

leichter löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Gestalt sehr hellgelber Blättchen, die bei 156—157° schmelzen. Die Analyse ergab das folgende Resultat:

0.2379 g lieferten 0.6972 g Kohlensäure und 0.1424 g Wasser, entsprechend 79.93 pCt. Kohlenstoff und 6.65 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
C	79.62	79.93 pCt.
H	6.16	6.65 »

Aus den vorstehenden Versuchen kann geschlossen werden, dass die im Dippel'schen Oele überhaupt nur in geringer Menge vorhandenen *c*-Methylpyrrole nach der angegebenen Methode, wenn man nicht über grössere Mengen verfügt, nur unvollkommen getrennt werden können, es gelingt nur das bei 147—148° siedende α -Methylpyrrol, das auch den Hauptbestandtheil der bei 140—153° siedenden Fraction ausmacht, in reinem Zustand zu gewinnen. Es kann demnach auch das aus dem β -Methylpyrrol dargestellte Dimethylindol (siehe diese Berichte XXI, 3440) offenbar nicht als ein reines Product angesehen werden, wenn auch die Umbildung des β -Methylpyrrols in das entsprechende Indolderivat, das sich durch seinen charakteristischen Skatolgeruch, welcher der isomeren Verbindung abgeht, kenntlich macht, nicht in Zweifel zu ziehen ist.

364. M. Dennstedt: Ueber die *c*-Dimethylpyrrole.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Man kannte von den vier durch die Theorie vorausgesagten *c*-Dimethylpyrrolen bisher nur zwei; nämlich erstens das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol, das von Knorr (diese Berichte XVIII, 1558) beim Schmelzen der Dimethylpyrrolmono- und der Dimethylpyrroldicarbonsäure und von Paal (diese Berichte XVIII, 2254) durch Erhitzen von Acetonylaceton mit alkoholischem Ammoniak dargestellt wurde und zweitens das $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol, das Knorr (s. Ann. Chem. Pharm. 236, 317) durch Verseifung des Dimethylpyrroldicarbonsäureesters erhielt. Endlich ist von Ciamician und Weidel (s. diese Berichte XIII, 78) schon im Jahre 1880 aus dem Dippel'schen Oel ein *c*-Dimethylpyrrol isolirt worden, das sowohl von Knorr, wie auch von Paal als mit dem $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol identisch gehalten wird hauptsächlich wohl wegen dem übereinstimmenden bei 165° liegenden Siedepunkt,

während die sonst angegebenen Reactionen, als allen Pyrrolen gemeinsam, nicht als ausschlaggebend angesehen werden können.

Am Schlusse des vergangenen Jahres (diese Berichte XXI, 3429) habe ich gezeigt, dass die aus dem *c*-Isopropylpyrrol und den beiden *c*-Methylpyrrolen durch Einwirkung von Salzsäure entstehenden condensirten Basen durch den Einfluss verdünnter Schwefelsäure in Indolabkömmlinge übergehen; dieser Uebergang setzt, wenn man die an jener Stelle entwickelten Anschauungen als richtig anerkennt, voraus, dass der α - und β -, resp. α' und β' -Wasserstoff in dem betreffenden Pyrrol nicht durch eine Alkylgruppe substituirt sei. Hauptsächlich um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, habe ich die folgenden Versuche unternommen, die sich vorläufig nur auf das $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol und das bei 165° siedende *c*-Dimethylpyrrol aus dem Dippel'schen Oele erstrecken.

$\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol.

In der dieser vorangehenden Mittheilung ist angegeben worden, dass sich die aus den *c*-Acetylverbindungen der Pyrrole durch Condensation mit Benzaldehyd leicht darstellbaren Cinnamylketone besonders für die Erkennung selbst geringer Mengen der einzelnen Pyrrole besonders eignen. Das *c*-Acetyl- $\alpha\beta'$ -dimethylpyrrol ist von Magnanini¹⁾ dargestellt, die Condensation mit Benzaldehyd aber nicht ausgeführt worden. Um diese Lücke auszufüllen habe ich die Reaction mit mir von Hrn. Magnanini bereitwilligst zur Verfügung gestellter Substanz nachträglich angestellt. Die Reaction verläuft leicht und in normaler

Weise, das $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrolcinnamylketon ($C_4H_7 \cdot CH_3 \cdot CH_3NH$) ^{α β' α'} CO·CH:CH·C₆H₅ krystallisirt aus Alkohol in bei 188° schmelzenden gelben, stark glänzenden Blättchen, die bei der Analyse folgendes Resultat ergaben:

0.2528 g Substanz lieferten 0.7418 g Kohlensäure und 0.1630 g Wasser, entsprechend 80.03 pCt. Kohlenstoff und 7.16 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ NO	Gefunden
C	80.00	80.03 pCt.
H	6.67	7.16 »

Leitet man in das nach der Methode von Knorr dargestellte $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol in eitelätherischer Lösung trocknes Salzsäuregas ein, so zeigt sich zunächst eine geringe Trübung, dann scheiden sich in geringer Menge concentrisch gruppirte Krystallnadeln ab, die nach und nach zu einer braun gefärbten Flüssigkeit zerfliessen. Nach längerem Stehen erstarrt die Letztere zu einer glasigen Masse, die

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2867.

nach dem Abgiessen des Aethers sich leicht und vollkommen in Wasser auflöst. Die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid einen dunkelgelben, mit Pikrinsäure einen hellgelben, flockigen Niederschlag, beide Niederschläge sind unbeständig und lassen sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen; sie stellen aber jedenfalls die entsprechenden Doppelverbindungen eines methylirten Di- oder Tripyrrols dar. Auch diese Verbindung ist unbeständig, setzt man sie aus der salzsauren Lösung durch Alkali in Freiheit, so destillirt beim Uebertreiben mit Wasserdampf unverändertes oder zurückgebildetes $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol und nur zum Schluss der Destillation gehen sehr schwer und langsam in geringer Menge gelblich gefärbte Krystallblättchen über, die zwischen Fliesspapier abgepresst bei 45—50° schmelzen, sie lösen sich in verdünnter Salzsäure und diese Lösung giebt mit Platinchlorid und Pikrinsäure den oben beschriebenen ähnliche Niederschläge. Der grösste Theil dieser Base bleibt jedoch im Siedekolben als dunkelgelb gefärbte, harzige Masse zurück, die mit Aether ausgeschüttelt als braunes Oel hinterbleibt, nicht flüchtig ist, sondern beim Erhitzen vollständig verkohlt. Sowohl beim Liegen an der Luft, als auch beim Aufbewahren im ausgepumpten Exsiccator, sei es über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, zerfliessen die oben erwähnten Krystallblättchen schon nach wenigen Stunden zu einem dunkel gefärbten Harz.

Wie vorausgesehen, konnte aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes kein Indolabkömmling gewonnen werden. Lässt man diese nämlich mit verdünnter Schwefelsäure stehen, so färbt sie sich allmählich dunkler, nach zwei Tagen hat sie eine bordeauxrothe Färbung angenommen, nach weiterem Stehen scheidet sich schliesslich eine schwarzbraune, harzige Masse ab. Behandelt man die saure Flüssigkeit mit Wasserdampf, so gehen nur Spuren des $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrols über, grössere Mengen, wenn man die Flüssigkeit alkalisch macht, auch hier zeigt sich zuletzt wieder die krystallisirte Base, deren Menge aber sehr gering ist, zumal wenn die Lösung zu lange mit verdünnter Schwefelsäure gestanden hatte. Jedenfalls findet sich unter den Destillationsproducten kein indolartiger Körper, ebenso wenig im Kolbenrückstand; schüttelt man die zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit mit Aether aus, filtrirt von ungelösten harzartigen Massen ab, so hinterbleibt nach Verdunsten derselben eine dunkelrothe, amorphe Substanz, die sich in verdünnter Salzsäure auflöst; die Indole lösen sich bekanntlich nur in concentrirter Salzsäure und fallen auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Dimethylpyrrol aus dem Dippel'schen Oel.

Ueber das Verhalten des im Thieröl enthaltenen bei 165° siedenden Dimethylpyrrols beim Behandeln mit gasförmiger Salzsäure in eitelätherischer Lösung ist bereits von mir in Gemeinschaft mit

Zimmermann (diese Berichte XX, 857) berichtet worden, es kam nur noch darauf an zu untersuchen, ob aus der dabei entstehenden Base ein Indol gebildet werde oder nicht. Das beim Einleiten von Salzsäure gebildete Salz löst sich nicht vollständig in Wasser auf; lässt man diese Lösung nach Zusatz weniger verdünnter Schwefelsäure einige Tage stehen, so scheidet sich allmählich ein schwarzbraunes Harz ab, während der ungelöste Theil des ursprünglichen Salzes unverändert in der Flüssigkeit zu bemerken ist. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf geht alsbald ein hellgelb gefärbtes, charakteristisch riechendes Oel über, das alle wesentlichen Indolreactionen in ausgezeichneter Weise zeigt. Schüttelt man das Destillat mit Aether aus, trocknet mit Aetzkali, siedet den Aether ab und unterwirft das zurückbleibende Oel der Destillation, so geht dasselbe unter theilweiser Zersetzung bei 285° über; die folgenden analytischen Daten deuten auf ein Tetramethylindol $C_{12}H_{15}N$:

0.2491 g Substanz gaben 0.7584 g Kohlensäure und 0.1954 g Wasser, entsprechend 83.03 pCt. Kohlenstoff und 8.72 pCt. Wasserstoff.

0.2536 g Substanz gaben 19.2 ccm Stickstoff bei 738 mm und 13° , entsprechend 8.68 pCt.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	für $C_{12}H_{15}N$		I.	II.	
C_{12}	144	83.24	83.03	—	
H_{15}	15	8.67	8.72	—	»
N	14	8.09	—	8.68	»
	173	100.00			

Das Tetramethylindol löst sich in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt. Bringt man eine Lösung in Benzol mit einer benzoligen Pikrinsäurelösung zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelroth, aber erst beim vollständigen Verdunsten des Benzols scheidet sich das pikrinsaure Salz in glänzenden, granatrothen Nadeln ab, die gegen 100° unter Zersetzung schmelzen.

Dass man es in der That mit einem Indolabkömmling zu thun hat, wird ferner durch die Bildung des entsprechenden Dihydrochinolins bei der Einwirkung von Jodmethyl bewiesen. Erhitzt man 1 Theil Tetramethylindol mit 1 Theil Methylalkohol und $2\frac{1}{2}$ Theil Jodmethyl 15 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120° , nimmt das Reactionsproduct mit Wasser auf und destillirt im Wasserdampfstrom, bis das Destillat nicht mehr trübe erscheint, macht dann alkalisch und setzt die Destillation fort, so geht ein hellgelbes, chinolinartig riechendes Oel über, das die charakteristischen Reactionen der Dihydrochinoline aufweist, d. h. das Oel nimmt an der Luft allmählich eine prachttvolle, rosenrothe Färbung an, es löst sich in verdünnter Salzsäure leicht und vollkommen auf und aus dieser Lösung fällt nach

