

Durch die Reaction mit Magnesiumäthyljodid erhielten wir Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclopentanol-(3), dessen Analyse folgendes Resultat hatte:

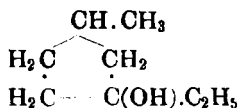
0.1268 g Sbst.: 0.3480 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 75.00, H 12.50.

Gef. » 74.85, » 12.43.

Siedetemperatur des Alkohols 71° bei 21 mm Druck; $d_{4}^{19} = 0.8974$.

Die Constitution dieses Alkohols muss folgende sein:



594. G. Ciamician: Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Pyrrolin.

(Eingegangen am 27. November 1901).

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung beschrieben Knorr und Rabe¹⁾ eine Anzahl Pyrroline, die sie aus den entsprechenden Homologen des Pyrrols durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten haben. An die Beschreibung dieser neuen Substanzen knüpfen die genannten Autoren einige Bemerkungen, die ich nicht ohne Einwand lassen möchte.

Sie sagen, dass »entgegen der Annahme von Ciamician und Dennstedt die Reaction günstiger verläuft, wenn Mineralsäuren an Stelle der Essigsäure zur Verwendung kommen«, wobei sie sich auf eine Abhandlung von Dennstedt und mir beziehen, in welcher es heisst, »da, wie bekannt, die Mineralsäuren verharzend auf das Pyrrol einwirken, so hätten wir als Reductionsmittel Zinkstaub und Essigsäure angewendet«. Sonderbarerweise zeigen die Versuche von Knorr und Rabe, dass dieser günstigere Verlauf der Reaction beim Pyrrol nicht stattfindet, denn, wie diese Autoren selbst anführen, geht aus unseren Versuchen hervor, dass bei der Hydrirung des Pyrrols mit Zinkstaub und Essigsäure, wenn man dem unangegriffenen Pyrrol (das eben nicht verharzt) Rechnung trägt, die Ausbeute an Pyrrolin 20 pCt. beträgt, während sie selber angeben, dass nach ihrer Methode nur bis zu 18 pCt. Pyrrolin erhalten werden. Bei dieser Gelegenheit will ich anführen, dass nach Versuchen von Piccinini, die schon vor einigen Jahren angestellt, aber bis jetzt nicht veröffentlicht wurden, sich die Ausbeute an Pyrrolin nach dem Verfahren von Dennstedt

¹⁾ Diese Berichte 34, 3491 [1901].

und mir auf 25 pCt. steigern lässt. Man braucht nur eine stärkere Essigsäure (90-proc.) zu nehmen, länger zu erhitzen und die Reaction durch Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung zu beschleunigen¹⁾. Bei den alkylirten Pyrrolen, die gegen Mineralsäuren beständiger sind, liegt die Sache allerdings anders, und haben schon die Beobachtungen von Zanetti und Cimatti ergeben, dass hier die Reduction zu unerwarteten Resultaten führen kann²⁾. Leider habe ich nach dem Abgang Zanetti's aus meinem Laboratorium keine Gelegenheit gefunden, das Studium der Reduction der höheren Pyrrole wieder aufnehmen zu lassen.

Knorr und Rabe sagen ferner, dass Dennstedt und ich, der wenig befriedigenden Ausbeute halber, »das Pyrrolin nur in kleiner Quantität und in nicht völlig reinem Zustande in Händen gehabt zu haben« scheinen. Auch diese Annahme kann, als ungerechtfertigt, nicht zugegeben werden. Es mag wohl zutreffend sein, dass uns damals in Rom (1882) die neue Base nicht in überflüssiger Menge zur Verfügung stand, dies hatte aber weniger in der unbefriedigenden Reductionsmethode (hätten wir mit Salzsäure anstatt mit Essigsäure gearbeitet, so wäre die Sache nicht besser gewesen), als in der Kostbarkeit des Pyrrols seinen Grund³⁾. Wir haben jedoch das zu unseren Versuchen verwandte Pyrrolin aus dem analysirten Chlorhydrat abgeschieden, welches durch fractionirte Fällung aus seiner absolut-alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Aether erhalten war. Diese umständliche Darstellung erschien damals geboten, da es sich darum handelte, mit Sicherheit festzustellen, ob in der neuen, vom Stammkörper durch ihre Eigenschaften so unerwartet unterschiedenen Base, wirklich nur ein Dihydroderivat des Pyrrols vorlag. Die von uns vor fast 20 Jahren ermittelten Eigenschaften des Pyrrolins stimmen übrigens mit den jetzigen Angaben von Knorr und Rabe so gut überein, dass schon aus diesem Grunde ihre Zweifel unberechtigt erscheinen. Wir fanden den Siedepunkt unter 750.5 mm Druck bei 90—91°, (F. g. i. D.), und Knorr und Rabe haben ihn jetzt unter 748 mm Druck zu 90° (F. g. i. D.) bestimmt. Sie führen ferner selber an, dass sie unseren damaligen und den Angaben Anderlini's⁴⁾ nur Weniges hin-

¹⁾ Es scheint ferner, dass die Ausbeute von der Beschaffenheit des Zinkstaubes in hohem Maasse abhängig ist.

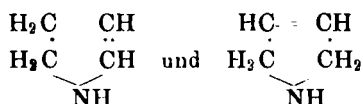
²⁾ Diese Berichte 30, 1583 [1897].

³⁾ Ich will bei dieser Gelegenheit erzählen, dass zur Gewinnung des zu unseren Untersuchungen nöthigen Materials, damals Dennstedt und ich in mühseligster Weise einige Fässer rohen Thieröls im Laboratorium destillirt haben, da in Rom keine Möglichkeit vorhanden war, diese Operation in einer Fabrik ausführen zu lassen.

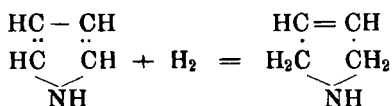
⁴⁾ Diese Berichte 22, 2512 [1889].

zuzufügen haben. Dieses Wenige beschränkt sich, ausser auf einige physikalische Constanten, auf den Zersetzungspunkt des Chlorplatinats und die Darstellung des Pikrolonates¹⁾.

Ich möchte noch diese Gelegenheit benutzen, um hinsichtlich der Constitution des Pyrrolins Einiges zu bemerken. Für diese Base kommen die beiden Formel



in Betracht. Die beiden anderen, die ich seiner Zeit mit Magnaghi²⁾ angeführt habe, dürften jetzt als beseitigt gelten, da das Pyrrolin sicher eine doppelte Bindung enthält. Nun lässt sich, wie ich glaube, jetzt eine Wahl zwischen beiden treffen. Nach der Thiele'schen Theorie der ungesättigten Verbindungen³⁾, auf deren grosse Bedeutung von Baeyer⁴⁾ mit Recht in jüngster Zeit hingewiesen hat, dürfte die Hydrirung des Pyrrols zu Pyrrolin in folgender Weise aufzufassen sein.



und die Formel des Letzteren wäre somit von vornherein bestimmt. Zu demselben Schlusse führt ferner eine andere Betrachtung. Vor Kurzem hat R. Hielscher⁵⁾ aus dem Brompropylmethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, durch Einwirkung von Ammoniak eine Base erhalten, die er wohl mit Recht als ein α -Methylpyrrolin auffasst.

Nun hat aber dieser Körper, wie auch aus einigen, noch nicht veröffentlichten Versuchen des Hrn. Dr. Testoni hervorgeht, nicht die Eigenschaften der aus den Pyrrolen erhaltenen Basen. Diese Verbindung bräunt sich an der Luft, hat einen pyridinartigen Geruch und ist bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar.

¹⁾ In der Tabelle von Knorr und Rabe fehlt der von Anderlini bestimmte Schmelzpunkt des Pyrrolinchloraurates, der bei 152° liegt.

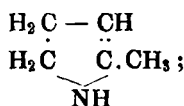
²⁾ Diese Berichte 18, 2082 [1885].

³⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 und 142.

⁴⁾ Diese Berichte 33, Sonderheft LXIII [1900].

⁵⁾ Diese Berichte 31, 277 [1898].

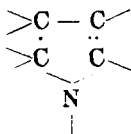
Aus ihrer Bildung folgt aber mit grosser Wahrscheinlichkeit die von Hielscher gegebene Formel:



die Base wäre somit ein Abkömmling des Δ_2 -Pyrrolins¹⁾.

Wir behalten uns vor, über diese Verhältnisse nach Beendigung der Versuche, die eben im Gange sind, um beweisende Gründe für die Richtigkeit der hier entwickelten Ansichten zu erbringen, ausführlicher zu berichten.

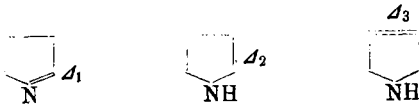
Schon jetzt möchte ich darauf aufmerksam machen, dass das Pyrrolin von Hielscher eine grosse Aehnlichkeit mit den Basen aufweist, die bei der Methylierung der Pyrrole entstehen: der Geruch ist ein ausserordentlich ähnlicher, und auch diese Basen bräunen sich an der Luft. Nach den Untersuchungen von Plancher über die entsprechenden Indolbasen, dürften die aus den Pyrrolen stammenden, wie er selbst bereits angedeutet hat²⁾, sich ebenfalls auf den Pyrrolkern



beziehen. Auch über diese Verhältnisse soll demnächst berichtet werden.

Bologna, 25. November 1901.

¹⁾ Die drei möglichen Pyrroline könnten in Anlehnung an die v. Baeyer'sche Bezeichnung



Δ_1 -, Δ_2 -, Δ_3 -Pyrrolin genannt werden.

²⁾ Gazzetta chimica 28, II, 425 [1898].