

138. G. Ciamician und F. Anderlini: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf *n*-Methylpyrrol.

(Eingegangen am 13. März.)

In vergangenem Jahre¹⁾ haben wir gezeigt, dass einige Pyrrol-derivate sich durch Einwirkung von Jodmethyl in hochmethylirte Abkömmlinge eines Dihydropyridins verwandeln lassen, und haben dabei die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Umwandlung die Bildung methylirter Pyrrole vorangehen müsse, welche durch weitere Einwirkung des Jodmethyls in hydrirte Pyridinbasen übergeführt werden. Wir sind zu dieser Anschauung durch die Beobachtung geführt worden, dass das *n*-Methylpyrrol bei der Einwirkung von Jodmethyl ausser den basischen Verbindungen auch pyrrolartige Körper von höherem Siedepunkte liefert. Unsere vorläufigen diesbezüglichen Versuche mussten aber damals der herannahenden Herbstferien wegen unterbrochen werden und haben wir sie im neuen Studienjahre wieder aufgenommen, hauptsächlich um jener höheren Pyrrole hahhaft zu werden und womöglich um das Pentamethylpyrrol zu erhalten.

Erhitzt man *n*-Methylpyrrol mit Jodmethyl in Gegenwart von kohlsaurem Alkali auf 120° oder auf 140°, so entsteht ein Gemenge von basischen Producten und höheren Pyrrolen; es scheint jedoch, dass die Temperatur keinen erheblichen Einfluss auf die relative Menge der Bestandtheile des Reactionsproductes ausübt, die Gesamtausbeute ist hingegen bei 140° eine bessere. Unsere vorjährigen diesbezüglichen Angaben waren daher in diesem Sinne zu berichtigen²⁾.

Es wurden jedesmal 3 g Methylpyrrol, gelöst in 5 g Methylalkohol, mit 7 g Jodmethyl in Gegenwart von 3 g kohlsaurem Kali im zugeschmolzenen Rohr während ca. 10 Stunden auf 140° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweichen Ströme von Kohlensäure und der stark gefärbte Inhalt derselben wird, nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure, mit Wasserdämpfen destillirt. Man fängt zunächst das unverändert gebliebene Jodmethyl und den Methylalkohol für sich auf und scheidet aus den später übergelassenen wässerigen Destillaten die darin enthaltenen öligen Producte durch Ausschütteln mit Aether ab. Dieselben werden mit frisch geschmolzenem Aetznatron getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Im Anfang geht etwas unverändert gebliebenes *n*-Methylpyrrol über, alsbald aber steigt die Temperatur auf 130° und es destillirt innerhalb eines Temperaturunterschiedes von ungefähr 50° ein lichtgelb gefärbtes Oel, welches alle Eigenschaften der höheren Pyrrole zeigt und die Homologen des

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2855.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2863.

n-Methylpyrrols enthält. Es ist jedoch ohne grossen Materialaufwand nicht möglich, alle darin vorhandenen chemischen Individuen zu trennen, und wir haben uns daher begnügt, die Fraction 150—165°, welche die reichlichste war, zu analysiren, und haben dabei Zahlen erhalten, welche auf die Formel eines Trimethylpyrrols ($C_7H_{11}N$) hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}N$
C	76.82	77.06 pCt.
H	10.33	10.10 «

In dieser Fraction werden somit wahrscheinlich mehrere isomere *n*-Methyl-*c*-dimethylpyrrole enthalten sein.

Höher zusammengesetzte Pyrrole als das Trimethylpyrrol haben wir aus dem nicht basischen Antheil des Reactionsproductes nicht erhalten und dies wohl deshalb, weil diese Körper von den Säuren zurückgehalten werden und daher bei den Basen zurückbleiben, von welchen sie kaum zu trennen sind.

Versetzt man die wässrige Lösung, die bei der oben erwähnten Destillation im Dampfstrom zurückbleibt, mit Kali im Ueberschuss, so scheidet sich eine ölige, stark gefärbte Schicht basischer Körper ab, welche beim nochmaligen Destilliren mit Wasserdämpfen leicht übergehen. Dieselben sind wenig löslich in Wasser, in Säuren dagegen leicht und unter Wärmeentwicklung löslich. Das ganze Destillat wurde mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und der Rückstand mit starker Salzsäure aufgenommen und im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt, um die darin enthaltenen Pyrrole möglichst zu verharzen. Aus den Chlorhydraten wurden die Basen in gewöhnlicher Weise abgeschieden und schliesslich über Kali und Baryt getrocknet. Das so erhaltene, eigenthümlich riechende Oel siedet zwischen 185 und 205° und nur ganz geringe Mengen desselben gehen bei noch höherer Temperatur über. Dasselbe ist ausserordentlich luftempfindlich, indem es den Sauerstoff absorhirt und unter Braunfärbung langsam verharzt. Diese Veränderung wird namentlich beim Erhitzen an der Luft bemerkbar und wir haben daher, zur weiteren Reinigung, das erhaltene Basengemisch im luftverdünnten Raume destillirt. Bei einem Druck von ca. 24 mm siedet die Hauptmenge desselben bei 90—95°. Es ist uns jedoch nicht möglich gewesen, daraus eine reine Verbindung abzuscheiden, bei der Analyse der einzelnen Fractionen wurden keine brauchbaren Zahlen erhalten, was auch z. Th. davon abhängen mag, dass diese Körper so leicht aus der Luft den Sauerstoff aufnehmen.

Bessere Resultate wurden mit dem Golddoppelsalze erhalten. Die salzsaure Lösung der im Vacuum destillirten Base giebt mit Platinchlorid keine Fällung, mit Goldchlorid erhält man hingegen sofort einen gelben Niederschlag, der zuweilen sich erst ölig ausscheidet,

nach kurzer Zeit jedoch krystallinisch erstarrt. Derselbe lässt sich aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisiren, indem er zuerst schmilzt und sich dann langsam in der Siedehitze darin auflöst. Die nicht zu concentrirte salzsaure Lösung trübt sich beim Erkalten, und es scheiden sich nach einiger Zeit eigenthümlich verästelte Nadeln oder Blättchen von sattgelber Farbe ab, welche unter dem Mikroskop betrachtet sehr lebhaft an das von uns im vorigen Jahre¹⁾ beschriebene Goldsalz des Dihydroparvolins erinnern. Messbare Krystalle konnten wir jedoch nicht erhalten. Das so erhaltene Goldsalz schmilzt bei 100—101° und gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum, Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}H_{18}N Au Cl_4$ übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}N Au Cl_4$
C	24.27	24.48 pCt.
H	3.87	3.67 »
Au	40.10	40.02 »

Dieses Goldsalz ist mit dem von uns im vorigen Jahre, bei unserm vorläufigen Versuch, aus dem Methylpyrrol erhaltenen identisch und entspricht einer Base von der Formel:



welche wahrscheinlich als Hauptproduct in dem bei 90—95° bei 24 mm Druck siedenden Basengemenge enthalten ist.

Aus den Mutterlaugen der eben beschriebenen Golddoppelverbindung wurde durch weitere Behandlung mit Goldchlorid eine weitere theilweise ölige Ausscheidung erhalten, die nicht näher untersucht wurde.

Die Base $C_{10}H_{17}N$ enthält, wie man sieht, eine Methylgruppe mehr als diejenige, welche aus dem Natriumsalz der Carbopyrrolsäure durch Einwirkung von Jodmethyl erhalten wurde²⁾, und welcher die Formel:



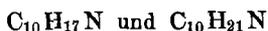
zukommt. Wir glauben daher unter Hinweisung auf unsere damaligen Auseinandersetzungen annehmen zu dürfen, dass die aus dem *n*-Methylpyrrol stammende Base als *n*-Methyldihydroparvolin oder Pentamethyldihydropyridin ($C_5H_2(CH_3)_4NCH_3$) zu betrachten sei.

Wir sind jedoch bei den Versuchen, die neue Base nach der schönen Methode von Ladenburg zu reduciren, nicht so glücklich gewesen, wie im vorigen Jahre mit der nicht methylirten Verbindung. Bei Anwendung von Aethylalkohol wird die Base kaum angegriffen und auch mit Natrium und Amylalkohol konnten wir nur eine unvollständige Reduction erhalten. Das Reactionsproduct enthält immer namhafte Mengen des unveränderten Körpers, bräunt sich daher an

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2858.

²⁾ Loc. cit.

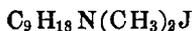
der Luft und hat keinen constanten Siedepunkt. Es siedet zwischen 160 und 175°, so dass man auch nicht annähernd den Siedepunkt der neuen Piperidinbase angeben kann. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche zwischen den von den Formeln:



verlangten in der Mitte liegen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$	
C	78.47	79.47	77.42 pCt.
H	12.86	11.26	13.55 »

Durch Behandlung der unreinen Piperidinbase mit Jodmethyl erhält man, nach wiederholtem Krystallisiren aus Alkohol, das Jodid eines zusammengesetzten Ammoniums, welches bei 260° schmilzt und wohl sicher mit der von uns im vorigen Jahre erhaltenen Verbindung von der Formel:



identisch ist, das wir aber nicht im analysenreinen Zustande erhalten konnten.

Padua, im Februar 1889. Chemisches Institut der Universität.

139. G. Ciamician und C. M. Zanetti: Ueber eine directe Synthese der Homologen des Pyrrols.

(Eingegangen am 13. März.)

Aus den in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die Methinwasserstoffe des Pyrrols sehr leicht durch Alkoholradicale ersetzt werden können. Im Anschluss an diese Beobachtungen schien es uns wünschenswerth, eine ältere Angabe Liubawin's¹⁾ einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen, nach welcher beim Behandeln des Pyrrols mit Jodäthyl in Gegenwart von Kalium eine Flüssigkeit erhalten wird, welche einen wesentlich höheren Siedepunkt als das *n*-Aethylpyrrol besitzt, aber nahezu dieselbe Zusammensetzung aufweist. Nach dem eben besprochenen Verhalten des Pyrrols gegen Jodalkyle war es naheliegend, zu vermuthen, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Pyrrolkalium neben dem *n*-Aethylpyrrol auch die damit isomeren *c*-Aethylpyrrole gebildet werden. Die Versuche haben unsere Voraussicht

¹⁾ Diese Berichte II, 99.