wasser und Paraldehyd übergeht. Das Wasser zeigt stark saure Reaction. Das Thermometer bleibt dann einige Zeit bei 124° (Paraldehyd) und 133° (Pyrrol) constant, steigt dann allmählich bis gegen 200° ; in der Retorte bleibt eine ziemliche Menge einer glänzenden, porösen Kohle zurück. Das gewonnene Oel wird nun sorgfältig fractionirt, die zwischen 135 und 160° übergehenden Antheile vermindern sich sehr schnell und nach fünf- bis sechsmaliger Wiederholung hat man nur noch Pyrrol, über die Hälfte der angewandten Menge, eine grössere zwischen 160 — 170° und eine kleinere zwischen 175 — 185° siedende Fraction isolirt.

Aus 100 g Pyrrol werden ca. 50 — 60 g unverändert zurückgewonnen, von der Fraction 160 — 170° ca. 8 g und von der letzten Fraction nur wenig mehr als 2 g.

Die in den beiden letzten Fractionen enthaltenen Oele sind wahre Pyrrole mit unveränderter Imidgruppe, sie geben sowohl beim Kochen mit Kalium als mit Aetzkali Kaliumverbindungen, unterscheiden sich aber wesentlich in ihrem Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

Das höher siedende Oel löst sich in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen unter Braunfärbung auf, wird aber durch Zusatz von Alkali, wie es scheint, unverändert wieder ausgefällt. Das Verhalten der niedriger siedenden Fraction gegen concentrirte Salzsäure werden wir weiter unten näher beschreiben.

Die weitere Untersuchung des höher siedenden Oeles behalten wir uns vor, vielleicht ist Condensation zwischen 2 Mol. Pyrrol und 1 Mol. Aldehyd in analoger Weise eingetreten, wie sie von Arnold Peter¹⁾ zwischen dem Thiophen und dem Chloral beobachtet worden ist.

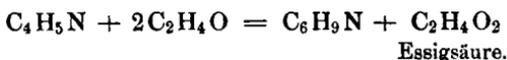
Der zwischen 160 und 170° übergehende Antheil wurde in wasserfreiem Toluol gelöst und mit überschüssigem Aetzkali einige Stunden gekocht. Schon nach kurzer Zeit bemerkt man auf dem geschmolzenen Aetzkali eine durchsichtige Schicht, die sich allmählich vermehrt. Diese Kaliumverbindung unterscheidet sich von denjenigen der höheren Pyrrole aus dem Thieröl, die stets dunkelbraun bis schwarz gefärbt sind, durch eine schöne goldgelbe Färbung. Sobald keine Zunahme der Kaliumverbindung mehr zu beobachten ist, wird das Sieden unterbrochen, nach dem Erkalten das Toluol von dem erstarrten Kali und der erstarrten Kaliumverbindung abgegossen, der Kolbeninhalt mehrere Male mit Eitel-Aether gewaschen, durch Wasserzusatz zersetzt und das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mit Kali getrocknet, im

¹⁾ Diese Berichte XVII. 1341.

Wasserbade abgesotten und der Rückstand fractionirt. Der grösste Theil siedet nunmehr zwischen 163—165^o, ein Siedepunkt, der durch Wiederholen der geschilderten Manipulation nicht mehr geändert wird. Das frisch destillirte Oel ist vollkommen farblos, von pyrrolartigem, namentlich an die höheren Pyrrole erinnerndem, aber etwas beissendem Geruch. Der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, färbt sich das Oel bald braun bis schwarz. Mit Quecksilberchlorid giebt es einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich in concentrirter Salpetersäure auflöst. Die Analysen führten zu der Formel C₆H₉N.

	Theorie	Versuch				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	75.79	67.07	75.70	—	—	
H	9.47	9.96	9.72	—	—	»
N	14.74	—	—	14.41	14.80	»

Die Substanz ist demnach C-Aethylpyrrol¹⁾ oder C-Dimethylpyrrol und offenbar entstanden nach der Gleichung:



Nach dieser Reaction ist es also zum ersten Male gelungen, direct an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff des Pyrrols durch ein Alkoholradical zu ersetzen.

Schon vor einigen Jahren ist von H. Weidel und G. Ciamician²⁾ aus dem Thieröl ein Pyrrol der Zusammensetzung C₆H₉N isolirt und vorläufig mit dem Namen Dimethylpyrrol belegt worden. Später wurde dasselbe von L. Knorr³⁾ als $\alpha\delta$ -Dimethylpyrrol erkannt. Obwohl dieses C-Dimethylpyrrol mit unserem synthetisch erhaltenen den gleichen Siedepunkt zeigt (165^o), sind die beiden Verbindungen, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, nicht identisch.

Da es uns wahrscheinlich erscheint, dass bei der Umwandlung zweier Aldehydmoleküle in 1 Molekül Essigsäure und die Gruppe CH₃—CH= die beiden Kohlenstoffatome sich nicht trennen, so wollen wir das synthetisch erhaltene Pyrrol vorläufig mit dem Namen C-Aethylpyrrol belegen, behalten uns aber vor, den Beweis für diese Annahme durch die Oxydation beizubringen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf C-Aethylpyrrol.

Nach der schon mehrfach beschriebenen Methode wurden 20 g C-Aethylpyrrol mit 120 g Essigsäureanhydrid und 24 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 6—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht,

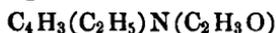
¹⁾ In Betreff der Nomenclatur siehe vorhergehende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte XIII, 78.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1565.

nach dieser Zeit das überschüssige Essigsäureanhydrid im luftverdünnten Raum abgesotten und der Kolbenrückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Es geht ein schweres Oel über mit einem Geruch, der dem des N-Acetylpyrrols zum Verwechseln ähnlich ist. Sobald nur noch geringe Mengen des Oels überdestilliren, wird die Operation unterbrochen, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem Wasser und Essigsäure übergegangen sind, steigt das Thermometer schnell bis über 200°, die Hauptmenge geht über bei 210—230°. Ist die Temperatur über 245° gestiegen, so wird die Flamme entfernt, der schwarze Kolbeninhalt auf C-Acetyläthylpyrrol, das ebenfalls etwas mit Wasserdämpfen flüchtig ist, weiter verarbeitet.

N-Acetyläthylpyrrol. Obwohl es uns nicht gelang, selbst durch sorgfältiges Fractioniren aus dem bei 220—230° siedenden Theil ein Oel von constantem Siedepunkt zu gewinnen, haben wir doch das mehrfach destillirte Product der Analyse unterworfen, deren Zahlen mit der Zusammensetzung



gut übereinstimmen.

	Theorie	Versuch		pCt.
		I.	II.	
C	70.07	70.12	—	
H	8.03	8.47	—	»
N	10.21	—	10.61	»

Die Substanz ist frisch destillirt vollkommen farblos, färbt sich am Licht und an der Luft sehr schnell braun und verharzt. Durch Kochen mit Alkali wird die Acetylgruppe abgespalten und C-Aethylpyrrol regenerirt.

C-Acetyl-C-Aethylpyrrol. Der Kolbeninhalt, aus welchem die N-Acetylverbindung abgetrieben war, wurde mit viel Wasser versetzt, mit Thierkohle gekocht und abfiltrirt. Beim Erkalten trübte sich das Filtrat, doch erst nachdem man von Neuem mit Aether ausgeschüttelt und das rückständige Oel von Neuem unter Zuhülfenahme von Thierkohle in siedendem Wasser löste und das Filtrat wiederum mit Aether ausschüttelte, erstarrte das so gewonnene Oel nach 24stündigem Stehen zu einer blättrigen Krystallmasse. Man kann dieselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol reinigen. Da dieselbe hierbei aber sehr schwer und meist ölig ausfällt, ist es vortheilhafter, das Rohproduct durch Auftragen auf eine Thonplatte von anhaftendem Oel zu befreien und dann der Destillation zu unterwerfen. Man erhält so eine schöne, vollkommen farblose Krystallmasse, die bei 47° schmilzt und bei 249—250° siedet. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung: $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NH}$.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	70.07	70.40	69.92 pCt.
H	8.03	8.41	8.36 »

Die Verbindung ist durch kochendes Alkali nicht zerlegbar. Löst man sie in sehr verdünntem Alkohol auf und fügt in berechneter Menge Silbernitrat hinzu, so entsteht zunächst nur eine geringe Trübung, auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Die Verbindung $C_4H_2(C_2H_5)(C_2H_3O)NAg$ verlangt 44.25 pCt. Silber, gefunden wurde 44,35 pCt. Silber.

Ebenso wie C-Acetylpyrrol selbst, giebt auch das C-Acetyläthylpyrrol leicht ein Condensationsproduct mit dem Benzaldehyd.

Kocht man C-Acetyläthylpyrrol ca. $\frac{1}{4}$ Stunde mit der ungefähr gleichen Menge Benzaldehyd und verdünntem Alkali am Rückflusskühler, so erhält man nach dem Erkalten eine krystallinische, gelb gefärbte Masse, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so lange, gelb gefärbte Krystallnadeln der Verbindung



die den constanten Schmelzpunkt 149—150° zeigen.

Löst man die Substanz in Alkohol auf, fügt in berechneter Menge Silbernitrat, ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzu, filtrirt von einer geringen Menge entstandener Unreinigkeit ab, setzt dann einige Tropfen alkoholischen Ammoniaks hinzu und giesst in Wasser, so erhält man die Silberverbindung in Gestalt eines voluminösen, gelben Niederschlags. Derselbe muss, um von mitgerissenem C-Aethylcinnamylpyrrol befreit zu werden, nach dem Trocknen einige Male mit Aether ausgezogen werden. Die Verbindung $(C_4H_2(C_2H_5)N Ag)CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ verlangt 32.83 pCt. Ag, gefunden 32.62 pCt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf C-Dimethylpyrrol.

Schon im Jahre 1880 ist von Weidel und Ciamician¹⁾ das C-Dimethylpyrrol der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unterworfen worden. Da zu jener Zeit das merkwürdige Verhalten des Pyrrols selbst gegen Essigsäureanhydrid noch nicht bekannt war, so war es denkbar, dass eine etwa entstandene C-Acetylverbindung übersehen wurde und dies um so mehr als die Genannten nur mit geringen Mengen gearbeitet hatten. Wir haben deshalb den Versuch wiederholt und in genau derselben Weise verfahren, wie oben für das C-Aethylpyrrol angegeben ist. Wir wollen gleich hier bemerken, dass sich in

¹⁾ Diese Berichte XIII, 78.

der That eine C-Acetylverbindung bildet, dass sich aber alles vereinigt, die Gewinnung dieser Substanz in reinem Zustande zu erschweren.

Die Reaction verläuft in analoger Weise, wie oben angegeben. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid im luftverdünnten Raum abgesotten war, wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei sich aber nur sehr allmählich in der Vorlage ein schweres Oel mit dem charakteristischen Geruch der N-Acetylverbindungen ansammelte. Da das gebildete N-Acetyldimethylpyrrol nur schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist, unterbrachen wir nach einiger Zeit die Destillation, fügten zum Kolbeninhalt einen Ueberschuss von Wasser, kochten einige Zeit mit Thierkohle und filtrirten. Das Filtrat trübte sich beim Erkalten und schied ein schweres Oel aus, das jedoch überwiegend aus der N-Acetylverbindung bestand. Wir zogen mit Aether aus und unterwarfen den Extract der Destillation. Von einem auch nur annähernd constanten Siedepunkt des Products ist keine Rede, die Hauptmenge geht bei 260—280° über. Ganz ebenso verhält sich das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel. Dass man es hier hauptsächlich mit der N-Acetylverbindung zu thun hat, ist schon von Weidel und Ciamician nachgewiesen worden, wir sind ebenso wenig wie jene in der Lage, einen bestimmten Siedepunkt anzugeben.

Als das Thermometer bis 280° gestiegen war, befand sich im Siedekolben nur noch eine geringe Menge einer schwarzen, harzigen Materie, die wir nunmehr in heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle lösten und filtrirten.

Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, es hinterbleibt eine geringe Menge eines dickflüssigen Oeles, das selbst nach längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Es wurde deshalb von Neuem mit Thierkohle in Wasser gekocht u. s. w. und das restirende Oel sich selbst überlassen. Nach wochenlangem Stehen konnte man in der stark verharzten Masse deutlich Krystallnadeln unterscheiden. Wir wiederholten deshalb die angegebene Operation noch einmal, und erstarrte das gewonnene Oel nach 24 stündigem Stehen zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse, die aber noch stark mit Oel durchsetzt war. Um sie von diesem Oel zu befreien, wurde die Substanz auf eine poröse Thonplatte gestrichen; die Masse wurde nach einiger Zeit farblos und zeigte den unscharfen Schmelzpunkt 83—85°. Obleich sie sich in den meisten Lösungsmitteln auflöst, ist es uns nicht gelungen, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, da sie sich nur schwierig und schlecht krystallisirend abscheidet. Wir haben die Acetylirung noch einmal mit 20 g C-Dimethylpyrrol unternommen und gleich in der Weise verfahren, dass wir das gewonnene Oel mehrfach destillirten und die jedesmal im Siedekolben zurückbleibende, geringe Menge schwarzer Materie durch Lösen

in Wasser unter Zusatz von Thierkohle in angegebener Weise zu reinigen suchten. Die Ausbeute ist so gering, die Reinigung so schwierig, dass wir vorläufig nicht die genügende Menge analysenreiner Substanz erzielen.

Wir versuchten deshalb die Silberverbindung herzustellen und durch deren Untersuchung die Constitution und Zusammensetzung eines C-Dimethyl-C-Acetylpyrrols zu bethätigen. Löst man die Verbindung in sehr verdünntem Alkohol und setzt in berechneter Menge Silbernitrat hinzu, so entsteht nur geringe Trübung, durch einige Tropfen Ammoniak wird ein unbedeutender Niederschlag erzeugt, der sich sehr schnell zu bräunen beginnt. Nach kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit durch reducirtes Silber vollkommen geschwärzt. Das N-Acetyldimethylpyrrol in gleicher Weise behandelt reducirt Silberlösung nicht.

Was die Gewinnung und Reindarstellung der C-Acetylverbindung in diesem Falle so schwer gelingen lässt, erklärt sich dadurch, dass die N-Acetylverbindung ebenfalls schwer mit Wasserdämpfen übergeht und namentlich in heissem Wasser nicht unbedeutend löslich ist, ferner liegen wahrscheinlich die Siedepunkte der beiden Verbindungen so nahe bei einander, dass sie sich durch Fractioniren nur schwierig trennen lassen.

Trotz der Unvollständigkeit der geschilderten Versuche nehmen wir keinen Anstand, die bei 83—85° schmelzende Verbindung als C-Acetyl-C-Dimethylpyrrol anzusprechen und behalten uns vor, auf diesen Körper noch einmal zurückzukommen. Jedenfalls glauben wir mit Sicherheit schon durch diesen Versuch den Nachweis geliefert zu haben, dass unser synthetisches Pyrrol, C_6H_9N , von dem Siedepunkt 163—165° nicht identisch ist mit dem von Weidel und Ciamician beschriebenen Dimethylpyrrol von demselben Siedepunkt.

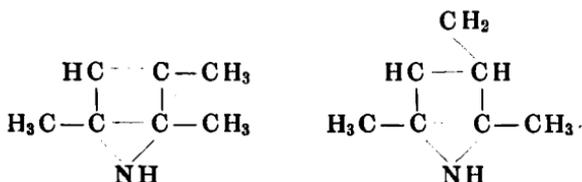
Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf C-Aethylpyrrol.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des C-Aethylpyrrols gegen concentrirte Salzsäure. Erwärmt man auf einem Uhrglase einige Tropfen des Oels mit concentrirter Salzsäure, so löst sich dasselbe unter Braunfärbung vollkommen klar auf, ohne dass Verharzung eintritt. Lässt man die Lösung erkalten, so scheiden sich am Rande deutlich Krystallnadeln ab, und setzt man einen Ueberschuss von Alkali hinzu, so nimmt man namentlich beim Erwärmen den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen wahr.

Ein ähnliches Verhalten ist im Jahre 1881 von Ciamician und dem Einen von uns¹⁾ bei den aus dem Thieröl isolirten Pyrrolen der

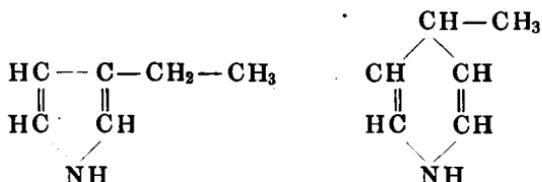
¹⁾ Ciamician und Dennstedt, Diese Berichte XIV, 1341.

Zusammensetzung $C_7H_{11}N$ beobachtet und durch die Annahme erklärt worden, dass durch den Einfluss der concentrirten Salzsäure eine Umlagerung im Sinne folgender Formeln stattfindet:



Eine Platinbestimmung im Platindoppelsalz der neuen Base bestätigte die Annahme der Bildung eines Dihydrolutidins¹⁾.

Hiernach ist anzunehmen, dass durch den Einfluss der concentrirten Salzsäure aus dem synthetischen C-Aethylpyrrol ein Dihydropicolin gebildet wird, ein Vorgang, der in folgenden Formeln, wenn wir die uns wahrscheinlicher dünkende Bayer'sche Constitutionsformel des Pyrrols²⁾ als Grundlage annehmen, graphischen Ausdruck findet:



Eine derartige Umlagerung setzt voraus, dass sich die Aethylgruppe im Pyrrolkern in der β -Stellung befindet und könnte nach unserer Ansicht wohl zur Entscheidung von Constitutionsfragen in der Pyrrolreihe Verwerthung finden. Wir kommen auf diese Frage, deren Lösung wir durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf die beiden isomeren C-Methylpyrrole näher zu kommen hofften, weiter unten zurück.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf das C-Aethylpyrrol verfahren wir in folgender Weise:

3 g C-Aethylpyrrol wurden ungefähr mit dem fünffachen Volumen starker Salzsäure im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 120—140° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich kein Druck, der Inhalt bestand aus einer braunschwarzen, etwas verharzten Masse. Sie wurde in einen Kolben entleert und unter Abkühlung, mit einem

¹⁾ In der angeführten Abhandlung ist die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes durch einen Druckfehler zu $(C_7H_{11}N \cdot HClPtCl_4)$ anstatt $(C_7H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ angegeben worden. M. Dennstedt.

²⁾ Siehe Diese Berichte XVIII, 3318.

starken Ueberschuss von Aetzkali versetzt, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es entweicht viel Ammoniak, daneben ist aber ein starker Geruch nach Pyridin wahrnehmbar. Sobald das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt, wird die Destillation unterbrochen, mit Salzsäure stark angesäuert und zur Trockene gedampft. Beim Eindampfen tritt Dunkelfärbung ein, man löst den krystallinischen Rückstand von Neuem in Wasser und wiederholt nach dem Alkalischemachen die Wasserdampfdestillation. Beim zweiten Eindampfen des angesäuerten Destillats tritt nur noch geringe Trübung ein.

Man bringt die Lösung auf ein kleines Volumen, filtrirt von abgetrennten braunen Flocken ab, macht in einem kleinen Scheidetrichter mit festem Aetzkali stark alkalisch, wobei grosse Mengen von Ammoniak entweichen und schüttelt mit Aether aus. Beim vorsichtigen Absieden des Aethers bleibt eine geringe Menge eines basischen, stark nach Pyridin riechenden Oels, dessen Menge allerdings nicht zur Bestimmung des Siedepunktes ausreichte. Es wurde mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure begannen sich rothe Nadeln eines Platinsalzes, das in Wasser sehr leicht löslich ist, abzuscheiden. Wir setzten deshalb zur Lösung starken Alkohol und einen Ueberschuss von Aether, sofort fällt ein hellgelb gefärbtes, krystallinisches Salz aus, das abfiltrirt, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen wurde.

Ein Platinsalz der Zusammensetzung



erfordert 32.82 pCt. Platin, gefunden wurde 32.50 pCt. Platin.

Einwirkung concentrirter Salzsäure auf C-Dimethylpyrrol.

Schon von Weidel und Ciamician wird in der oben angezogenen Abhandlung angegeben, dass das Dimethylpyrrol nur schwer von Säuren angegriffen wird und dabei braunroth gefärbte, weiche Massen bildet. Wir können diese Angabe nur bestätigen.

Mit kalter Salzsäure bleibt das Dimethylpyrrol unverändert, beim Erwärmen löst es sich darin unter geringer Verharzung auf. Wenn man auf einem Uhrglase einen Tropfen des Oels unter Erwärmen in concentrirter Salzsäure löst und dann erkalten lässt, so scheiden sich am Rande deutliche Krystalle aus. Wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt, so fällt ein schwarzes Oel aus, das beim Erkalten zu einer weichen Harzmasse erstarrt. Selbst beim Erhitzen ist der Geruch nach Pyridinbasen nur sehr schwach wahrzunehmen, ebenso nach Ammoniak. Trotzdem wird rothes Lackmuspapier von den Dämpfen stark gebläut. Wir halten es für nöthig, dieses Verhalten des C-Dimethylpyrrols näher zu studiren.

Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf die isomeren C-Methylpyrrole.

Die oben geschilderte Umlagerung homologer Pyrrole in Pyridinderivate setzt, wie erwähnt, voraus, dass der β -Wasserstoff durch eine Alkylgruppe vertreten ist. Der Gedanke lag nahe, diese Annahme an den beiden bekannten C-Methylpyrrolen durch Einwirkung concentrirter Salzsäure zu prüfen.

Ein Pyrrol von der Zusammensetzung C_5H_7N wurde zuerst von Weidel und Ciamician¹⁾ aus der höher siedenden Fraction des Thieröls isolirt und als Homopyrrol mit dem Siedepunkt 145.5⁰ bezeichnet. Kurze Zeit darauf gelang es Ciamician²⁾, durch Zersetzung der beiden Carboxypyrrolsäuren nachzuweisen, dass in der zwischen 140—150⁰ siedenden Fraction des Thieröls zwei isomere Methylpyrrole enthalten seien, die er mit α -Homopyrrol, Sdp. 147—148⁰ und β -Homopyrrol, Sdp. 142—143⁰, gemäss der α - und β -Homocarboxypyrrolsäure, aus welchen sie entstehen, benannte. Wenn man sich der von Ciamician und Dennstedt³⁾ angegebenen Methode zur Darstellung der Pyrrole aus dem Thieröl bedient, so macht man alsbald die Beobachtung, dass die höher siedenden sich nicht mit dem Kali verbinden, so lange noch niedriger siedende Pyrrole in der Flüssigkeit vorhanden sind⁴⁾.

Um deshalb die beiden isomeren C-Methylpyrrole aus der zwischen 140—150⁰ siedenden Fraction des entsprechend gereinigten Thieröls zu gewinnen, haben wir die letztere immer nur mit sehr geringen Mengen Aetzkali am Rückflusskühler gekocht; sobald sich eine gewisse Menge der Kaliumverbindung abgeschieden, haben wir erkalten gelassen, das unangegriffene Oel abgegossen, die dunkel gefärbte Kaliumverbindung mit Eiteläther gewaschen und durch Wasser zersetzt. Die ersten Fractionen enthielten noch Pyrrol, der Siedepunkt der nächsten Fraction lag bei 142—143⁰, der der letzten bei 147—148⁰. Obwohl wir der Meinung waren, dass wir, um vollständig reine Producte zu erhalten, diese Operation hätten noch einmal wiederholen müssen, haben wir von dieser Wiederholung Abstand genommen, weil wir augenblicklich nicht über genügende Mengen der entsprechenden Thierölfraction verfügten. Die beiden Fractionen wurden in derselben Weise, wie oben, der Einwirkung der concentrirten Salzsäure ausgesetzt und aus beiden stark nach Pyridin riechendes Oel erhalten; aus der höher siedenden Fraction jedoch in beträchtlich höherem

¹⁾ Diese Berichte XIII, 77.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1057.

³⁾ Diese Berichte XIX, 173.

⁴⁾ S. auch Ciamician und Silber, Diese Berichte XIX, 1408.

Maasse. Aus den gewonnenen Basen wurden, wie oben geschildert, ebenfalls die Platinsalze dargestellt und analysirt. Das Platinsalz eines »Dihydropyridins« von der Zusammensetzung $(C_5H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$ verlangt 34.32 pCt. Platin. Es wurden gefunden in dem aus der niedern Fraction dargestellten Salz 34.50 pCt. Platin, in dem der höheren 34.35 pCt. Platin.

Wir wollen es vorläufig unentschieden lassen, ob in der niederen Fraction doch noch gewisse Mengen der höheren enthalten waren, oder ob durch den Einfluss der concentrirten Salzsäure vielleicht eine Umlagerung stattgefunden hat. Demgemäss wollen wir uns auch jeder theoretischen Schlussfolgerung enthalten, bis wir die besprochenen Versuche mit grösseren Mengen unzweifelhaft reinen Materials wiederholt haben.

Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass sich bei der Darstellung der verschiedenen höheren Pyrrole aus dem von uns verwandten Thieröle eine nicht unbedeutliche Menge vom ungefähren Siedepunkt 155° ansammelte. Wir behalten uns eine Untersuchung dieser Fraction, in welcher wir ein noch unbekanntes homologes Pyrrol vermuthen, vor.

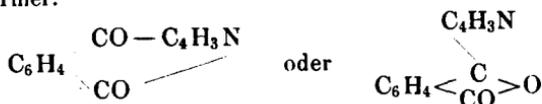
Endlich sei noch einmal wiederholt, dass ausser Aldehyden auch Ketone sich mit dem Pyrrol durch gekörntes Chlorzink condensiren lassen; in ähnlicher Weise wirkt auch der Acetessigäther ein. Mit der letzteren Reaction, bei welcher wir ähnliche Condensationsproducte, wie sie von Pechmann und C. Duisberg¹⁾ durch Condensation von Phenolen mit Acetessigäther gewonnen haben, erwarten, sind wir augenblicklich beschäftigt.

460. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die C-Methylpyrrole.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

Von Ciancician und Dennstedt²⁾ ist bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Pyrrol ein Körper erhalten worden, welchem sie die Formel:



zuertheilt und den sie demgemäss mit dem Namen Pyrrolybenzo-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2119.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2957.