

148. Alexander Saytzeff: Notiz über die Einwirkung von Jodäthyl und Jodallyl in Gegenwart von Zink auf Malonsäureäthylester.

(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

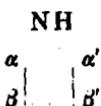
Die im 2. Hefte dieser Berichte, S. 203, aus dem Laboratorium von Prof. Rud. Fittig von C. Daimler mitgetheilte Notiz veranlaßt mich zu berichten, dass in meinem Laboratorium die Herren Stud. W. Matwejoff und S. Schukowsky durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäureester Diäthylmalonsäureester und durch Reaction von Jodallyl und Zink auf denselben Aether Diallylmalonsäureester erhalten haben. Die Ausbeute an Aether entsprach in beiden Fällen beinahe den auf Grund der Theorie berechneten Mengen. Eine ausführliche Mittheilung über die hier erwähnten Untersuchungen wird in einiger Zeit veröffentlicht werden.

Kasan, den 26. Februar 1887.

149. G. Ciamician und P. Silber: Versuche zur Ortsbestimmung in der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 14. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir in einer Mittheilung¹⁾ die Constitution einiger bisubstituirten Derivate des Pyrrols zu bestimmen versucht. Es gelang uns zu beweisen, dass im C-Diacetylpyrrol, in der C-Acetylcarbopyrrolsäure und ihren Abkömmlingen die beiden Radicale symmetrisch zum Stickstoff gelagert sind. Um endgültig die Constitution dieser Körper festzustellen, bleibt die Frage jedoch noch zu entscheiden übrig, ob diesen Verbindungen die Stellung $\alpha\alpha'$ oder $\beta\beta'$ zukomme.



Schon in unserer früheren Mittheilung haben wir bemerkt, dass die Stellung $\alpha\alpha'$ die grössere Wahrscheinlichkeit habe, da die Schwanert'sche Carbopyrrolsäure wahrscheinlich der α -Reihe an-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1956.

gehört; unsern damals immerhin ungenügenden Beweis glauben wir durch nachstehende Versuche besser führen zu können.

Es ist bekannt, dass das Pyrrol und seine Abkömmlinge durch Einwirkung der Halogene in alkalischer Lösung sich leicht in Halogen-derivate des Maleinimids verwandelt. Wir haben nun gefunden, dass viele bromierte Derivate des Pyrrols auch bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleinimid geben. Wenn man annimmt, dass bei diesen Oxydationen, die leicht bei niederer Temperatur statthaben, keine Umlagerungen eintreten, so ist es klar, dass man Bibrommaleinimid nur aus solchen Körpern wird erhalten können, die die beiden Bromatome in der Stellung β enthalten; mit anderen Worten jene Abkömmlinge des Pyrrols, die nach vollständiger Bromirung bei der Oxydation mit Salpetersäure Dibrommaleinimid geben, gehören der Reihe α an.

Durch Einwirkung der Salpetersäure haben wir bisher aus folgenden Körpern Bibrommaleinimid erhalten können.

Tribrom-C-acetylpyrrol, $C_4 Br_3(CO\overset{\alpha}{CH}_3) NH$,
(aus dem Pyrrylmethylketon).

Tribromcarbopyrrolsäuremethylläther, $C_4 Br_3(CO\overset{\alpha}{O}CH_3) NH$,
(aus der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure).

Dibrom-C-acetyl-C-methylpyrrol, $C_4 Br_2(CO\overset{\alpha}{CH}_3)(CH_3) NH$,
(aus dem Methylpyrrylmethylketon)¹⁾.

Dibrom-C-diacetylpyrrol, $C_4 Br_2(CO\overset{\alpha}{CH}_3)_2 NH$,
(aus dem Pyrrylendimethyldiketon).

Alle diese Körper enthalten also die Acetyl-, Methyl- oder Carboxylgruppe in der α -Stellung.

Beim Pyrrylendimethyldiketon haben wir die Umwandlung in Dibrommaleinimid in allen ihren Phasen verfolgen können.

Löst man das bromierte Pyrrylendimethyldiketon in rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) und erhitzt auf dem Wasserbade, so erhält man sogleich Dibrommaleinimid, lässt man dagegen die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so bekommt man beim Fällen mit Wasser ein

Dibrommononitro-C-acetylpyrrol, $C_4 Br_2(NO_2)CO\overset{\beta}{CH}_3 NH$,
in Gestalt von bei 206° schmelzenden langen Nadeln. Diese Verbin-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1408.

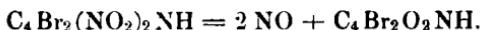
dung, bei -18° in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst, giebt beim Fällen mit Wasser



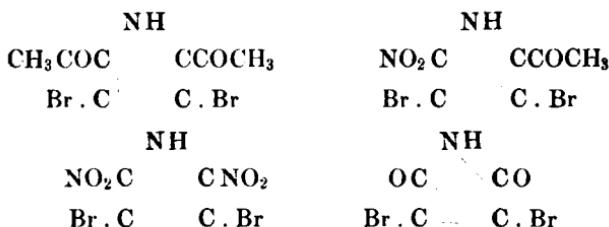
während letzteres bei gewöhnlicher Temperatur sich in Dibrommaleinimid umwandelt.

Diese Reihe von aufeinanderfolgenden Reactionen lässt sich nur erklären unter der Annahme der directen Substitution der Acetylgruppe durch die Nitrogruppe.

Die glatte Umwandlung des Dibromdinitropyrrols in Dibrommaleinimid könnte wohl nach folgender Gleichung statthaben:



Nachstehende Formeln geben ein übersichtliches Bild der beschriebenen Reactionen:



Eine genauere Beschreibung dieser angedeuteten Reactionen werden wir folgen lassen, sowie wir unsere Studien in dieser Richtung beendigt haben werden.

In Folge der oben erwähnten Versuche werden wir die Constitution verschiedener Pyrrollderivate zu bestimmen versuchen; zu dem Zweck haben wir unser Augenmerk auch auf die von uns in letzter Zeit beschriebenen Nitroverbindungen gerichtet. Durch Bromiren derselben hoffen wir die Stellung der Nitrogruppe bestimmen zu können. Zum Schluss wollen wir noch hinzufügen, dass man auch Nitroverbindungen aus dem Tetrabrom- und Tetrajodpyrrol bei Behandlung mit salpetriger Säure erhält.

Roma, Istituto chimico, 5. März 1887.