

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.)

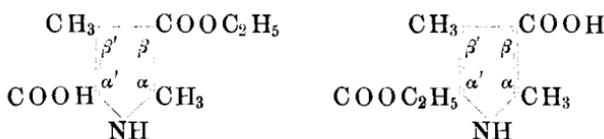
[Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.]

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  $\alpha$ -Reihe angehören. Die  $\beta$ -Derivate wurden, mit Ausnahme des von Dennstedt und Zimmermann<sup>1)</sup> dargestellten *c*-Aethyl- und *c*-Isopropylpyrrols, welche

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2189; XX, 850.

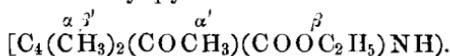
wahrscheinlich das Alkoholradical in der  $\beta$ -Stellung enthalten, durchweg auf dem Wege der Synthese erhalten. Unter den künstlich bereiteten Pyrrolkörpern beanspruchen die Abkömmlinge des von Knorr dargestellten, unsymmetrischen Dimethylpyrrols und namentlich 'sein leicht zu erhaltender Dicarbonsäurediäthylester ein besonderes Interesse. Ich habe daher diesen Körper zum Ausgangspunkt der in dieser und in einer folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche gemacht.

L. Knorr<sup>1)</sup> hat durch Verseifung des  $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol- $\alpha'\beta$ -dicarbonsäureesters mit alkoholischem Kali eine Estersäure erhalten, von der er unentschieden liess, welche der beiden folgenden Formeln ihr zukomme:



und ich werde in einer folgenden Abhandlung die Gründe angeben, welche mich bestimmt haben, die erste obiger Formeln vorzuziehen.

$\alpha\beta'$ -Dimethyl- $\alpha'$ -acetylpyrrolmonocarbonsäureäthylester,



Essigsäureanhydrid wirkt auf die erwähnte Estersäure in sehr verschiedener Weise ein je nach der Temperatur. Beim längeren Kochen bei gewöhnlichem Drucke bildet sich unter Wasserabspaltung das in der folgenden Abhandlung beschriebene Iminanhydrid, erhitzt man sie hingegen mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 200°, so entsteht unter Kohlensäureabspaltung ein Acetylderivat, dem die überstehende Formel zukommt.

Zur Gewinnung grösserer Mengen der Estersäure habe ich je 30 g des Diäthylesters mit alkoholischem Kali verseift und die mit Wasser verdünnte Lösung in mehreren Portionen mit Salz- oder Essigsäure gefällt. Die so erhaltene Säure wurde mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid durch 5—6 Stunden auf 200—205° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter ziemlich starker Kohlensäureentwicklung, der schwarze, flüssige Röhreninhalt wird mit Wasser gefällt und die harzige Ausscheidung zur Gewinnung der neuen Acetylverbindung wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen. Die beim Erkalten der wässrigen Lösungen sich ausscheidenden langen, fadenförmigen Nadeln werden erst aus siedendem Wasser, dann aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Aus 20 g Estersäure wurden 9—10 g des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 318.

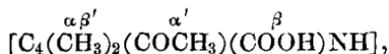
Acetylkörpers erhalten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 142 bis 143°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>
C	62.94	63.15 pCt.
H	7.25	7.17 »

Der Dimethylacetylpyrrolcarbonsäureäthylester ist ein in siedendem Wasser ziemlich leicht löslicher, beim Erkalten sich daraus in farblosen Nadeln ausscheidender Körper, der sich ausserdem sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Essigester, Benzol, Chloroform und Aceton löst und dagegen von Petroläther nur schwierig aufgenommen wird.

Beim Kochen mit wässrigem Kali wird der Ester verseift, und man erhält das Kalisalz der

$\alpha\beta'$ -Dimethyl- $\alpha'$ -acetylpyrrol- $\beta$ -monocarbonsäure,



welche durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure und Auswaschen des erhaltenen Niederschlags analysenrein gewonnen wird.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>
C	59.76	59.66 pCt.
H	6.34	6.06 »

Die neue Säure, welche sich gegen 152—158° verflüssigt und dabei in Kohlensäure und das gleich zu beschreibende Dimethylacetylpyrrol zerfällt, hat im Allgemeinen die Eigenschaften der Pyrrolcarbonsäuren, und obwohl ihr die Acetylgruppe eine gewisse Widerstandsfähigkeit verleiht, wird sie trotzdem durch längere Berührung mit den Mineralsäuren verändert. Sie ist in Wasser auch bei Siedehitze fast unlöslich, desgleichen in kaltem Alkohol, von siedendem Alkohol wird sie leichter aufgenommen und scheidet sich daraus beim Erkalten in Würzchen wieder ab. Sie ist sehr wenig löslich in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol, Essigäther und Aceton. In Essigsäure ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte weniger löslich; aus der kaltgesättigten essigsäuren Lösung erhält man sie beim langsamen Eindunsten in langen, glänzenden Nadeln. Die neutrale, wässrige Ammonsalzlösung giebt in ziemlicher Verdünnung die folgenden Reactionen:

Mit Bleizucker: eine im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Fällung.

Mit Kupferacetat: einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen, grünen Niederschlag.

Mit Eisenchlorid: eine rothgelbe Fällung, die sich nicht im überschüssigen Eisenchlorid löst.

Mit Kobaltchlorid: einen lichtrothen Niederschlag.

Mit Quecksilberchlorid: eine weisse Fällung.

Die neue Säure giebt mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure in der Wärme eine grüne Färbung.

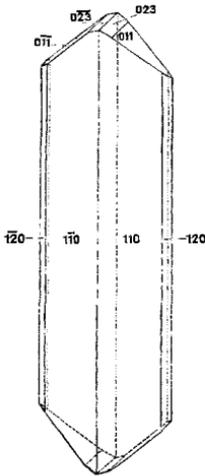
Das  $\alpha\beta'$ -Dimethyl- $\alpha'$ -acetylpyrrol,



entsteht, wie oben erwähnt wurde, bei der trockenen Destillation der Dimethylacetylcarbopyrrolsäure unter Atmosphärendruck; im Vacuum sublimirt die Säure grösstentheils unverändert. Zu seiner Darstellung wird die sorgfältig getrocknete Säure in einer kleinen Retorte aus dem Metallbade bei 200° langsam destillirt. Die Masse schmilzt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, und es destillirt eine ölige Flüssigkeit, welche im Retortenhalse in centimeterlangen Nadeln erstarrt. In der Retorte hinterbleibt ein kleiner kohligter Rückstand. Das Destillat wird behufs Reinigung in siedendem Wasser, das mit wenigen Tropfen kohlenurem Natron alkalisch gemacht wird, gelöst und die beim Erkalten in Blättchen und kleinen Prismen sich ausscheidende Verbindung erst aus verdünntem Weingeist, dann aus siedendem Petroläther umkrystallisirt. Das unsymmetrische Dimethyl- $\alpha$ -acetylpyrrol oder  $\alpha$ -Dimethylpyrrolmethylketon schmilzt bei 122—123°.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
C	70.52	70.07 pCt.
H	8.35	8.02 »

Es ist in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure, Essigester und Chloroform, in Petroläther ist es wenig in der Kälte, leicht hingegen in der Wärme löslich. Es sublimirt schon bei 100° in kleinen Nadelchen und ist sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Seine Dämpfe besitzen einen angenehmen an Pyrrolmethylketon erinnernden Geruch. Es wird von siedender Kalilauge nicht zersetzt und giebt mit Phenylhydrazin das entsprechende Hydrazon. Das Dimethylacetylpyrrol ist also, wie es kaum anders zu erwarten war, eine wahre Ketonverbindung. Eine Silberverbindung konnte jedoch nicht erhalten werden, weil seine wässrige Lösung mit ammoniakalischem Silbernitrat eine sich sehr leicht schwärzende, weisse Fällung giebt. Mit Salzsäure gekocht bildet es eine gelbe Lösung, welche Dimethylpyrrol enthält; die Zersetzung lässt sich in diesem Falle sicherer als beim gewöhnlichen Pyrrolmethylketon nachweisen, weil die höheren Pyrrole mehr als das Pyrrol der Einwirkung der Säuren widerstehen. — Die *c*-Acetylpyrrole werden somit ebenso wie die *c*-Acetyldole durch kochende, concentrirte Salzsäure gespalten, obwohl beide Klassen von Verbindungen Ketone sind.



Bei der langsamen Verdunstung einer kaltesättigten Lösung des  $\alpha$ -Metadimethylpyrrolmethylketons (Metadimethyl- $\alpha$ -acetylpyrrol) in Petroläther habe ich ziemlich gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche von Hrn. Dr. G. B. Negri näher untersucht wurden. Ich verdanke seiner Gefälligkeit folgenden Auszug seiner Messungen <sup>1)</sup>:

»Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0.40214 : 1 : 0.84692, \beta = 78^\circ 16'.$$

Beobachtete Formen:

$$(110), (120), (011), (023). \\ \infty P \quad \infty P 2 \quad P \infty \quad \frac{2}{3} P \infty$$

Beobachtete Combinationen:

$$(110) (011), (110) (120) (011), \\ (110) (120) (011) (023) \llcorner$$

[siehe Figur].

Winkel	Gemessen		n	Berechnet
	Grenzwerthe	Mittel		
011 : 0 $\bar{1}$ 1	78° 24' — 80° 14'	79° 20'	5	*
110 : $\bar{1}$ 10	42° 41' — 43° 6'	42° 59'	13	*
110 : 011	67° 11' — 68°	67° 42'	10	*
110 : 120	16° 17' — 17° 15'	16° 45'	15	16° 44'
$\bar{1}$ 10 : 011	85° 02' — 85° 57'	85° 25'	8	84° 56'
120 : 011	58° 32' — 58° 40'	58° 35'	3	58° 49'
$\bar{1}$ 20 : 011		74° 37'	1	74° 13'
023 : 0 $\bar{1}$ 1		68° 54'	1	68° 36'
$\bar{1}$ 10 : 023		88° 45'	1	89° 20'

»Die kleinen Krystalle sind immer verlängert im Sinne der Axe z und auf den Flächen (110) (120) gestreift nach [001]. Die Flächen der Form (011) sind untergeordnet und oft verzehrt; (023) kommt nur ausnahmsweise vor.«

»Spaltbarkeit nicht beobachtet.«

»Auf (110) bemerkt man sehr kleine Auslöschungsschiefe gegen z.«

Padua, den 17. Juni 1888.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

<sup>1)</sup> Die ausführliche Abhandlung ist in der »Rivista di Cristallografia italiana, diretta del Prof. R. Panebianco« nachzulesen.