

407. M. Dennstedt: Einwirkung des Methylalkohols auf Pyrrol.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Obwohl der Methylalkohol bei der Destillation über mässig erhitztem Zinkstaub¹⁾ in anderer Weise als die höheren Alkohole, nämlich hauptsächlich in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt, so erhält man doch, wie ich schon vor einiger Zeit²⁾ andeutete, wenn man an Stelle des reinen Methylalkohols ein Gemisch desselben mit Pyrrol anwendet, Methylhomologe des Pyrrols. Die Reaction verläuft im Wesentlichen so wie bei Anwendung des Aethylalkohols, nur ist die Ausbeute an den homologen Pyrrolen eine etwas geringere. Der Versuch wurde genau in der früher beschriebenen Weise³⁾ ausgeführt. In dem vorderen, etwas kälter gehaltenen Theil der Verbrennungsröhre sammelt sich stets ein dickflüssiges Oel an, das beim Erkalten zu einer grün glänzenden, amorphen Masse von ausgesprochenem Farbstoffcharakter erstarrt, die in Alkohol und Eisessig mit schmutzig dunkelrother Färbung löslich ist, Wolle und Seide mit brauner Nuance anfärbt. Dieser wahrscheinlich ein Tripyrrylmethanderivat darstellende Farbstoff wurde nicht näher untersucht.

Die in der Vorlage angesammelten Oele wurden destillirt. Der unter 135° siedende Theil, unverändertes Pyrrol, aldehyd- und ketonartige Umwandlungsproducte des Methylalkohols und sehr geringe Mengen von N-Methylpyrrol enthaltend, wurde bei späteren Operationen von Neuem benutzt.

Die über 135° siedenden Antheile wurden einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und unter Benutzung der bekannten Siedepunkte der Methylpyrrole in folgenden Fractionen aufgefangen: 137—140°, 142—143°, 147—149°, 160—165°, 165—170°.

Die Hauptmenge sammelte sich in der Fraction 147—149° an, so dass also das α -Methylpyrrol als das Hauptproduct der Reaction anzusehen ist. Aber nicht nur, dass diese Fraction ausschliesslich aus diesem Körper besteht, auch die übrigen Fractionen, selbst mit weit entferntem Siedepunkte und selbst wenn man das Fractioniren mit Sorgfalt und Geduld unzählige Male wiederholte, enthielten stets noch beträchtliche Mengen desselben, so dass sich also das Gemisch der Methylhomologen des Pyrrols genau so verhält wie die entsprechenden aus dem Thieröl erhaltenen Fractionen, in denen ebenfalls das α -Methylpyrrol die Hauptmasse ausmacht und von den übrigen

¹⁾ Hans Jahn, diese Berichte XXIII, 983.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2568.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2562.

schwer oder vielmehr durch Fractioniren allein nicht vollständig zu trennen ist.

Die einzelnen oben angegebenen Fractionen wurden der Reihe nach mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohre auf 180—190° einige Stunden erhitzt und die Reactionsproducte in bekannter Weise aufgearbeitet, ohne auf die gleichzeitig gebildeten N-Acetylpyrrole Rücksicht zu nehmen.

Fraction I. Siedepunkt 137—140°.

Die erhaltene C-Acetylverbindung ging vollständig bei 230—240° über, erstarrte in der Kältemischung nicht, doch schieden sich in dem abgekühlten zähflüssigen Oel in geringer Menge schön glänzende Krystallfitter ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 181° schmolzen, in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak versetzt einen schmutzig weisslichen Niederschlag gaben, wegen zu geringer Menge aber nicht analysirt werden konnten. Das nicht zur Krystallisation zu bringende Oel wurde mit Benzaldehyd in verdünntem Alkali condensirt. Aus dem schön krystallisirenden Condensationsproduct konnten durch fractionirte Krystallisation die beiden bekannten Methylpyrrolylcinnamylketone vom Schmp. 156—157° und 193—194° isolirt werden. Durch weiteres Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt des Ersteren noch um einige Grade bis auf 149—150° heruntergedrückt. Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlen.

Aus 0.2296 g Substanz wurden erhalten 0.6924 g Kohlensäure und 0.1266 g Wasser, entsprechend 79.87 pCt. Kohlenstoff und 6.33 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
C 79.62	79.87 pCt.
H 6.16	6.33 »

Fraction II. Siedepunkt 142—143°.

Die C-Acetylverbindung bei 230—240° destillirend, erstarrt sofort in der Kältemischung, nach längerer Zeit aber auch beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Die feste Masse ist von einem nicht erstarrten Oel durchsetzt und schmilzt schon in der Handwärme. Sie wurde auf poröse Thonstücke aufgetragen; die so erhaltene vollständig weisse Krystallmasse schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 84—86°, die daraus dargestellte Cinnamylverbindung bei 193° bis 194°; man hat es also mit dem α -Methylpyrrol zu thun. — Die mit dem Oel vollgesogenen Thonscherben wurden mit Aether extrahirt, das so erhaltene Oel, das nicht mehr in der Kältemischung erstarrte, wurde mit Benzaldehyd condensirt. Das Condensationsproduct enthielt noch in bedeutender Menge die bei 193—194° schmelzende

Verbindung, ausserdem das in Alkohol leichter lösliche β -Methylpyrrolylcinnamylketon, dessen Schmelzpunkt hier zu 148—149° gefunden wurde.

Analyse:

Aus 0.2539 g Substanz wurden erhalten 0.7408 g Kohlensäure und 0.1472 g Wasser, entsprechend 79.58 pCt. Kohlenstoff und 6.44 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
C	79.62	79.58 pCt.
H	6.16	6.44 >

Fraction III. Siedepunkt 147—149°.

Aus dieser wurde nur das bei 86° schmelzende C-Acetylmethylpyrrol mit dem bei 193—194° schmelzenden α -Methylpyrrolylcinnamylketon gewonnen. Diese Fraction ist die bedeutendste, das α -Methylpyrrol also das Hauptproduct der Reaction und wohl das einzige Methylhomologe, das sich mit Vortheil und in grösserer Menge auf diese Weise aus dem Pyrrol gewinnen lässt. Ich habe durch Einleiten von Salzsäuregas in die eitelätherische Lösung desselben das salzsaure Dimethyldipyrrol und aus diesem das entsprechende Dimethylindol dargestellt und bin dabei zu denselben Resultaten gekommen, wie mit dem aus dem Thieröl gewonnenen α -Methylpyrrol¹⁾. Das entsprechende Indol, das, wenn wirklich die α -Verbindung vorliegt, als α -4-Dimethylindol oder Pr₂-B₄-Dimethylindol zu bezeichnen wäre, ist ein bei ca. 275° siedendes Oel ohne jeden Skatolgeruch, in der Kältemischung nicht erstarrend. Das Pikrat lässt sich leicht folgendermaassen schon aus dem Rohproduct gewinnen: man löst das Oel in ziemlich concentrirter Salzsäure, filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter und versetzt mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung. Alsbald fällt das Pikrat in Gestalt tief dunkelroth gefärbter Krystallnadeln aus, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen lassen.

Fraction IV. Siedepunkt 160—165°.

Die aus dieser Fraction erhaltene C-Acetylverbindung sott bei 250—260°, die durch Condensation mit Benzaldehyd erhaltene Cinnamylverbindung stellt gelbe bei 166° schmelzende Blättchen dar. Andere Verbindungen konnten nicht isolirt werden. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass diese Fraction nur das in der gleichen Fraction des Dippel'schen Oeles befindliche α - β -(?)Dimethylpyrrol enthält.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3439.

Fraction V. Siedepunkt 165—170°.

Die Menge dieser Fraction war nur sehr gering. Die C-Acetylverbindung sott bei 260—280°, das Destillat erstarrte theilweise. Befreite man die Krystalle durch Streichen auf eine Thonplatte von dem anhaftenden Oel, so erhielt man eine weisse Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 200° unter Zersetzung schmolz. Zur Analyse reichte die geringe Menge nicht aus, doch deutet der hohe Schmelzpunkt auf ein C-Acetyltrimethylpyrrol. Die Eigenschaften der Substanz stehen mit dieser Annahme in Einklang.

Bei der beschriebenen Einwirkung des Methylalkohols auf Pyrrol wird demnach als Hauptproduct das bei 147—148° siedende C-Methylpyrrol gewonnen, ebenso wie man mit dem Aethylpyrrol bei der gleichen Reaction das bei 163—165° siedende C-Aethylpyrrol erhält. Diese Ergebnisse stehen unter einander nicht recht in Einklang, denn das Letztere ist wahrscheinlich die β -Verbindung, während von Ciamician¹⁾ das bei 147—148° siedende Methylpyrrol als α -Verbindung angesehen wird; es ist aber nicht einzusehen, warum bei derselben Reaction unter denselben Umständen das eine Mal die Alkylgruppe in die β -, das andere Mal in die α -Stellung gehen sollte; es ist vielmehr wahrscheinlich, dass beiden Alkylgruppen dieselbe Stellung und zwar, wie ich annehmen zu dürfen glaube, die β -Stellung zukommt.

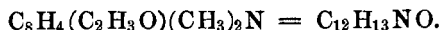
Beide Methylpyrrole lassen sich, wie ich früher gezeigt habe²⁾, in Dimethylindole überführen; das α -Methylpyrrol muss dabei das α -4-Dimethylindol oder Pr₂-B₄-Dimethylindol, das β -Methylpyrrol das β -3-Dimethylindol oder Pr₃-B₃-Dimethylindol liefern. Von diesen beiden Indolen kann nur das letztere, wenn die von mir in diesen Berichten XXII, S. 1925 entwickelten Anschauungen richtig sind, mit Essigsäureanhydrid eine C-Acetylverbindung geben, während in dem Ersteren, in welchem der α -Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, die Acetylgruppe nicht an den Kohlenstoff treten dürfte. Ich habe nun auf das aus dem bei 147—148° siedenden C-Methylpyrrol erhaltene Indol Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr bei 190° einwirken lassen und dabei in reichlicher Menge eine C-Acetylverbindung, also wahrscheinlich α -Acetyl- β -3-Dimethylindol erhalten. Die Verbindung, die sich ohne besondere sonst gewöhnlich eintretende Verharzung bildet, lässt sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht reinigen. Sie stellt weisse Krystallnadeln dar, die bei 215—217° schmelzen, durch Kochen mit Kali nicht verändert werden. In alkoholischer Lösung mit alkoholischem Silbernitrat und wenig Ammoniak erhält man einen weissen krystallinischen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1057.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3439.

Niederschlag. Erst durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure lässt sich die Acetylgruppe abspalten, das zurückgebildete Indol durch das tiefroth gefärbte Pikrat leicht nachweisen.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:



0.2552 g Substanz ergaben 0.7214 g Kohlensäure und 0.1668 g Wasser, entsprechend 77.09 pCt. Kohlenstoff und 7.26 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$		Gefunden
C	77.00	77.09 pCt.
H	6.96	7.26 „

Selbstverständlich glaube ich durch diese Versuche die Stellung der Methylgruppen in den beiden Methylpyrrolen noch nicht über jeden Zweifel erhaben bestimmt zu haben, sondern bin vielmehr der Meinung, dass weitere Versuche zur Erledigung dieser Frage nöthig sind.

408. Alexander Drory: Zur Kenntniss des *o*-Cyanbenzylchlorides und des *o*-Cyanbenzalchlorides.

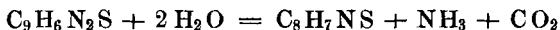
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXXXII.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

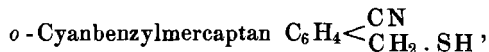
I. *o*-Cyanbenzylchlorid.

1. *o*-Cyanbenzylchlorid und Selencyankalium.

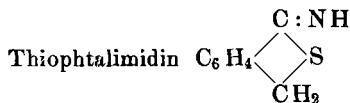
Vor einiger Zeit haben Gabriel und Day¹⁾ aus dem *o*-Cyanbenzylrhodanid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure nach der Gleichung



eine Base erhalten, welche sich gegen Alkalien u. s. w. wie ein Mercaptan, gegen Säuren wie eine Base verhält und daher sowohl als



wie als



aufgefasst werden kann.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2478—2486.