

Keton: 1-Phenyl-2.3-hepten-5-on,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Das bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat auf die gebromte Säure entstandene, alkaliunlösliche Oel wurde in ätherischer Lösung mit Bisulfid durchgeschüttelt, die nach zwölf Stunden ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Schwefelsäure zersetzt. Beim Versuche, das so erhaltene Oel zu destilliren, ging es zwar unter 14 mm Druck bei 230—236° über, verharzte dabei aber nicht unbeträchtlich. Auf die Reindarstellung des Ketones wurde deshalb verzichtet, es wurde jedoch sein Semicarbazon dargestellt. Es fiel beim Vermischen einer alkoholischen Lösung mit Semicarbazidlösung sogleich aus und konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in Form weisser, seidenglänzender Nadeln erhalten werden.

0.1123 g Sbst.: 0.2823 g CO<sub>2</sub>, 0.0770 g H<sub>2</sub>O. — 0.0970 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 735 mm).

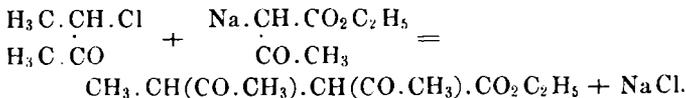
$C_{14}H_{19}N_3O$ . Ber. C 68.56, H 7.75, N 17.14.  
 Gef. » 68.56, » 7.61, » 17.31.

Basel, Universitätslaboratorium II.

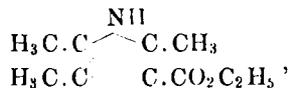
### 195. G. Korschun: Die Synthese des 2.3.5-Trimethyl-pyrrols.

(Eingegangen am 27. Febrnar 1905.)

Lässt man Methyl- $\alpha$ -chloräthylketon auf Natriumacetessigester reagieren, so entsteht der  $\alpha, \beta$ -Diaceto-*n*-buttersäureester (Methylacetonylacetessigester),



Bei Einwirkung des Ammoniaks auf den so erhaltenen Ester tritt eine langsame Reaction ein, die zur Bildung des 2.3.5-Trimethylpyrrol-4-monocarbonesters,

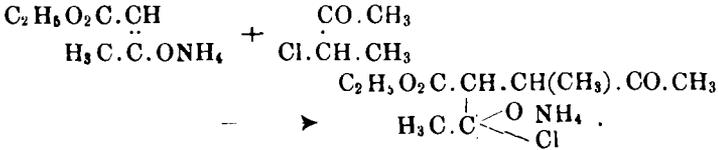


führt.

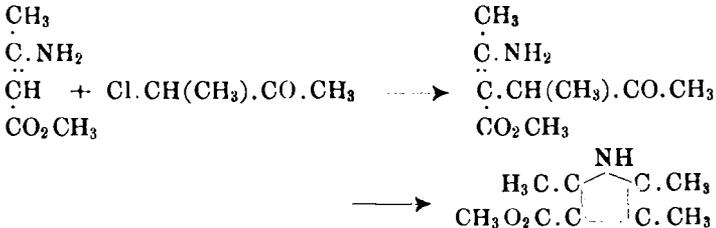
Dasselbe Pyrrolderivat bildet sich auch bei Synthese nach der Methode von A. Hantzsch<sup>1)</sup>, d. h. bei Einwirkung des Ammoniaks auf ein Gemisch des Acetessigesters und des Methyl- $\alpha$ -chloräthylketons.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1474 [1890].

Nach F. Feist<sup>1)</sup> soll die Bildung des Pyrrolderivates nach der Methode von A. Hantzsch durch intermediäre Bildung des obenerwähnten Diacetobuttersäureesters erklärt werden<sup>2)</sup>:



Dem widerspricht aber die Thatsache, dass bei Einwirkung des Ammoniaks auf ein Gemisch des Methylresters der Acetessigsäure und des Methyl- $\alpha$ -chloräthylketons in der Kälte der Methylrest der  $\beta$ -Amino-crotonsäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ , entsteht und nur beim Erhitzen sich das entsprechende Pyrrolderivat bildet. Es ist unwahrscheinlich, dass der  $\beta$ -Aminocrotonsäuremethylrest beim Erhitzen mit Ammoniak auf ca.  $100^\circ$  unter Rückbildung des Acetessigesters oder eventuell der Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{NH}_4):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  sich zersetzt. Demgemäss muss die Pyrrolbildung nach dem von Hantzsch<sup>3)</sup> gegebenen Schema erklärt werden.



Beim Aethylester der Acetessigsäure ist ebenfalls Erwärmen mit Ammoniak nothwendig, um eine bessere Ausbeute an Pyrrolderivat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1537 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Meinung theilte auch ich mit: diese Berichte 37, 2197 [1904].

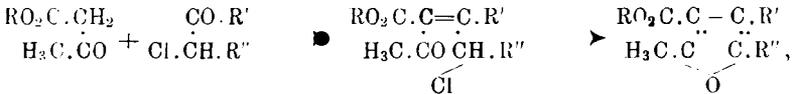
<sup>3)</sup> Vergl. die Arbeit von M. Conrad und W. Epstein, die aus  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{CNa}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  und Jodalkylen eine Reihe der Verbindungen  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{CR}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$  erhalten haben: diese Berichte 20, 3052 [1887].

Ich benütze diese Gelegenheit, um einen Fehler, der sich in meinem Vortrage über die Entwicklung der Chemie des Pyrrols im letzten Vierteljahrhundert eingeschlichen hat, zu berichtigen. Auf S. 4209 oben heisst es: »den oben erwähnten Pyrrolcarbonsäureester hat auch G. Korschun aus Chloraceton und Aminocrotonsäureester dargestellt«, während gerade das Gegentheil gemeint ist, dass nämlich Hr. Korschun damals den in Rede stehenden Pyrrolester aus Aminocrotonsäureester und Chloraceton nicht erhalten hatte. Erst in der vorliegenden Arbeit hat Hr. Korschun gezeigt, dass die Bildung der Pyrrolester aus Chlorketonen, Ammoniak und Acetessigester durch die vorübergehende Entstehung des Aminocrotonsäureesters zu deuten ist.

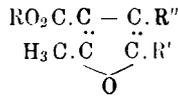
G. Ciamician.

zu erzielen. Es ist also anzunehmen, dass auch in diesem Falle die Pyrrolbildung nach dem Schema von A. Hantzsch vor sich geht.

Nach den Arbeiten von F. Feist<sup>1)</sup> war zu erwarten, dass bei der Synthese nach der Methode von A. Hantzsch neben den Pyrrolderivaten auch Furan-derivate sich bilden würden. Die Furan-derivate sollen nach G. Plancher und S. Albini<sup>2)</sup> in folgender Weise entstehen:



während bei den Synthesen aus Natriumacetessigester und einem Chlorketon das Furan-derivat,



erhalten wird. In dem vorliegenden speciellen Falle, wo  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$  ist, sind die beiden Derivate identisch. Da ich später ein Furan-derivat aus dem Diacetobuttersäureester bequem erhalten zu können hoffe, so habe ich die mühsame Isolirung des vermuthlichen Furan-derivates hier nicht vorgenommen.

Durch Verseifen des Trimethylpyrrolcarbonsäureesters wurde 2.3.5 Trimethyl-pyrrol erhalten.

### Experimenteller Theil.

Diacetobuttersäureester wurde in einer analogen Weise dargestellt, wie früher J. Ossipoff und ich den Diacetopropionsäureester erhalten haben<sup>3)</sup>.

In Aether, über Natrium getrocknet, wurden  $12\frac{1}{2}$  g Natrium ( $\frac{1}{2}$  Gramm-Mol.) und dann allmählich, unter Schütteln und Erwärmen, 67 g (statt 65.5 g) Acetessigester eingetragen. Als die Reaction beendet war, wurde ein Ueberschuss (60 g statt 52.75) g Methyl- $\alpha$ -chloräthylketon eingegossen und die Flüssigkeit längere Zeit (2 Tage) bis zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Reaction-product wiederholt mit Wasser gewaschen, die ätherische Schicht abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus der so erhaltenen Lösung wurde der Rest unter vermindertem Druck destillirt und die Fraction, die in Grenzen von wenigen Graden siedete, gesammelt. Die Analysen sind vorläufig noch nicht gemacht worden.

Das von mir angewandte Methyl- $\alpha$ -chloräthylketon wurde nach modificirten Angaben von Démètre Vladesco<sup>4)</sup> erhalten.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Rendic. della R. Accad. dei Lincei, [5] 13, I, 40 [1904]; Chem. Centralbl. 1904, I, 955; vergl. auch die Arbeiten von F. Feist.

<sup>3)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 635.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. de Paris, [3] 6, 404, 807 [1891].

Methyläthylketon wurde so lange mit Chlor gesättigt, bis die Gewichtszunahmen des Gefäßes, in dem sich das Keton befand, und eines zweiten Gefäßes, das mit dem ersten durch ein Gasleitungsrohr verbunden war und destillirtes Wasser enthielt, zusammen ca. 80 pCt. des Gewichtes des angewandten Ketons betragen. Gleichzeitig mit dem Chlorstrom wurde durch dasselbe Rohr auch ein Kohlensäurestrom geleitet. Das Chlorirungsproduct wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, welches das unveränderte Keton löste, getrocknet und zweimal unter vermindertem Druck mit einem gut wirkenden Deplazmatör fractionirt. Das so erhaltene Chlorketon siedet bei 26° unter 18 mm, bei 32° unter 40 mm und bei 116° unter 770 mm Druck. Die Ausbeute beträgt ca. 55 pCt. der theoretischen Menge.

Der, wie oben angegeben, erhaltene Diacetobuttersäureester reagirt mit Ammoniak langsam. Nur bei längerem Stehen mit kaltem, wässrigem Ammoniak wird die krystallinische Masse des Pyrrolderivates gebildet. Beim Erwärmen jedoch geht die Reaction schnell vor sich, und schon nach kurzer Zeit wird die ganze ölige Masse fest.

Der erhaltene gelbe, krystallinische Körper wurde aus verdünntem Alkohol und dann drei Mal aus Petroläther umkrystallisirt, wobei eine weisse, filzartige, aus nadelförmigen Krystallen bestehende Masse erhalten wurde.

0.2026 g Sbst.: 0.4914 g CO<sub>2</sub>, 0.1546 g H<sub>2</sub>O. — 0.2812 g Sbst.: 18.8 ccm N (11°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 66.23, H 8.36, N 7.75.

Gef. » 66.15, » 8.48, » 7.93.

Der so gewonnene 2.3.5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäure-äthylester schmilzt bei 101.5—102.5°; er ist schwer in heissem Wasser, verhältnissmässig schwer in heissem Ligroin und Petroläther löslich; in anderen üblichen Lösungsmitteln löst sich die Substanz sehr leicht. Mit Wasserdampf ist das Pyrrolderivat flüchtig. Es giebt eine schöne Fichtenspähreaction.

Zur Synthese des gleichen Pyrrolderivates nach der Methode von A. Hantzsch haben sich folgende Bedingungen bewährt.

Molekulare Mengen Acetessigester und Chlorketon werden in einen geräumigen Kolben eingetragen, mit wässrigem Ammoniak versetzt und am Rückflusskühler unter fortwährendem Einleiten eines Ammoniakgasstromes längere Zeit (ca. 1 Stunde) erhitzt; dabei muss man Acht geben, dass die sublimirenden Krystalle den Rückflusskühler nicht verstopfen. Dann wird der Kolben erkalten gelassen; die ungelöste, ölige Masse wird dabei fest, und auch aus dem wässrigen Theile der Flüssigkeit scheidet sich ein reichlicher Niederschlag ab. Die dunkle, krystallinische Masse wird herausgenommen, auf Thonteller gestrichen und aus Petroläther umkrystallisirt. Die Ausbeute an fast reinem Pyrrolderivat beträgt 26 pCt. (und mehr) der theoretischen Menge.

Wird die oben erwähnte, ölige Masse auch nach längerem Erhitzen nicht fest, so ist eine Wasserdampfdestillation nothwendig. Dabei geht zuerst eine kleine Menge von Krystallen, dann ein öliger Körper (Chlorketon, möglicherweise mit Furanderivat gemischt) über, und endlich fängt wieder ein krystal-

linischer Körper an zu destilliren. An diesem Punkte wird die Destillation unterbrochen, der Kolben erkalten gelassen und die resultirende, krystallinische Masse wie oben verarbeitet.

Schüttelt man ein Gemisch von Methylester der Acetessigsäure, Methyl- $\alpha$ -chloräthylketon und wässrigem Ammoniak durch, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und beim Erkalten scheiden sich grosse Krystalle aus. Diese Krystalle geben fast keine Fichtenspahnreaction. Drei Mal aus Petroläther umkrystallisirt, schmelzen sie bei 82—84°

0.1358 g Sbst.: 0.0992 g H<sub>2</sub>O, 0.2622 g CO<sub>2</sub>. — 0.1494 g Sbst.: 0.1040 g H<sub>2</sub>O, 0.2890 g CO<sub>2</sub>. — 0.1422 g Sbst.: 0.0988 g H<sub>2</sub>O, 0.2752 g CO<sub>2</sub>. — 0.1607 g Sbst.: 16.5 ccm N (7°, 761 mm [13°]). — 0.2450 g Sbst.: 24.9 ccm N (7°, 765 mm [13°]).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> Ber. C 52.12, H 7.90, N 12.19.  
Gef. » 52.65, 52.76, 52.78, » 8.11, 7.74, 7.72, » 12.39, 12.31.

Nach den Resultaten der Analysen und dem Schmelzpunkte erweist sich die Substanz als Methylester der  $\beta$ -Aminocrotonsäure möglicherweise mit einer kleinen Menge des Pyrrolderivates gemischt.

Wird aber ein Gemisch des Methylesters der Acetessigsäure, des Methyl- $\alpha$ -chloräthylketons und des wässrigen Ammoniaks unter Zuleitung eines Ammoniakgasstromes erhitzt, so entsteht das entsprechende Pyrrolderivat. Um in diesem Falle einen festen Körper zu erhalten, musste ich die Destillation mit Wasserdampf anwenden. Das Streichen des erhaltenen Pyrrolderivates auf Thonteller nützte kaum, deswegen wurde das Präparat direct mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 124.5—126°.

0.2343 g Sbst.: 0.5562 g CO<sub>2</sub>, 0.1710 g H<sub>2</sub>O. — 0.3037 g Sbst.: 21.1 ccm N (11°, 771 mm [15°]).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 64.61, H 7.85, N 8.46.  
Gef. » 64.74, » 8.11, » 8.37.

Die Substanz ist in warmem Wasser, Ligroin und Petroläther fast unlöslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln löst sie sich leicht.

Der 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester lässt sich nicht durch kochende, alkoholische Kalilauge verseifen. Deswegen wurde versucht, den Ester in geschlossenen Röhren zu zersetzen. Bei Temperaturen unter 110° scheint die Substanz auch bei längerem Erhitzen nicht angegriffen zu werden; über 110° wird sie, wenn auch nur langsam, verseift. Zur vollständigen Verseifung habe ich den Ester während 50 Stunden auf 120—125° erhitzt; dabei blieben nur kleine Mengen des unveränderten Esters zurück. Die Säure, die beim Verseifen entsteht, ist bei den gegebenen Temperaturen nicht beständig und spaltet Kohlendioxyd ab. Man erhält daher 2.3.5-Trimethylpyrrol, nicht aber die entsprechende Trimethylpyrrolmonocarbonsäure.

Zur Darstellung des 2.3.5-Trimethylpyrrols bin ich folgendermaßen vorgegangen. Das Verseifungsproduct wurde mit ca. 3 Vol. Wasser verdünnt, wobei sich eine ölige Schicht bildete und sich ein kristallinischer Niederschlag abschied. Die ölige Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Flüssigkeit, nach dem Abfiltriren des Niederschlages, mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug wurde mit dem abgeschiedenen Oele vereinigt und das Ganze nach dem Trocknen bei vermindertem Druck fractionirt. Endlich habe ich das Trimethylpyrrol unter gewöhnlichem Drucke in einem langsamen Wasserstoffstrom überdestillirt, wobei es als fast farbloses Oel vom Sdp.  $180^{\circ}$  bei 768 mm ( $12^{\circ}$ ) überging. Unter 14—15 mm Druck siedet der Körper bei  $75-76^{\circ}$ .

0.1528 g Sbst.: 0.4302 g  $\text{CO}_2$ , 0.1423 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1615 g Sbst.: 17.2 ccm N ( $11^{\circ}$ , 771 mm [ $13^{\circ}$ ]).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$ . Ber. C 76.96, H 10.21, N 12.85.

Gef. » 76.78, » 10.35, » 12.81.

Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend, weil bei der Verseifung eine beträchtliche Verharzung eintritt.

Das von mir erhaltene 2.3.5-Trimethylpyrrol ist das erste C-Trimethylpyrrol, das genau bekannt wird. Früher haben die HH. G. Ciamician und M. Dennstedt<sup>1)</sup> aus dem Dippelöl ein Gemisch von Homologen des Pyrrols isolirt, die der Formel des Trimethylpyrrols entsprachen; es war ihnen aber unmöglich, das erhaltene Gemisch weiter zu trennen. Dann hat L. Knorr<sup>2)</sup> beim Erhitzen der Dimethylpyrrolcarbonessigsäure ein rothes Oel erhalten, das in seinen Eigenschaften den Pyrrolhomologen sehr ähnlich ist und wahrscheinlich das 2.3.5-Trimethylpyrrol darstellt; er hat aber das Oel nicht gereinigt und analysirt.

Bologna, Februar 1905.

#### 196. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin.

(Eingeg. am 1. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer in diesen Berichten<sup>3)</sup> erschienenen Abhandlung beschreibt K. A. Hofmann ein durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Anilin und Anilinchlorhydrat erhaltenes Thioanilin vom Schmp.  $85.5^{\circ}$ . Dasselbe wird von seinem Entdecker als Diparaverbindung betrachtet; eine Auffassung, die aus theoretischen Gründen viel Wahrscheinlichkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1338 [1881]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 49 [1886].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2807 [1894].