

0.1580 g Sbst.: 43.6 ccm N (15°, 756 mm).

$C_8H_{14}N_6S_2$. Ber. N 32.55. Gef. N 32.15.

Thiosemicarbazid ist also mit den beiden Ketogruppen in Reaction getreten. Der Versuch, nur eine Ketogruppe zu fixiren, führte immer zur Entstehung des zweifach substituirtten Carbazons.

430. Guiseppe Plancher: Ueber einige Condensationsproducte der Pyrrole.

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Vor einigen Jahren wurde im hiesigen Laboratorium durch Reduction des $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrols mit Zinkstaub und Essigsäure eine Base von der Zusammensetzung $C_{12}H_{17}N$ erhalten, welche offenbar ihre Entstehung nicht einer einfachen Hydrirung, sondern einem gleichzeitig verlaufenden Condensationsvorgang verdankt.

Das erneuerte Interesse, welches den Pyrrolkörpern gegenwärtig zukommt, hat mich bestimmt, die Untersuchung dieser Base wieder aufzunehmen, namentlich im Hinblick auf die Beziehungen, welche zwischen derartigen, durch Condensation entstandenen Pyrrolderivaten und eigenen Naturproducten zu bestehen scheinen.

Ich habe zunächst die von Zanetti und Cimatti aufgestellte Formel genannter Base durch die Darstellung des Jodhydrates erhärtet. Dieses Salz, aus der freien Base in ätherischer Lösung mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Prismen, die bei 270° noch nicht schmelzen.

0.2001 g Sbst.: 0.3493 g CO_2 , 0.1106 g H_2O .

$C_{12}H_{18}NJ$. Ber. C 47.52, H 5.99.

Gef. » 47.61, » 6.18.

Der Vorgang, der zur Bildung der Base führt, lässt sich so auffassen, dass zunächst das Dimethylpyrrol durch die Wirkung des Zinkacetates hydrolysirt wird und sich das entstandene Acetonylacetone mit dem noch unangegriffenen Dimethylpyrrol zur Verbindung $C_{12}H_{15}N$ condensirt; diese Letztere wird alsdann zur Base $C_{12}H_{17}N$ reducirt.

Beim $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, das Condensationsproduct $C_{12}H_{15}N$ zu fassen; eine derartige Verbindung habe ich hingegen aus dem unsymmetrischen $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol erhalten.

Zur Darstellung derselben kocht man Letzteres in 90-procentiger Essigsäure drei Tage lang mit Zinkstaub; hierauf wird die Säure im Vacuum abgetrieben und der Rückstand nach vorheriger Uebersättigung mit Kali mit Wasserdampf destillirt. Es geht neben etwas unan-

gegriffenem Pyrrol eine alsbald erstarrende Substanz über, die aus Alkohol in farblosen, bei 74° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

0.2035 g Sbst.: 0.6197 g CO₂, 0.1638 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 12.8 ccm N (24°, 761 mm).

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.18, H 8.73, N 8.11.

Gef. » 83.05, » 9.00, » 8.25.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode:

Benzol	Sbst.	A	K	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
8.83	0.1003	0.350	51	166	
8.83	0.1938	0.655	—	171	173

Die neue Verbindung hat die Neigung, an der Luft eine grüne Farbe anzunehmen, ist basischer Natur, verbindet sich jedoch in der Kälte nicht mit Jodmethyl. Sie giebt keine Pyrrolreaction mit Isatin und Phenanthrenchinon, jedoch schwach die Fichtenspahnreaction. Ebenso wenig giebt sie die Indolreaction nach Angeli mit wasserfreier Oxalsäure.

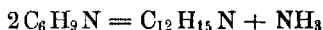
Das Chloroaurat bildet lichtgelbe Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 109°.

0.4222 g Sbst.: 0.1614 g Au.

(C₁₂H₁₅N)AuCl₄. Ber. Au 38.23. Gef. Au 38.43.

Das Chloroplatinat bildet orangerothe Prismen; es schmilzt unter Zersetzung bei 213°.

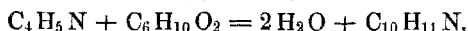
Dieselbe Base lässt sich jedoch besser erhalten durch Condensation des $\alpha\beta$ -Dimethylpyrrols mit essigsäurem Zink, wenn man Ersteres (5 g) mit Essigsäure (150 g) und Zinkoxyd (10 g) 24 Stunden am Rückflusskühler kocht. Diese Bildung zeigt, dass die Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann; sie muss jedoch so gedeutet werden, dass das unsymmetrische Dimethylpyrrol zum Theil zum Methylävalinaldehyd hydrolysirt wird und sich alsdann Letzterer mit dem noch vorhandenen Pyrrol unter Wasserabspaltung condensirt.

Nach diesen Erfahrungen habe ich die directe Condensation der Pyrrole mit Acetylaceton versucht und in der That dieselbe mit Erfolg durchführen können.

Das Pyrrol giebt beim Kochen mit Acetylaceton während 40 Stunden in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Zinkacetat eine mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindung, die aus Petroläther leicht zu reinigen ist. Sie bildet farblose Nadeln von schwachem, eigenthümlichem Geruche, welche bei 101—102° schmelzen. Ihre Formel entspricht der Bildungsgleichung:



0.1835 g Sbst.: 0.5576 g CO₂, 0.1277 g H₂O. — 0.1836 g Sbst.: 15.8 ccm N (25°, 765 mm).

C₁₀H₁₁N. Ber. C 82.69, H 7.64, N 9.67.

Gef. » 82.87, » 7.72, » 9.65.

Der neue Körper, welcher keine basischen Eigenschaften hat, giebt die Pyrrolreactionen, das heisst, die Fichtenspahnreaction und in essigsaurer Lösung mit Isatin und Schwefelsäure eine violette Färbung. Mit Oxalsäure giebt er die Reaction von Angeli; die Schmelze löst sich in Eisessig mit violetter Färbung.

In Benzollösung erhält man leicht eine in granatrothen Nadeln krystallisierende Pikrinsäureverbindung.

Ich behalte mir vor, demnächst über diese Körper ausführlicher zu berichten, um namentlich die Frage nach ihrer Constitution zu erörtern, die bei der Analogie, welche diese condensirten Pyrrole mit einigen wichtigen, in der Natur vorkommenden Verbindungen aufweisen dürften, ein gewisses Interesse beansprucht.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ich durch die Hrn. Dr. J. Cattadori und E. Tornani thatkräftig unterstützt.

Bologna, 8. Juli 1902.

431. St. v. Kostanecki und L. Paul: Ueber den Abbau des Brasilins.

(Eingegangen am 10. Juli 1902.)

Vor Kurzem haben Kostanecki und Lampe¹⁾ durch Oxydation des Brasilintrimethyläthers mit kalter Chromsäurelösung einen Körper C₁₉H₁₈O₆ erhalten, den sie als identisch mit dem Trimethylbrasilon²⁾ von Gilbody und W. H. Perkin³⁾ ansahen.

Gleichzeitig haben Bollina, Kostanecki und Tambor⁴⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von kalter Salpetersäure auf das erwähnte Oxydationsproduct des Brasilintrimethyläthers nicht eine Verbindung C₁₁H₈O₅(OCH₃)₂ (Gilbody und Perkin), sondern ein stickstoffhaltiger Körper von der Zusammensetzung C₁₉H₁₉NO₉ entsteht.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1670 [1902].

²⁾ Dieser Name sollte in der Literatur nicht benutzt werden, da die Ketonnatur des Oxydationsproductes des Brasilintrimethyläthers durch keine Belege gestützt ist.

³⁾ Journ. Chem. Soc. **15**, 27; Chem. Centralbl. 1898 I, 750.

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 1676 [1902].