

526. G. Ciamician und F. Anderlini: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf einige Pyrrolderivate.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Das Verhalten des Pyrrols zu den Jodalkylen ist bis jetzt noch nicht eingehend untersucht worden, und zwar hauptsächlich wohl deshalb, weil beim Erhitzen von Pyrrol mit Jodmethyl oder Jodäthyl vorwiegend harzartige Producte erhalten werden. Das Pyrrol verbindet sich nicht direct mit den Jodalkylen und um die tertiären Pyrrole zu erhalten, ist es nöthig, die Kaliumverbindung des Pyrrols bei der Reaction zu verwenden. Allerdings verläuft auch in diesem Falle der Process nicht immer in glatter Weise und es bilden sich namentlich mit den höheren Jodalkylen und besonders beim Einhalten höherer Temperaturen, neben den gewünschten tertiären Pyrrolen, höher siedende Körper noch unbekannter Natur, die sogar zu mancher Täuschung Veranlassung gegeben haben.¹⁾

Aus diesen Gründen hat der Eine von uns, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Silber, schon im vergangenen Jahre seine Aufmerksamkeit auf diese Reactionen gewendet, um so mehr, als es sich herausstellte, dass beim Erhitzen von Pyrrol mit Jodmethyl in Gegenwart von Kali und besonders beim Erhitzen von carbopyrrolsaurem Alkali mit Jodmethyl sich kleine Mengen von Verbindungen von ausgesprochen basischen Eigenschaften bilden. Die kaum begonnene Untersuchung gewann alsbald ein erhöhtes Interesse durch die inzwischen erschienene Arbeit von E. Fischer und A. Steche²⁾ über die Methylierung der Indole, in welcher gezeigt wurde, dass diese Körper sich dabei in Hydrochinoline verwandeln, weil es dadurch im hohen Grade wahrscheinlich erschien, dass das Pyrrol ein ähnliches Verhalten zeigen würde und zur Entstehung von hydrirten Pyridinen Veranlassung geben könnte.

Es zeigte sich indessen, dass die Untersuchung ohne Anwendung grösserer Mengen vom Ausgangsmateriale nicht durchzuführen war, und wir sind daher der Firma Kalle & Co. zu Biebrich am Rhein und dem dortigen Chemiker Hrn. Dr. Ed. Hepp zu vielem Danke verbunden für die Zuvorkommenheit, mit welcher sie uns eine grössere Menge Carbopyrrolsäure zur Verfügung gestellt haben.

¹⁾ Siehe: Ljubawin, Diese Berichte II, 99 und Ch. Bell, *ibid.* XI, 1810.

²⁾ Diese Berichte XX, 818 und *Ann. Chem. Pharm.* 242, 348.

I. Ueber die Einwirkung des Jodmethyls auf carbopyrrolsaures Natron.

Die Reaction zwischen Pyrrol und Jodmethyl verläuft am besten, wenn man ersteres in Form von carbopyrrolsaurem Alkali verwendet; dabei tritt die Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure aus. Wir erhitzten je 5 g Natronsalz mit 10 g Jodmethyl und 7 g Methylalkohol im Rohr auf 120° durch 12 Stunden. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure und der zum grössten Theile flüssige, stark gefärbte Röhreninhalt hat deutlich saure Reaction, die von freier Jodwasserstoffsäure herrhrt. Beim Destilliren im Dampfstrom entweichen im Anfang Jodmethyl und Methylalkohol, dann gehen beträchtliche Mengen Carbopyrrolsauremethylester über. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet festes Aetzkali eine Oelschicht ab, die beim abermaligen Destilliren mit Wasserdampf mit Leichtigkeit übergeht. Am Anfang destillirt neben Ammoniak ein in Wasser leicht lösliches, stark alkalisches Oel, zum Schlusse gehen schwer lösliche Producte, die sich namentlich beim stärkeren Erhitzen der Röhren in grösserer Menge bilden, über, welche für sich weiter behandelt wurden.

Die stark alkalische, wässrige Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt und zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand dann wiederholt mit starker Salzsäure aufgenommen, in der Wärme digerirt, um die pyrrolartigen Substanzen zu verharzen, und schliesslich mit Kali destillirt. Die zu Anfang übergehenden, in Wasser löslichen Antheile wurden mit festem Kali vom Wasser abgeschieden, durch Sieden über Baryt entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Das so erhaltene Product hat jedoch keinen constanten Siedepunkt, sondern geht zwischen 140° und 170—180° über, und es wurden die folgenden Fractionen getrennt aufgefangen:

140—150° ungefähr $\frac{1}{5}$,

150—160° ungefähr $\frac{3}{5}$, und

160—170° etwa $\frac{1}{5}$ des Ganzen ausmachend.

Ein kleiner, im Destillationskolbchen zurückgebliebener Antheil wurde mit den schon erwähnten, in Wasser unlöslichen Producten vereinigt. Die drei Fractionen zusammengenommen, aus 170 g carbopyrrolsaurem Natron erhalten, wogen etwa 10g.

Die in diesen Fractionen enthaltenen Substanzen haben ziemlich übereinstimmende Eigenschaften. Sie besitzen alle einen gewissermaassen an Pyrrol und an Pyridin zugleich erinnernden Geruch, färben sich an der Luft braun, namentlich die höher siedenden, und lösen sich in Säuren unter starker Wärmeentwicklung. Die sehr leicht löslichen salzsauren Salze geben die folgenden Reactionen:

Mit Platinchlorid sehr leicht lösliche Platindoppelsalze.

Mit Goldchlorid: schwer lösliche, ölig ausfallende Doppelsalze, die dann krystallinisch erstarren.

Mit Jodkalium-Jodwismuth: eine harzige, rothe Fällung.

Mit Jodkalium-Jodcadmium: eine gelbe krystallinische Fällung.

Mit Jodquecksilber-Jodkalium: eine ölige Ausscheidung, die nach einiger Zeit fest wird.

Mit Pikrinsäure: in Alkohol leicht lösliche, krystallinische Niederschläge.

Zur Abscheidung der in den genannten Fractionen enthaltenen Basen erwiesen sich am geeignetsten die Golddoppelsalze, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass eine vollständige Trennung durch fractionirte Destillation nicht zu erzielen war.

Die erste Fraction wurde daher mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid in salzsaurer Lösung versetzt und die nach einiger Zeit fest werdende, ölige Ausscheidung aus sehr verdünnter, siedender Salzsäure umkrystallisirt. Wenn die Verdünnung richtig getroffen ist, scheiden sich beim Erkalten gelbe, in eigenthümlicher Weise gruppirte Nadeln einer bei 109—110° schmelzenden Goldverbindung aus, die dann in reichlicher Menge aus den 2 anderen Fractionen erhalten wurde.

Dem Doppelsalz kommt die Zusammensetzung



zu, wie dies die folgende Analyse beweist:

	Gefunden	Berechnet
C	22.56	22.68 pCt.
H	3.43	3.36 »
Au	41.31	41.20 »

Die Menge desselben, die sich aus dieser Fraction gewinnen liess, war eine sehr geringe und reichte nur für die analytischen Bestimmungen aus. Aus den Mutterlaugen, welche die Hauptmenge der in dieser Fraction vorhandenen Basen enthielten, konnte indessen, trotz der dabei verwendeten Mühe, keine einheitliche Substanz abgeschieden werden. Diese Basen enthielten weniger Kohlenstoff als die eben beschriebene, ihre Goldsalze sind leichter in Wasser löslich als das bei 109—110° schmelzende und gaben bei der Analyse einen Goldgehalt, der zwischen 41.9 und 42.9 pCt. schwankte.

Da es bei dem vorhandenen Materiale nicht möglich war, alle in der Reaction entstandenen Verbindungen zu studiren, so haben wir uns auf die nähere Untersuchung der beiden höheren Fractionen beschränken müssen, welche glücklicherweise vorwiegend aus jener Base bestanden, die wir schon in der ersten Fraction angetroffen und durch das Goldsalz charakterisirt hatten. Bei nochmaliger Destillation der Fractionen 150—160° und 160—170° zeigte es sich, dass der Siedepunkt der darin in vorwiegender Menge enthaltenen Verbindung unge-

fähr bei 160° liegen müsse. Ein kleiner Antheil des Destillates wurde nun in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid fast vollständig ausgefällt und die ölige Ausscheidung nach dem Erstarren wiederholt aus siedender, sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Das so erhaltene, dem früher beschriebenen identische, bei $109\text{--}110^{\circ}$ schmelzende Goldsalz gab bei der Analyse mit der schon erwähnten Formel übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{15}NHCl \cdot AuCl_3$
C	22.87	22.68 pCt.
H	3.65	3.36 »
N	3.12	2.96 »
Au	41.20	41.20 »

Diese schöne Golddoppelverbindung krystallisirt aus siedendem Wasser, beim Erkalten, in sehr charakteristischer Weise. Da sie unter Wasser schmilzt, so scheidet sie sich aus concentrirten Lösungen wieder ölig aus, verdünntere Lösungen setzen beim Abkühlen kleine netzartig gruppirte Nadelchen ab und bei einer gewissen Verdünnung erhält man längere, gitterartig aneinander gelagerte Nadeln, so dass die Krystallhäufchen das Aussehen eines weitmaschigen, goldenen Gewebes darbieten. Aus sehr verdünnten Lösungen scheiden sich schliesslich lange, flache Nadeln aus, die in der Regel fast rechtwinkelig übereinander gelagert sind.

Wir freuen uns in der Lage zu sein, eine von Hrn. Prof. Dr. Panebianco ausgeführte krystallographische Bestimmung dieses Körpers hier mittheilen zu können ¹⁾:



»Unter dem Mikroskop beobachtet man die Combination $(100) (110) (111) (\bar{1}11)$ (s. Fig.),
 $\infty P \infty P - P + P$

meistens sind aber die Krystalle gekreuzt, wobei die Axen z der beiden Individuen einen Winkel von ca. $86\frac{1}{4}^{\circ}$ mit einander bilden. Es handelt sich also um Zwillinge mit der Zwillingsfläche $(\bar{1}01) P \infty \infty$.

»An einigen makroskopischen Krystallen, die ausser den obgenannten Formen auch $(001) 0 P$ zeigen, wurde gemessen:

$$100 : 110 = 28^{\circ} \text{ circa}$$

$$\bar{1}00 : \bar{1}11 = 51 \quad \text{»}$$

$$\bar{1}10 : \bar{1}11 = 43\frac{1}{2} \quad \text{»}$$

Daraus ergeben sich, da die Substanz, wie aus den optischen Eigenschaften hervorgeht, monoklin ist, die Constanten:

$$a : b : c = 5\frac{1}{3} : 10 : 5\frac{1}{4} \text{ und } \beta = 85\frac{4}{5}^{\circ}.$$

¹⁾ Die ausführliche Beschreibung ist in der Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana nachzulesen.

Spaltbarkeit vollkommen nach (100).

Schwach doppelt brechend, die Dispersion horizontal, $\rho > \nu$. Die erste Mittellinie ist positiv und fast normal auf (100).

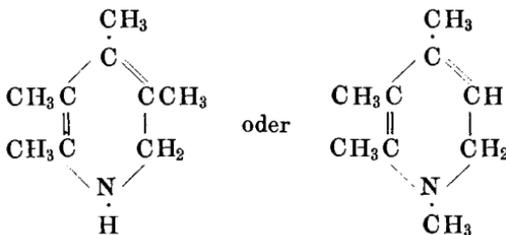
An einer Platte (100) wurde in der Luft und bei Anwendung von Sonnenlicht der optische Axenwinkel ungefähr 91° gefunden.

Aus den Mutterlaugen der eben beschriebenen Krystalle wurde keine andere Verbindung erhalten, nur aus dem ersten Filtrate schieden sich durch vollständige Ausfällung mit Goldchlorid andere Körper aus, die wir nicht näher untersuchen konnten.

Aus dem bisher Mitgetheilten geht nun hervor, dass bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das carbopyrrolsaure Natron, neben dem Carbopyrrolsäuremethylester, ein Gemenge verschiedener Basen entsteht, unter welchen eine, bei ungefähr 160° siedende Verbindung von der Formel: $C_9H_{15}N$ vorwaltend.

Dieser Körper hat, wie man sieht, die Zusammensetzung eines Pentamethylpyrrols, da es aber ausserordentlich unwahrscheinlich ist, dass ein Pyrrolabkömmling so ausgesprochene basische Eigenschaften besitze, wie jene der eben beschriebenen Verbindung, so wird man die Annahme, diesen Körper als ein Tetramethyldihydropyridin zu betrachten, nicht unberechtigt finden. Auf diese Weise wird das Verhalten des Pyrrols zu Jodmethyl (denn die Carbopyrrolsäure reagiert in unserem Falle wie freies Pyrrol) jenem der Indole, die sich dabei in Hydrochinoline verwandeln, vergleichbar. Der wichtigste Unterschied würde darin liegen, dass das Pyrrol durch die Einwirkung des Jodmethyls bei erhöhter Temperatur erst seine Methinwasserstoffe gegen Methylene umtauscht und sich dann in die Pyridinbase verwandelt. Auf diese interessante, bisher nicht beobachtete Eigenschaft des Pyrrols werden wir am Schlusse dieser Mittheilung noch zurückkommen.

Wenn man den Körper $C_9H_{15}N$ als eine hydrirte Pyridinbase betrachtet, so bleibt noch, um seine Constitution festzustellen, übrig zu entscheiden, ob diese Base secundärer oder tertiärer Natur ist, denn wie man sieht ist damit die Frage, welche von den beiden folgenden Formeln ¹⁾ ihr zukomme, eng verknüpft.



¹⁾ Es braucht kaum gesagt zu werden, dass diese zwei Formeln nicht die einzig denkbaren sind.

Die Frage war nicht leicht zu beantworten, weil man über das Verhalten der Dihydropyridine noch nichts weiss. Unsere Base scheint zwar eine Nitrosoverbindung zu liefern und giebt mit Jodmethyl eine durch Kali zersetzbare Verbindung, doch konnte deshalb noch nicht mit Sicherheit der neue Körper als secundäre Base angesprochen werden.

Zur Lösung des Problems blieb indessen ein anderer Weg offen, den wir auch mit gutem Erfolge befolgt haben. War die Base $C_9H_{15}N$ ein Dihydrotetramethylpyridin, so musste sie sich durch Reduction in ein Tetramethylpiperidin verwandeln lassen, dessen Constitution dann nicht schwer zu ermitteln sein konnte.

In der That verlief die Untersuchung in dem erwarteten Sinne, und die schöne Methode von Ladenburg hat auch in unserem Falle ihren Dienst nicht versagt. Wir haben allerdings zur Reduction mit Natrium und Alkohol nicht eine absolut reine Verbindung angewendet, weil die Menge der Base, über die wir verfügten, nicht die Reinigung mittelst der Golddoppelverbindung gestattete, glücklicherweise liess sich aber die reducirte Base weit leichter als die Ursprüngliche durch fractionirte Destillation rein abscheiden.

Die ganze Menge der Base wurde daher mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Natrium und 12 Theilen Eitelalkohol am Rückflusskühler behandelt und die nach dem Abkühlen fest werdende Reactionsmasse mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat giebt durch Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen einen im Exsiccator erstarrenden Syrup, welcher das salzsaure Salz der neuen Base darstellt. Leider giebt dasselbe in wässriger Lösung mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln meistens nur ölige, schwer erstarrende Fällungen, so dass wir die Base als solche analysirt haben.

Die wässrige concentrirte Lösung des salzsauren Salzes giebt mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln die folgenden Reactionen:

Mit Platinchlorid keine Fällung,

Mit Goldchlorid eine ölige Ausscheidung, die nur sehr langsam erstarrt. In siedendem Wasser gelöst, fällt das Doppelsalz wieder ölig aus, und die sich nach tagelangem Stehen bildenden gelben Nadeln schmelzen bei $117-119^{\circ}$.

Mit Quecksilberchlorid bilden sich nach einiger Zeit weisse Nadeln,

Jodwismuth-Jodkalium bewirkt eine harzige rothe Fällung, Jodquecksilber-Jodkalium giebt eine langsam erstarrende, lichtgelbe, ölige Ausscheidung,

Kaliumbichromat giebt ebenfalls eine aus gelben Oeltröpfchen bestehende, langsam krystallisirende Fällung und

Pikrinsäure giebt in alkoholischer Lösung beim Concentriren gelbe Oeltropfen, die schliesslich fest werden.

Die aus dem salzsauren Salze mittelst Kali abgeschiedene, über Natrium destillirte Base ging zwischen 150—155° über und es wurde die bei 150—152° siedende Fraction zur Analyse und den folgenden Reactionen verwendet.

Die analytischen Daten stimmen, wie es nicht anders zu erwarten war, mit der Formel: »C₉H₁₉N« überein.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₉ N
C	76.87	76.60 pCt.
H	13.48	13.47 »

Die neue Base unterscheidet sich schon durch ihren Geruch, welcher an jenen der Piperidinbasen erinnert, von der ursprünglichen Verbindung, und ebenso sind auch alle ihre Eigenschaften von der letztgenannten verschieden. Sie ist sehr beständig und bräunt sich nicht am Lichte und an der Luft.

Wir haben das Verhalten derselben zu Jodmethyl näher untersucht und dadurch die secundäre Natur der von uns durch Reduction erhaltenen Base ermitteln können. Die analysirte Fraction wurde zu dem Ende am Rückflusskühler mit Jodmethyl im Ueberschuss versetzt, wobei wegen der etwas heftigen Reaction Vorsicht zu gebrauchen rathsam ist, und das nach dem Verjagen des Jodmethyls hinterbleibende, halb feste Reactionsproduct in Eitelalkohol gehört. Durch vorsichtiges Ausfällen mit wasserfreiem Aether erhält man eine weisse, pulverige Ausscheidung (Aether im Ueberschuss macht die Fällung ölig), die, nach dem Trocknen im Vacuum, aus Eitelalkohol umkrystallisirt wurde. Durch langsame Verdunstung über Schwefelsäure erhält man farblose Prismen mit quadratischer Basis, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen. Das erhaltene Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, jedoch nicht zerfliesslich, und wird aus der wässrigen Lösung durch Kali unverändert ausgeschieden; in Aether ist es unlöslich. Die Verbindung hat somit alle Eigenschaften eines organischen, zusammengesetzten Ammoniumjodids, dem, wie die folgende Analyse beweist, die Formel: »C₉H₁₈N(CH₃)₂J« zukommt.

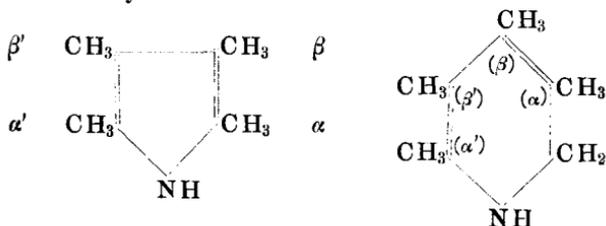
	Gefunden	Berechnet
C	44.12	44.44 pCt.
H	8.01	8.08 »

Die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit enthält ausser einer kleinen Menge des eben beschriebenen Ammoniumjodides die Jodhydrate der einfach methyilirten wie auch vielleicht der unveränderten Basis. Durch Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt ein im Exsiccator erstarrender Syrup, aus welchem Aetzkali ein in Wasser schwerlösliches, farbloses Oel abscheidet. Dasselbe wird sicher die Base der Formel C₉H₁₈NCH₃ enthalten, das daraus erhaltene ölige Goldsalz war aber so schwer zum Krystallisiren zu bringen, dass wir es vorläufig bei Seite gestellt haben.

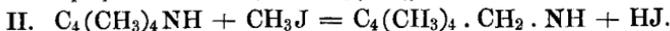
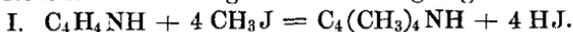
Aus dem Verhalten der bei 150—152° siedenden Base gegen Jodmethyl geht somit hervor, dass ihr die folgende nähere Formel zukommt: »C₉H₁₈NH«, und dass sie als ein »Parpevolin« zu betrachten ist.

Von Basen dieser Zusammensetzung ist bis jetzt nur das symmetrische Aethylpiperidin (Dimethyläthylpiperidin) von Jäckle ¹⁾ bekannt, welches jedoch, da es bei 165—167° siedet, sicher von unserer Base verschieden ist. Dieselbe dürfte vielmehr nach dem bis jetzt Erörterten die Constitution eines Tetramethylpiperidins, [C₅H₆(CH₃)₄NH], besitzen, welches durch die Einwirkung des Jodmethyls sich direct zum Theil in das Dimethyltetramethylpiperylammoniumjodid, [C₅H₆(CH₃)₄N(CH₃)₂J], verwandelt.

Die aus dem Pyrrol durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende, bei ca. 160° siedende Base wäre daher als ein Dihydroparvolin oder ein secundäres Tetramethyl-dihydropyridin, [C₅H₂(CH₃)₄NH], zu betrachten. Ihre Bildung aus dem Pyrrol würde in der Weise zu deuten sein, dass sich zunächst aus diesem ein Tetramethylpyrrol bildet, welches sich durch ferneres Einwirken des Jodalkyls in die hydrirte, secundäre Pyridinbase verwandelt:



Die Reaction könnte folgenden Gleichungen gemäss erfolgen:



Wenn diese Erklärung richtig ist, so dürften in der ersten, zwischen 140° und 150° übergehenden Fraction des Einwirkungsproductes des Jodmethyls auf Pyrrol die weniger methyilirten Basen enthalten sein.

Es erübrigt uns noch der allerletzten, in Wasser unlöslichen Antheile des Reactionsproductes Erwähnung zu thun, welche am wenigsten mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Dieselben wurden wie die niedriger siedenden gereinigt und stellen ein alkalisches, eigenthümlich riechendes, zwischen 165—190° siedendes Oel dar, welches sich an der Luft sehr bald bräunt. Diese Basen geben ölige Goldsalze und eine Platinverbindung, die in kleinen orangegelben Nadeln krystallisirt und 26.87 pCt. Platin enthält. Die Menge derselben reichte jedoch zur näheren Untersuchung nicht aus.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 45.

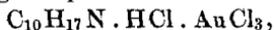
II. Ueber die Einwirkung des Jodmethyls auf das *n*-Methylpyrrol.

Aus dem bisher Gesagten geht als wichtigstes Resultat hervor, dass das Pyrrol mit Leichtigkeit seine Methinwasserstoffe gegen Methyl umtauscht, und es erschien wünschenswerth, die am carbopyrrolsauren Natron gemachten Erfahrungen durch fernere Beobachtungen an anderen Pyrrolderivaten zu unterstützen. Das Pyrrol selbst eignet sich, wie schon gesagt wurde, nicht gut zu dieser Reaction und dies wahrscheinlich, weil die dabei entstehende Jodwasserstoffsäure verharzend einwirkt, noch ehe sie sich an das zugesetzte Alkali binden kann. Wir haben daher zu unseren weiteren Versuchen die tertiären Pyrrole gewählt, weil diese Körper gegen Säuren widerstandsfähiger sich erweisen, und zunächst das Verhalten des *n*-Methylpyrrols näher untersucht. Der Versuch war in diesem Falle auch deshalb nicht ohne Interesse, weil dabei die Bildung einer tertiären Base, des Methyl-dihydroparvolins $[C_5(CH_3)_4H_2NCH_3]$ zu gewärtigen war. Unsere Erwartungen wurden durch das Experiment in der That bestätigt und sogar übertroffen, indem es beim Methylpyrrol möglich sein wird, ausser der hydrirten Pyridinbase auch die sich zunächst bildenden Pyrrole zu isoliren.

Erhitzt man im Rohr auf 120° durch 6 Stunden ein Gemenge von 3 g Methylpyrrol, 7 g Jodmethyl und 3 g kohlen-saurem Kali in Gegenwart von 5 g Methylalkohol, so entweichen beim Oeffnen der Röhre Ströme von Kohlensäure und es lassen sich aus dem sauer reagirenden Inhalt derselben das unverändert gebliebene Jodmethyl und der Methylalkohol mit Wasserdämpfen abtreiben. Setzt man nun Kali im Ueberschuss zu, so geht mit den Wasserdämpfen ein eigenthümlich riechendes Oel über, welches, obschon es von den Säuren zurückgehalten wurde, doch keine alkalischen Eigenschaften besitzt, indem es keine Salze bildet. Das Product röthet den Fichtenspan und besitzt derartige Eigenschaften, dass wir nicht zweifeln, dass es sich um ein Gemenge von höher methylirten *n*-Methylpyrrolen handle. Die Menge des aus 3 g Ausgangsmaterial erhaltenen Oeles reichte jedoch zu seiner Bestimmung nicht aus und andererseits war die Jahreszeit schon so weit fortgeschritten, dass wir dessen weitere Untersuchung auf den nächsten Herbst verschieben mussten.

Wird das Methylpyrrol mit Jodmethyl und kohlen-saurem Kali in den angegebenen Verhältnissen höher und länger, z. B. auf 140° durch 10 Stunden erhitzt, so erhält man nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Product, in dem vorwiegend basische Körper enthalten sind. Das alkalisch reagirende Oel wurde behufs Zerstörung der pyrrolartigen Substanzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf

125—130° erhitzt und dann mit Kali destillirt. Die dabei übergehende Base gleicht sehr der aus dem carbopyrrolsauren Kali erhaltenen und wurde in das Goldsalz übergeführt. Dasselbe stellt nach zweckmässiger Reinigung aus verdünnter Salzsäure flache, gelbe Nadeln oder ebenso gefärbte Blättchen dar, welche bei 100° schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



wie die folgende Analyse zeigt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{AuCl}_4$
C	24.54	24.48 pCt.
H	3.87	3.67 »
Au	39.84	40.02 »

Die aus dem *n*-Methylpyrrol erhaltene Base enthält somit eine Methylgruppe mehr als die aus dem Pyrrol gewonnene und wird zweifelsohne eine tertiäre Base sein. Die weitere Untersuchung derselben wird hoffentlich dazu beitragen, die Constitution der früher beschriebenen Verbindung zu bestätigen.

Wir werden das Studium der Einwirkung der Jodalkyle auf Pyrrolderivate in umfangreichem Maassstabe fortsetzen, weil damit eine bisher nicht beobachtete, wichtige Eigenschaft des Pyrrols, der leichte Austausch seiner Methinwasserstoffe gegen Alkoholradicale, festgestellt werden wird. Es wird nicht ohne Interesse sein, nachzusehen, ob sich diese Eigenschaft auch bei den anderen zur Tetrolgruppe gehörigen Körpern wiederfinden lässt.

Padua. Chemisches Institut der Universität, im Juli 1888.

527. Gaetano Magnanini: Ueber einige Derivate des unsymmetrischen Dimethylpyrrols.

(Erste Mittheilung.)

[Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.]

Die Isomeren in der Pyrrolreihe sind bis jetzt wenig bekannt und dies hauptsächlich wohl deshalb, weil die aus dem Pyrrol direct erhaltenen Derivate fast ausschliesslich der α -Reihe angehören. Die β -Derivate wurden, mit Ausnahme des von Dennstedt und Zimmermann¹⁾ dargestellten *c*-Aethyl- und *c*-Isopropylpyrrols, welche

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2189; XX, 850.