

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.

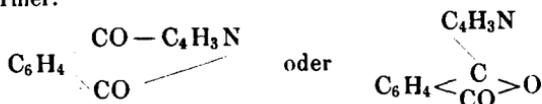
Endlich sei noch einmal wiederholt, dass ausser Aldehyden auch Ketone sich mit dem Pyrrol durch gekörntes Chlorzink condensiren lassen; in ähnlicher Weise wirkt auch der Acetessigäther ein. Mit der letzteren Reaction, bei welcher wir ähnliche Condensationsproducte, wie sie von Pechmann und C. Duisberg¹⁾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



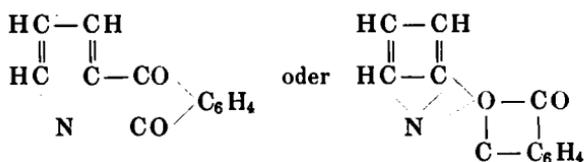
zuertheilt und den sie demgemäss mit dem Namen Pyrrolbenzo-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2119.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2957.

säureanhydrid resp. Pyrrolenphtalid belegten, jedoch die zweite Formel als die wahrscheinlichere annahmen.

Wenn man die in der Benzolreihe geltenden Anschauungen auf das Pyrrol und seine Derivate überträgt, und es lässt sich vorläufig dagegen kaum ein Einwand erheben, so kann eine derartige Condensation zwischen dem Pyrrol und dem Phtalsäureanhydrid, gleichgültig, welche der beiden obigen Formeln man als richtig anerkennen will, nur zwischen dem Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom eintreten, was deutlicher hervortritt, wenn man die beiden Formeln in folgender Weise schreibt:



Es wird demnach die Reaction zwischen dem Phtalsäureanhydrid und einem Pyrrolderivat nur dann eintreten können, wenn in dem letzteren noch ein Wasserstoffatom der α - resp. δ -Stellung vertretbar vorhanden ist.

In diesem Sinne, glauben wir, lässt sich die Reaction zur weiteren Klarlegung von Constitutionsfragen in der Pyrrolreihe nutzbar machen.

Ehe wir jedoch die Reaction, wie unsere Absicht ist, auf das synthetische C-Aethylpyrrol¹⁾ und das C-Dimethylpyrrol aus dem Thieröl anwandten, schien es uns nöthig, dieselbe zunächst gegenüber den beiden isomeren C-Methylpyrrolen zu prüfen. Besitzt das Pyrrol eine symmetrische Constitution, d. h. ist der α - und δ -Kohlenstoff gleichwerthig, so müssen sich aus beiden C-Methylpyrrolen, denn mag die Methylgruppe sitzen, wo sie will, stets bleibt ein Wasserstoff der Orthostellung zum Stickstoff frei, durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid zwei verschiedene Phtalide gewinnen lassen. Diese Annahme ist durch den Versuch bestätigt worden. Wir verwandten zu unseren Versuchen die C-Methylpyrrole, wie sie aus dem Thieröl in der in der vorhergehenden Mittheilung geschilderten Weise gewonnen werden. Das niedriger siedende Methylpyrrol konnte nach dieser Darstellung noch geringe Mengen des höher siedenden enthalten, das höher siedende glauben wir als vollkommen rein ansprechen zu können.

Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das bei 142—143⁰ siedende C-Methylpyrrol.

Erhitzt man 5 g C-Methylpyrrol, gelöst in dem dreifachen Volumen Eisessig, mit ungefähr 10 g Phtalsäureanhydrid während 5 Stunden

¹⁾ Siehe die vorige Mittheilung.

im geschlossenen Rohr auf ca. 200^o, so wird der Inhalt nach dieser Zeit aus einer halbfesten, schwarzen Masse gebildet, die sich mit Hülfe von heissem Alkohol leicht in eine Schale bringen lässt. Man verdampft zunächst auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockene, um die zugesetzte Essigsäure zu entfernen, und krystallisirt dann den stark verkohlten Rückstand mehrfach aus nicht zu wenig siedendem Alkohol um. Schon nach einigen Krystallisationen scheiden sich aus dem stets etwas eingedampften Filtrate rothgelb gefärbte, lange Nadeln aus, die aber ihre schöne rothbraune Farbe, die für den aus dem Pyrrol selbst gewonnenen Körper charakteristisch ist, bei öfterem Umkrystallisiren in ein schmutziges Bismarckbraun verwandeln. Um den Körper vollkommen rein zu erhalten, ist es vorzuziehen, denselben einige Male zu sublimiren; man erhält ihn dann in der Form schön citronengelb gefärbter, gefiederter Krystallnadeln, die bei 205^o erweichen und bei 215^o zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen sind. Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und ziemlich leicht löslich in Eisessig und Aether.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung: $C_{13}H_9NO_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	73.93	74.21 pCt.
H	4.26	4.27 »

Der Körper zeigt das Verhalten eines Säureanhydrids; er löst sich beim Erwärmen in verdünnter Kalilauge auf, und nach dem Ansäuern lässt sich aus dieser Lösung die freie Säure mit Aether ausschütteln. Beim Verdampfen des letzteren bleibt die Säure in Gestalt eines braungefärbten Oeles zurück, das beim ruhigen Stehen schon nach kurzer Zeit Krystallisationscentren erkennen lässt, die sich nach 24 Stunden über die ganze Masse verbreiten. Oft bilden sich hierbei in geringer Menge schön ausgebildete, glasglänzende, vollkommen farblose Krystalle. Man kann die Säure unzersetzt aus siedendem Wasser umkrystallisiren, besser ist es, sie durch mehrfaches Lösen in warmem Aether, Schütteln der Lösung mit Thierkohle und ruhiges Stehenlassen der filtrirten Flüssigkeit zu reinigen.

Man erhält sie dann gut krystallisirt und vollkommen farblos. Bei 150^o beginnt sich die Substanz zu bräunen und schmilzt bei 159^o zu einer schwarzen Flüssigkeit, die wenig höher erhitzt sich vollkommen zersetzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	68.12	67.78 pCt.
H	4.80	5.13 »

Die Säure geht leicht in ihr Anhydrid über, sowohl durch Erhitzen, wobei allerdings gleichzeitig starke Zersetzung eintritt, als auch

leichter, wenn man sie in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak kocht.

Silbersalz ($C_{13}H_{10}NO_3Ag$). Dasselbe wird in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers erhalten, wenn man zu einer Lösung der Säure in verdünntem Alkohol Silbernitratlösung und einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. In überschüssigem Ammoniak ist das Salz auflöslich.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.14	32.23 pCt.

Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das bei 147—148° siedende C-Methylpyrrol.

Wir verfahren genau in derselben Weise, wie oben geschildert. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erhitzen, selbst wenn man die Temperatur auf 240° getrieben hat, eine noch flüssige, schwarzgefärbte Masse dar. Dieselbe wurde mit heissem Alkohol aufgenommen und auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft. Selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren des schwarzen Rückstandes ist es uns nicht gelungen, eine vollkommene Reinigung zu erzielen, stets erhielten wir stark braun gefärbte Krystallkrusten. Erst durch mehrfaches Umsublimiren erhielten wir den Körper in gelben, den erst beschriebenen ähnlichen Krystallnadeln, die bei 151° erweichen und bei 157° zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeuten sind sehr schlecht; aus 20 g C-Methylpyrrol erhielten wir ca. 1 g reiner Substanz, von dem zuerst beschriebenen Körper ca. 5 g. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	73.93	73.77 pCt.
H	4.26	4.73 »

Auch dieser Körper zeigt, wie der zuerst beschriebene, das Verhalten eines Säureanhydrids; er löst sich in warmer, verdünnter Kalilauge auf, und nach dem Ansäuern lässt sich aus der Lösung mittels Aether die freie Säure ausschütteln. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die neue Säure als braunroth gefärbtes Oel zurück, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer röthlich gefärbten, körnig-krystallinischen Masse erstarrt. Durch Waschen mit kaltem Alkohol, der allerdings einen nicht unbeträchtlichen Theil der Säure auflöst, erhält man farblose Krystalle, welche bei 170—172° zu einer dunkelroth bis schwarz gefärbten Flüssigkeit schmelzen und um einige Grade höher erhitzt sich zersetzen. Das Silbersalz wird als weisses Krystallpulver erhalten, wenn man zu einer Lösung der Säure in Ammoniak Silbernitrat hinzufügt.