

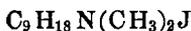
der Luft und hat keinen constanten Siedepunkt. Es siedet zwischen 160 und 175°, so dass man auch nicht annähernd den Siedepunkt der neuen Piperidinbase angeben kann. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche zwischen den von den Formeln:



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.

durchaus bestätigt, und das Resultat derselben bleibt wesentlich dasselbe, ob man Jodäthyl auf das Pyrrolkalium einwirken lässt oder ob man ein Gemenge von Pyrrol und Jodäthyl mit Kalium behandelt.

Erhitzt man das Pyrrolkalium mit einem Ueberschusse von Jodäthyl am Rückflusskühler (etwa 30 g des ersteren mit 60 g Jodäthyl), so ist nach vierstündigem Sieden die Reaction beendet. Versetzt man nun den Kolbeninhalt mit Wasser und jagt einen Wasserdampfstrom durch die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit, so geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches vom überschüssigen Jodäthyl getrennt und über Aetznatron getrocknet zum grössten Theile bei 130° — 134° siedet, wovon aber die letzten Antheile erst zwischen 150° und 200° destilliren. Die flüchtigere Fraction besteht fast ausschliesslich aus dem schon bekannten *n*-Aethylpyrrol¹⁾, die höher siedenden Antheile enthalten dagegen wenigstens zwei verschiedene Substanzen, die sich leicht durch Kochen mit frisch geschmolzenem Kali trennen lassen. Digerirt man die zwischen 150° — 200° siedende Fraction längere Zeit bei Siedehitze mit entwässertem, gepulvertem Aetzkali, bis letzteres nicht mehr angegriffen wird, so verbindet sich die siedende Flüssigkeit zum Theil mit dem Aetzkali, während eine kleinere Menge davon unverändert bleibt. Diese letztere lässt sich durch Destillation oder nach dem Erkalten durch Abgiessen von der Kaliumverbindung trennen, welche nach sorgfältigem Waschen mit Eiteläther mit Wasser zerlegt wird. Destillirt man die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, so erhält man ein Oel, welches alle Eigenschaften der höheren Pyrrole besitzt. Ueber Aetznatron getrocknet siedet dasselbe zwischen 150° bis 180° , doch scheint die grösste Menge davon zwischen 160 — 170° überzugehen. Diese Fraction gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel:



übereinstimmen.

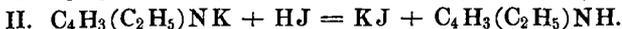
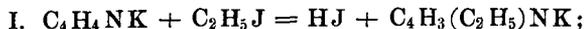
	Gefunden		Ber. für $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$
C	75.64	75.73	75.79 pCt.
H	9.79	9.83	9.47 »

Die analysirte Fraction hat somit die Zusammensetzung eines Aethylpyrrols und wird, da die darin enthaltenen Pyrrole in Folge ihres Verhaltens gegen Kali nicht tertiäre Basen sein können, wahrscheinlich aus mehreren isomeren *c*-Aethylpyrrolen bestehen. Nach dem Siedepunkte zu urtheilen dürfte vielleicht auch das von Dennstedt und Zimmermann²⁾ durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol bei Gegenwart von Zinkchlorid erhaltene *c*-Aethylpyrrol darin enthalten sein.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1810; IX, 935.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2189.

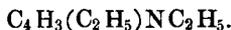
Die Synthese eines *c*-Aethylpyrrols aus Pyrrolkalium und Jodäthyl kann vielleicht durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:



Das oben erwähnte Oel, welches von Kali bei der Siedehitze nicht angegriffen wird, destillirt innerhalb fast desselben Temperaturunterschieds wie die oben besprochene Fraction. Wir haben den bei 165—175° siedenden Antheil analysirt und dabei Zahlen erhalten, welche auf die Formel eines Diäthylpyrrols ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$) hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$
C	77.76	78.05 pCt.
H	10.84	10.59 »

Diese Fraction enthält somit sicher ein diäthylirtes, tertiäres Pyrrol von der Formel:



Die Pyrrole dieser Zusammensetzung haben ungefähr denselben Siedepunkt wie die entsprechenden *c*-Aethylpyrrole, da auch das *n*-Aethylpyrrol fast bei derselben Temperatur wie das Pyrrol siedet.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie die eben beschriebenen führt, wie es scheint, auch die Untersuchung der Producte der Einwirkung des Propyljodids auf das Pyrrolkalium. Nach dem Gesagten ist das Verhalten des Pyrrolkaliums zu den Jodalkylen dem Verhalten desselben zu den Chloriden organischer Säuren vergleichbar. — Die Untersuchung wird von dem Einen von uns fortgesetzt werden.

Padua, im Februar 1889. Chemisches Institut der Universität.

140. Carlo Zatti: Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die α -Indolcarbonsäure.

(Eingegangen am 13. März.)

Zweck der im Nachstehenden beschriebenen Versuche war nachzusehen, ob man durch Erhitzen der α -Indolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid auf hohe Temperatur, unter Kohlensäureabspaltung, zu einem Acetylindol gelangen könnte. Bekanntlich hat vor geraumer Zeit v. Baeyer ¹⁾, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Indol, eine bei 182—183° schmelzende Acetylverbindung dieses Körpers

¹⁾ Diese Berichte XII, 1314.