

529. Giovanni de Varda: Ueber einige Derivate des *n*-Methylpyrrols.

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

Ueber die Substitutionsabkömmlinge des Pyrrols mit negativen organischen Radicalen liegen eine grosse Anzahl von Beobachtungen vor, aus welchen mit ziemlicher Sicherheit hervorgeht, dass bei der Einführung organischer Säurereste in das Pyrrol die in den α -Stellungen befindlichen Wasserstoffatome mit Vorliebe ersetzt werden und die der Imingruppe abliegenden Methinwasserstoffe erst dann an die Reihe kommen, wenn das erste Paar durch Alkoholradicale bereits ersetzt ist.

Ueber das Verhalten der tertiären Pyrrole, d. i. solcher, bei welchen der Iminwasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist, wurden in dieser Beziehung noch keine Erfahrungen gesammelt, und der Zweck meiner Versuche war, die Stellung der Säurereste zunächst in den Abkömmlingen des *n*-Methylpyrrols festzustellen¹⁾.

Der Weg, den ich dabei zu befolgen hatte, war schon durch die Untersuchungen von Ciamician und Silber vorgezeichnet, welcher darin besteht, die vollständig bromirte fragliche Verbindung durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Bibrommaleïnimid zu verwandeln. In meinem Falle war nun anstatt des Letzteren die Bildung des bis jetzt nicht bekannten Bibrommaleïnmethylimids zu gewärtigen.

Ich habe daher zunächst diesen Körper darzustellen versucht, und es gelang, mir das Bibrommaleïnmethylimid nach derselben Methode zu gewinnen, die beim Pyrrol zur nicht methylirten Verbindung führt.

Das nach der Vorschrift Ed. Hepp's²⁾ bereitete Tetrabrompyrrol wurde durch Digestion mit Aetzkali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in das *n*-Methyltetrabrompyrrol übergeführt, welches aus siedendem Petroläther umkrystallisirt farblose, lange Nadeln darstellt, die bei 154—155° zu einer intensiv blauen Flüssigkeit schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₄ Br ₄ NCH ₃
Br	80.31	80.55 pCt.

Dieser Körper wurde nun in 3 Theile rauchende, auf 0° abgekühlte Salpetersäure langsam eingetragen und die unter lebhafter Reaction entstehende Lösung in 10 Theile Wasser eingegossen. Die weisse, krystallinische Ausscheidung lieferte beim mehrmaligen krystalli-

¹⁾ Da Hr. Dr. G. de Varda im nächsten Semester mein Institut verlässt, wird die von ihm begonnene Untersuchung von einem anderen meiner Schüler fortgesetzt und auch auf andere tertiäre Pyrrole ausgedehnt werden.

Ciamician.

²⁾ Kalle & Co., Diese Berichte XX, 123 P.

siren aus siedendem Wasser lange, lichtgelbe Nadeln, die bei 121° schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass in der That das gesuchte

Bibrommaleinmethylimid, $C_4Br_2O_2NCH_3$,

vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3O_2Br_2N$
C	22.35	22.34 pCt.
H	1.36	1.11 »
Br	59.29	59.40 »

Der neue Körper besitzt die Eigenschaften einer ätherartigen Verbindung, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und seine Dämpfe haben einen stechenden, die Schleimhäute sehr reizenden Geruch.

n-Methylpyrrylglyoxylsäure, $C_4H_3(CO_2OH)NCH_3$.

Zur Bestimmung der Stellung der Acetylgruppe im *n*-Methylacetylpyrrol (*n*-Methylpyrryl-methylketon) $C_4H_3(CO \cdot CH_3)$, NCH_3 , bin ich nicht direct von diesem Körper ausgegangen, sondern habe ihn zunächst durch Oxydation in die in der Ueberschrift genannte Säure übergeführt, erstens weil die Bromirung der Carbonsäuren, in der Regel, in der Pyrrolreihe besser von sich geht als die Bromirung der Ketonverbindungen, zweitens aber auch deshalb, weil es nicht ohne Interesse war, die Eigenschaften der *n*-methylirten Säure kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke habe ich mir nach der Methode von Ciamician und Dennstedt ¹⁾ eine grössere Menge von *n*-Methylacetylpyrrol aus *n*-Methylpyrrol dargestellt, wobei ich noch bemerken will, dass es sich zu der Bereitung des Letzteren empfiehlt, das rohe Einwirkungsproduct von Methyljodid auf Pyrrolkalium ²⁾, zur Entfernung des enthaltenen Pyrrols, längere Zeit über festem Kali zu kochen und dann zu fractioniren.

Zur Oxydation wurden je 5 g *n*-Methylacetylpyrrol in 500 g alkalisch gemachtem Wasser vertheilt und bei Siedehitze mit einer warmen Lösung von 15.5 g Kaliumpermanganat in 500 g Wasser (etwas weniger als die berechnete Menge) versetzt. Die Oxydation wird durch Kochen der fast entfärbten Flüssigkeit beendet, die zur Entfernung der darin noch enthaltenen, unverändert gebliebenen Ketonverbindung vor der Filtration im Dampfstrom destillirt wird. Das alkalische, entsprechend eingeeengte, gelbgefärbte Filtrat wird schliesslich, nach dem Ansäuern, wiederholt ausgeäthert. Man erhält so in 50 procentiger Ausbeute eine gelbgefärbte krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2944.

²⁾ Ebendaselbst.

siedendem Benzol mit Hülfe von Thierkohle alsbald analysenrein gewonnen wird.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_3$
C	55.04	54.90 pCt.
H	4.63	4.57 »

Die *n*-Methylpyrrylglyoxylsäure bildet lichtgelbe Nadeln, die bei 141—142^o.5 unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser, Benzol und Aether wenig löslich.

Das Silbersalz, $C_4H_3(COOCOAg)NCH_3$, entsteht als weisser Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Ammonsalzlösung mit Silbersalpeter:

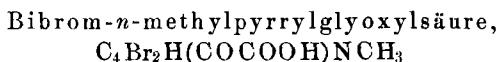
	Gefunden	Berechnet
Ag	41.30	41.46 pCt.

Die neue Säure ist viel beständiger als die Pyrrylglyoxylsäure, trotzdem bin ich nicht im Stande gewesen daraus den *n*-Methylpyrrolaldehyd zu erhalten; beim Erhitzen der Säure entsteht unter Kohlensäureentwicklung ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel, welches jedoch viel Methylpyrrol enthält.

Eine glatte Spaltung wie bei der Thiönylglyoxylsäure konnte in meinem Falle und ebenso bei der Pyrrylglyoxylsäure nicht beobachtet werden.

Auch lässt sich meine Säure ebenso wenig wie die Pyrrylglyoxylsäure in die entsprechende Carbonsäure durch weitere Oxydation verwandeln.

Die Bromirung der *n*-Methylpyrrylglyoxylsäure in essigsaurer Lösung geht anstandslos von Statten, ich will jedoch gleich hervorheben, dass auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom nicht die vollständig bromirte Säure, sondern nur die



erhalten wird. Diese Thatsache ist insofern bemerkenswerth, als die meisten Pyrrolderivate grosse Neigung haben sämtliche Methinwasserstoffe gegen die Halogene umzutauschen.

Bei der Darstellung oben genannter Bromverbindung wurde die Säure in 12 Theilen Eisessig in der Wärme gelöst und mit einer drei Molekülen entsprechenden Brommenge ¹⁾ versetzt. Die neue Verbindung beginnt sich alsbald krystallinisch auszuschcheiden, ohne aber darauf zu achten, wurde das Ganze in Wasser gegossen, mit schwefliger Säure der Bromüberschuss entfernt und der erhaltene krystallinische Niederschlag über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die

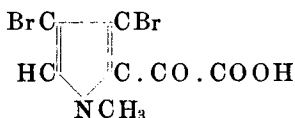
¹⁾ Spätere Versuche zeigten erst, dass die Menge des angewandten Broms unter den befolgten Bedingungen auf das Reactionsproduct nicht von Einfluss ist.

weisse krystallinische Fällung wird beim Trocknen gelb und behält diese Färbung auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol bei. So gereinigt stellt sie schwefelgelbe kleine Prismen dar, die unter Aufblähen bei 160° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5Br_2NO_3$
Br	51.30	51.37 pCt.

Um das Verhalten der erhaltenen, gebromten Säure gegen Salpetersäure zu prüfen, wurde die neue Verbindung langsam in 10 Theile rauchender Salpetersäure eingetragen, die Lösung hierauf eine Viertelstunde auf dem Wasserbade digerirt und dann in die fünffache Menge Wasser gegossen. Aus der milchig getrübbten Flüssigkeit setzen sich nach einiger Zeit lange, farblose Nadeln und gelbe Oeltröpfchen ab. Zur Trennung der beiden Körper leistet die Destillation im Dampfstrom gute Dienste, indem früher die ölige Substanz und später der feste Körper, in weissen Flöckchen, übergeht. Letztere wurden auf dem Filter gesammelt und erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser als reines, bei 121° schmelzendes Bibrommaleinmethylimid.

Aus der Bildung dieses Körpers folgt somit, dass die Bromatome in der Bibrom-*n*-methylpyrrylglyoxylsäure sich in den β -Stellungen befinden,



und dass somit in der *n*-Methylpyrrylglyoxylsäure und in dem *n*-Methylpyrrylmethylketon die Säurereste die α -Stellung einnehmen.

Padua, im Juli 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

530. Gaetano Magnanini: Ueber einige Derivate des unsymmetrischen (meta) Dimethylpyrrrols.

[Zweite Mittheilung.]

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

Ich habe schon in meiner vorhergehenden Mittheilung erwähnt, dass man beim Kochen der $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrroldicarbonestersäure mit Essigsäureanhydrid ein Iminanhydrid erhält; eine ganz ähnliche Wasserabspaltung findet nun auch statt, wenn man die freie $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol- $\alpha'\beta$ -dicarbonsäure der gleichen Behandlung unterwirft. Die in