

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.

Bromirung in alkoholischer Lösung erhaltene Bromproduct bildete, aus Alkohol gereinigt, kleine weisse Nadelchen, die bei 83° schmolzen und den richtigen Bromgehalt zeigten. Bell hat für sein Präparat den Schmelzpunkt 90° gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_4NC_2H_5$
Br	77.69	77.85 pCt.

Die Verwandlung des Tetrabrom-*n*-äthylpyrrols in Dibrommaleinäthylimid erfolgt ebenso leicht, wie die von de Varda<sup>1)</sup> beobachtete Verwandlung des Tetrabrom-*n*-methylpyrrols in Dibrommaleinmethylimid. Ich habe die Bromverbindung in die dreifache Menge auf 0° abgekühlter Salpetersäure ( $d = 1.49$ ) eingetragen, und die entstandene Lösung in die zehnfache Menge Wasser gegossen. Der dabei gebildete krystallinische Niederschlag liefert beim Krystallisiren aus verdünntem Weingeist lichtgelbe Nadelchen, welche bei 93—94° schmelzen.

Die Analyse lieferte mit der Formel  $C_4Br_2O_2N \cdot C_2H_5$  übereinstimmende Werthe.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5Br_2O_2N$
C	25.20	25.44 pCt.
H	2.08	1.76 »
Br	56.42	56.53 »

Ich habe auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das *n*-Aethylpyrrol untersucht und zu diesem Zwecke Letzteres mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid während 7 Stunden auf 250° in Röhren erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gekocht und nach Neutralisation mit kohlensaurem Natron wiederholt ausgeäthert. Der Aetherrückstand ist eine dicke Flüssigkeit, welche zwischen 200 und 310° übergeht. Ich habe die Fractionen 200—285° und 285—310° getrennt aufgefangen, wovon die höhere nach einiger Zeit fest wurde. Dieselbe wurde hierauf im luftverdünnten Raume nochmals destillirt, und der, unter einem Drucke von 29 mm, bei ca. 183° übergehende Antheil, welcher beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, ist zur Analyse verwendet worden. Die so erhaltene feste Verbindung schmilzt erst bei 58—59°.

Die Analyse führte zu der Formel eines

Diacetyl-*n*-äthylpyrrols,  $C_4H_2(COCH_3)_2NC_2H_5$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$
C	66.85	66.98 pCt.
H	7.38	7.26 »

Das *n*-Aethyldiacetylpyrrol ist in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther leicht löslich, vom Wasser wird es nur in der Wärme

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2871.

leicht gelöst, scheidet sich jedoch beim Abkühlen immer ölförmig wieder aus.

Die niedriger siedende Fraction 200—285° scheint, nach ihrer Zusammensetzung, ein Gemenge des Monoacetyl- und des Diacetyl-*n*-äthylpyrrols zu sein.

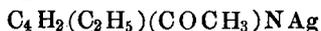
## II. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *c*-Aethylpyrrole.

Das bei Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrolkalium erhaltene, bei 150—180° siedende Oel<sup>1)</sup>, welches sich mit Kali verbindet und die Zusammensetzung der Aethylpyrrole besitzt, wurde acetylirt um auf diese Weise Aufschluss über die darin enthaltenen Bestandtheile zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in bekannter Weise mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat behandelt. Dabei erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche keinen constanten Siedepunkt besitzt und durch fractionirte Destillation in zwei Antheile 210—235° und 240—255° getrennt wurde.

Die niedriger siedende Fraction, welche auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist, hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften der *n*-Acetyl-*c*-äthylpyrrole,  $C_4H_3(C_2H_5)NCOCH_3$ .

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
C	69.78	70.07 pCt.
H	8.23	8.03 »

Die andere, höher siedende Fraction wurde zunächst durch Kochen mit Kalilauge und durch wiederholte Destillation, von den am Iminwasserstoff acetylirten *c*-Aethylpyrrolen befreit, und dann durch starke, langandauernde Abkühlung zum Erstarren gebracht. Die Masse wird jedoch nicht vollständig fest, und es lässt sich, durch Absaugen mit der Pumpe, leicht der feste Antheil von dem flüssigen trennen. Der erstere kann aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, und bildet kleine, farblose Blättchen, welche bei 42—44° schmelzen. Das von Dennstedt und Zimmermann<sup>2)</sup>, aus ihrem *c*-Aethylpyrrol, erhaltene Acetylproduct, schmilzt bei 47°, und es ist daher wohl möglich, dass die beiden Acetylproducte von einander nicht verschieden seien. Ich habe das von mir erhaltene feste Acetylproduct in die Silberverbindung verwandelt, welche einen der Formel



entsprechenden Silbergehalt zeigte.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}NOAg$
Ag	44.30	44.26 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 660.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2189.

Der flüssigbleibende Antheil der zwischen 240—255° siedenden Fraction, giebt auch eine Silberverbindung, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}NOAg$
Ag	44.38	44.26 pCt.

Nach meinen Versuchen wäre daher anzunehmen, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf das Pyrrolkalium die beiden isomeren *c*-Aethylpyrrole entstehen, wovon das eine mit dem von Dennstedt und Zimmermann erhaltenen identisch sein müsste.

### III. Einwirkung von Propyljodid auf Pyrrolkalium.

Das Verhalten des Pyrrolkaliums gegen das Propyljodid entspricht fast vollständig seinem Verhalten gegen das Aethyljodid, so dass ich mich in der Beschreibung der Reaction kurz fassen kann, und blos auf die schon citirte Abhandlung von Ciamician und mir <sup>1)</sup> hinzuweisen brauche. Es verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass in diesem Falle die Menge des erhaltenen *n*-Propylpyrrols, sehr hinter jener des bei Anwendung von Aethyljodid sich bildenden *n*-Aethylpyrrols zurückbleibt.

Das *n*-Propylpyrrol ( $C_4H_4N \cdot C_3H_7$ ) ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 145.5°—146.5°, bei 755.8 mm siedet, und den charakteristischen Geruch der tertiären Pyrrole besitzt.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}N$
C	76.97	77.06 pCt.
H	10.15	10.09 »

Ausser diesem Propylpyrrol bilden sich andere damit gleichzusammengesetzte Verbindungen, die jedoch einen höheren Siedepunkt besitzen und sich mit Kali verbinden. Es sind dies offenbar *c*-Propylpyrrole.

Die zwischen 160° und 180° siedende Fraction gab bei der Analyse der Formel



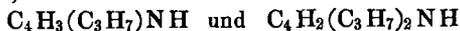
genau entsprechende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}N$
C	77.08	77.06 pCt.
H	10.28	10.09 »

und besteht somit wahrscheinlich aus einem Gemenge verschiedener *c*-Propylpyrrole.

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

Die höher siedende Fraction 180—200° gab dagegen bei der Analyse Zahlen, welche zwischen den von den Formeln:



verlangten fast in der Mitte liegen.

Gefunden		Berechnet	
		für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$	
C	77.96	77.06	79.47 pCt.
H	10.74	10.09	11.26 »

Wenn man das Verhalten des Pyrrolkaliums zu den verschiedenen Jodalkylen näher untersucht, so ergibt sich, dass die Menge des dabei entstehenden tertiären Alkylpyrrols mit dem zunehmenden Kohlenstoffgehalt des Jodalkyls abnimmt; in der That konnte ich beobachten, dass bei Anwendung von Amyljodid die Menge des sich nicht mit Kali verbindenden Productes eine äusserst geringe ist, während bekanntlich bei Anwendung von Jodmethyl fast ausschliesslich *n*-Methylpyrrol gebildet wird. Dieses verschiedene Verhalten wird wahrscheinlich zum Theil durch die verschiedene Siedetemperatur der verwendeten Alkyljodide bedingt sein.

Padua, im Juli 1889. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

#### 459. Karl Seubert: Einige physikalische Constanten von Halogensubstitutionsproducten des Benzols und Toluols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

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

Vor Kurzem hat S. Feitler für seine Untersuchung über die Molecularvolumina aromatischer Verbindungen<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Halogensubstitutionsproducten des Benzols und Toluols dargestellt. Da diese unter Anwendung der zur Zeit besten Verfahren und mit grosser Sorgfalt bereitet wurden und daher für sehr rein gelten dürfen, erschien es angezeigt, einige physikalische Constanten derselben, über welche theils ziemlich weit auseinandergehende, theils gar keine Angaben vorliegen, zu bestimmen. Meine Untersuchung erstreckte sich auf das specifische Gewicht, das specifische und moleculare Brechungsvermögen und den Dispersionscoefficienten; endlich wurden noch Vorversuche über den Erstarrungspunkt und zwei Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt.

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation Tübingen 1889; im Auszug Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 66.