

## 457. F. Anderlini: Ueber das Pyrrolin.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit der Entdeckung dieser Base durch G. Ciamician und M. Dennstedt<sup>1)</sup> sind darüber weiter keine Beobachtungen veröffentlicht worden. Aus diesem Grunde sind nur wenige Derivate dieses interessanten Körpers bekannt, und ich möchte durch die vorliegende Mittheilung die Reihe derselben vervollständigen.

Die Base wurde in bekannter Weise durch Reduction des Pyrrols mit Essigsäure und Zinkstaub dargestellt; ihr salzsaures Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Dämpfen, welche den Fichtenspan röthen. Ich habe ferner die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen dieses Salzes mit concentrirter Salzsäure auf 130—140° dasselbe theilweise unter Bildung braungefärbter Körper zersetzt wird. Es ist wohl möglich, dass unter diesen Umständen ein Teil des Pyrrolins in Pyrrol zurückverwandelt wurde, welches mit der concentrirten Säure die bekannte Verharzung erleidet.

Das Pyrrolinchloroaurat,  $C_4H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , entsteht als gelber Niederschlag beim Versetzen der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid. Es ist in Wasser leicht löslich, aus welchem es sich beim Eindampfen im Vacuum in Form von kleinen Prismen oder von undeutlichen Kryställchen ausscheidet. Seine wässrige Lösung erleidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade leicht eine partielle Zersetzung unter Goldabscheidung. Es schmilzt bei 152°.

Die Goldbestimmung bestätigte die obige Formel:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7N \cdot AuCl_3$
Au	48.14	48.11 pCt.

Das Pyrrolin pikrat,  $C_4H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , kann sowohl aus der freien Base, als aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats, durch Behandlung mit wässriger Pikrinsäure erhalten werden. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man gelbe Krystalle, die bei 156° schmelzen. Die Doppelverbindung ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7N \cdot C_6H_3N_3O_7$
C	40.12	40.26 pCt.
H	3.58	3.35 »

Bei der langsamen Verdunstung der wässrigen Lösung des Pikrates wurden wohl ausgebildete Krystalle erhalten, die ebenfalls Hr. Dr. G. B. Negri näher untersucht hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1536.

Er theilt mir darüber das Folgende mit:

Krystallsystem: rhombisch, geneigtflächig hemiëdrisch.

Krystallographische Constanten:  $a : b : c = 0.525383 : 1 : 0.293456$ .

Beobachtete Formen:

(100), (010), (110), (130), k (111), k ( $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ ), k (132) Fig. 1.

Beobachtete Combinationen:

I. (110) (010) k (111).

II. (110) (010) k (111) k ( $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ ).

III. (100) (110) (010) k (111) k ( $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ ) k (132) Fig. 2.

IV. (100) (110) (010) (130) k (111) k ( $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ ) k (132).

Fig. 1.

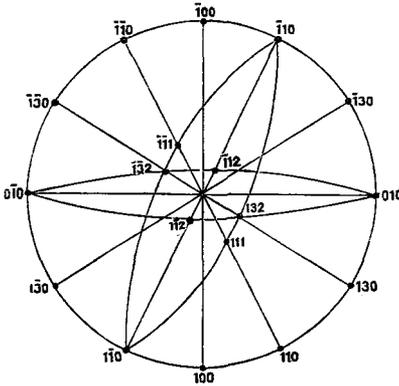
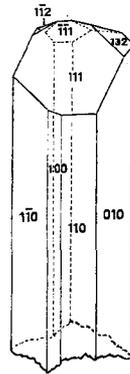


Fig. 2.



Gemessen

Berechnet

	Mittel-	n	Grenzwerthe		
110 : 010	62° 17'	20	61° 50'	— 62° 52'	*
110 : 111	57° 45'	12	57° 35'	— 57° 66'	*
110 : $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$	55° 23'	8	55° 14'	— 55° 28'	55° 26'
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	64° 33'	4	64° 24'	— 64° 45'	64° 30'
$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$ : 111	72° 22'	8	72° 3'	— 72° 35'	72° 23'
$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$ : $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	72° 44'	4	72° 30'	— 72° 57'	72° 29'
$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ : $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	34° 53'	2	34° 49'	— 34° 57'	35° 1'
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ : $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	26° 6'	2	26° 6'	— 26° 6'	26° 9'
010 : 111	75° 20'	5	75° 15'	— 75° 30'	75° 38'
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ : $\bar{1}\bar{3}\bar{2}$	15° 20'	2	15° 25½'	— 15° 14'	15° 28'
$\bar{1}\bar{1}\bar{0}$ : $\bar{1}\bar{3}\bar{2}$	92° 32'	2	92° 40'	— 92° 24'	92° 10'
100 : 110	27° 41½'	2	27° 45'	— 27° 38'	27° 43'
010 : 130	32° 52'	1	—	— —	32° 24'
110 : 130	29° 49'	1	—	— —	29° 53'

Gelbe, durchsichtige Krystalle mit glatten, stark glänzenden Flächen, die nach (110) prismatisch ausgebildet und in der Richtung [001] verlängert sind. Die Formen (110), k (111), (010) sind fast immer vorherrschend, während die übrigen selten auftreten.

Auf (110) sind die Auslöschungsrichtungen parallel zu [001].

Pleochroismus bemerkbar.

Das Benzoylpyrrolin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot (NC_4H_6)$ , erhält man leicht durch Erhitzen von salzsaurem Pyrrolin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Röhren auf  $110^\circ$  während ca. 7 Stunden. Der braun gefärbte, flüssige Röhreninhalt wird hierauf mit Wasser behandelt und mit einem Ueberfluss von Alkali alkalisch gemacht. Die neue Base lässt sich mit Aether leicht entfernen und bleibt beim Verdunsten des Letzteren als ölige, syrupöse Flüssigkeit zurück, die unter ca. 2 mm Quecksilberdruck bei  $160-161^\circ$  siedet.

Die Analyse bestätigte die obige Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6NC_7H_5O$
C	76.26	76.30 pCt.
H	6.52	6.35 »

Das Benzoylpyrrolin ist eine dicke, den Benzoësäureestern ähnliche riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser nicht mischt, dagegen aber von Alkohol und Aether leicht aufgenommen wird. In verdünnter Salzsäure ist sie schwer, in concentrirter leicht löslich und bildet damit ein schwer krystallisirbares Chlorhydrat. Seine wässrige Lösung giebt mit den üblichen Reagentien ölige Fällungen.

Mit Acetylchlorid liefert das Pyrrolinchlorhydrat beim Erhitzen auf  $150^\circ$  in Röhren ein Gemenge verschiedener Verbindungen, das ich nicht näher untersucht habe.

Das Benzylpyrrolin,  $C_4H_6N \cdot CH_2C_6H_5$ , wird beim Behandeln der freien Base mit der berechneten Menge Benzylchlorid gebildet; dabei scheidet sich eine feste Masse aus, während der grössere Antheil des Reactionsproductes flüssig bleibt. Erstere wird in wässriger Lösung mit Aether behandelt und hierauf mit Kali versetzt. Beim abermaligen Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit wird die neue Base extrahirt, welche ungefähr bei  $150^\circ$  siedet. Die Menge derselben war aber so gering, dass ich das Benzylpyrrolin in Form seines Gold-doppelsalzes analysirt habe. Die ölige Base wurde daher in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt. Die gelbe Ausscheidung krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, welche nach wiederholter Reinigung durch Krystallisation aus Wasser bei  $111^\circ$  schmelzen.

Die Goldbestimmung bestätigte die vermuthete Zusammensetzung der Verbindung.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	39.44	39.41 pCt.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das Pyrrolin mit Benzylchlorid und Acetylchlorid nicht in einfacher Weise reagirt, es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass in diesen Fällen mehrere Wasserstoffatome durch die organischen Radikale ersetzt werden. Zur weiteren Verfolgung dieser Reactionen war aber das Material nicht ausreichend.

Padua. Laboratorium des Prof. Ciamician.

#### 458. C. U. Zanetti: Ueber einige Derivate der Alkylpyrrole.

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

Vor Kurzem haben Ciamician und ich <sup>1)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung der Jodalkyle auf das Pyrrolkalium Alkylpyrrole erhalten werden, in welchen sowohl der Iminwasserstoff als auch die Methinwasserstoffe des Pyrrols durch Alkoholradicale ersetzt sein können. So wird z. B. durch Einwirkung von Jodäthyl ein Gemenge folgender Verbindungen gebildet:

*n*-Aethylpyrrol, (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); *c*-Aethylpyrrole, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NH) und *n-c*-Diäthylpyrrole, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Ich habe einige dieser Verbindungen etwas näher untersucht und berichte im Folgenden über die dabei erhaltenen Resultate.

##### I. Ueber das *N*-Aethylpyrrol.

Diese Verbindung, durch längeres Kochen über frischgeschmolzenem Kali gereinigt, siedet bei 762 mm, bei 129—130° (corr.). Bell <sup>2)</sup> hat den Siedepunkt des *n*-Aethylpyrrols zu 131° angegeben. Ich habe mich von der Reinheit meines Präparates durch die Analyse überzeugt.

	Gefunden	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C	75.87	75.79 pCt.
H	9.52	9.47 »

Um daraus das Dibrommaleinäthylimid darzustellen, habe ich zunächst das schon von Bell <sup>3)</sup> erhaltene Tetrabrom-*n*-äthylpyrrol, nach der Methode von E. Hepp <sup>4)</sup> bereitet. Das durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 659.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1810; IX, 935.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 1810.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 123.