

286. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *N*-Methylpyrrol und *N*-Benzylpyrrol.

(Eingegangen am 26. April.)

Nachstehende Versuche wurden von uns in der Absicht ausgeführt, um zu erfahren, ob es möglich wäre, bei Pyrrolabkömmlingen, die an Stelle des Imidwasserstoffs ein Alkoholradical enthalten, mehr als zwei Mal die Acetylgruppe einzuführen. Die Pyrrolverbindungen, die wir uns zu unserm Zweck ausgesucht haben, waren das Methylpyrrol und Benzylpyrrol. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese beiden Körper haben wir jedoch nur Bisubstitutionsproducte erhalten können in völliger Uebereinstimmung mit den aus dem Pyrrol erhaltenen Derivate.

N-Methylpyrrol.

Vor einigen Jahren beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit Dennstedt ¹⁾ eine Monacetylverbindung des Methylpyrrols, welche man aus letzterem durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält. Erhitzt man indessen 1 Theil Methylpyrrol mit 10 Theilen Essigsäureanhydrid während circa 8 Stunden auf 250° im Rohr, so bildet sich die Diacetylverbindung. Das Reactionsproduct stellt eine schwarze, halbfeste Masse dar, die mit Wasser, nachdem vorher die Essigsäure mit Soda abgestumpft wurde, wiederholt ausgekocht wird. Man erhält so ein gelbes Filtrat, das mit Aether erschöpft wird.

Wasserstoffabspaltung aus Mesitylphenylmethan erhalten: doch giebt er für dasselbe den Schmelzpunkt 218–219° an, während wir in Uebereinstimmung mit Gresly denselben zwischen 200–204° finden. Louise beschreibt ein Pikrat seines Kohlenwasserstoffs, während nach Gresly das (1.3)-Dimethylantracen keine Verbindung mit Pikrinsäure eingeht. Unseren Versuchen zufolge läge hier kein unlösbarer Widerspruch vor: Gresly's Beobachtung ist insofern richtig, als in einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung kein Pikrat sich bildet: dies ist jedoch sofort der Fall, wenn man Benzol statt Alkohol als Lösungsmittel verwendet. Noch wichtiger erscheint uns die Angabe von Louise, dass neben diesem bei 218° nach seiner Angabe schmelzenden Kohlenwasserstoffe bei dem Erhitzen des Mesitylphenylmethans in weit grösserer Menge ein anderer, bei 71° schmelzender, von ihm β -Dimethylantracen genannter Körper entsteht. Sollte dieser, wie nach der Beschreibung zu vermuthen ist, identisch sein mit unserm, durch Reduction des (1.3)-Dimethylanthrachinons gewonnenen Kohlenwasserstoff, der bei 85° schmilzt? Es wäre von grossem Interesse, wenn der französische Forscher die in Rede stehenden Substanzen bald einer genauen Untersuchung unterwerfen würde.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2952.

Nach dem Verdunsten der Aetherlösung bleibt ein öliger Rückstand, der jedoch sogleich fast vollständig erstarrt. Nach Abpressen desselben zwischen Fliesspapier und mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man farblose bei 133—134° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	56.59	56.45 pCt.
H	6.74	6.67 »

Die neue Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Sie bildet mit Silber keine Verbindung. In Folge ihrer Bildung und ihrer Analogie mit dem Pyrrolendimethyldiketon muss sie aufgefasst werden als *N*-methyl-*c*-diacetylpyrrol, $C_4H_2(COCH_3)_2NCH_3$, in welchem sich die beiden Acetylgruppen aller Wahrscheinlichkeit nach in der α -Stellung befinden.

N-Benzylpyrrol, $C_4H_4NCH_2C_6H_5$.

Von der Formel $C_{11}H_{11}N$ war bisher nur eine Verbindung bekannt, die Lichtenstein¹⁾ bei der Destillation des schleimsauren *p*-Toluidins erhielt. Lichtenstein theilt indessen keine nähere Beschreibung dieses Körpers, der wahrscheinlich ein *N*-Tolylpyrrol sein wird, mit, sondern giebt nur an, ein Tetraacetylderivat aus demselben erhalten zu haben.

Wir haben uns das Benzylpyrrol aus Pyrrolkalium und Benzylchlorid dargestellt. 25 g Pyrrolkalium werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen mit 30 g Benzylchlorid im Wasserbade erhitzt. Die Masse kocht auf und innerhalb kurzer Zeit ist so die Reaction beendet. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt. Die ersten Fractionen enthalten Pyrrol und Benzylchlorid, dann destillirt die neue Verbindung, die in der Vorlage manchmal von selbst fest wird, und zuletzt gehen kleine Mengen eines gelb gefärbten Oels über. Die beiden ersten so erhaltenen Fractionen werden mit Aether behandelt; die letzte, die aus höher als das Benzylpyrrol siedenden Producten besteht, wurde bei Seite gestellt. Der mit Kali getrocknete Aetherauszug lässt nach dem Abtreiben auf dem Wasserbade ein Oel, das bei vermindertem Druck destillirt wurde. Bei 2.7 cm geht so unter 134° ein Gemisch von unangegriffenem Pyrrol und Benzylchlorid über; die Hauptmenge destillirt zwischen 134—139°, und der Siedepunkt wurde unter obigem Druck bei 138—139° beobachtet.

Bei einem Druck von 765 mm sott die ganze Menge zwischen 247—249°. Der Siedepunkt lag bei diesem Druck bei 247° (uncorrigirt).

¹⁾ Diese Berichte XIV, 933.

Die Analyse ergab auf die Formel $C_{11}H_{11}N$ stimmende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet
C	83.66	84.13	84.08 pCt.
H	7.17	—	7.01 »

Das Benzylpyrrol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, es schmilzt indessen schon, sobald man es mit der Hand berührt, zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft und am Licht sich gelb färbt. Es hat einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch, der in der Mitte liegt zwischen Methylpyrrol und Phenylpyrrol. Es ist fast unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Wir haben Essigsäureanhydrid auf das Benzylpyrrol einwirken lassen, indem wir dasselbe mit 10 Theilen Anhydrid in Röhren während 4—6 Stunden auf ca. 240° erhitzen. Der Röhreninhalt bestand aus einer dichten, schwarzen Flüssigkeit, die nach Abstumpfung der freien Essigsäure durch Soda mit Wasser gekocht wurde. Wir erhielten so eine wässrige Lösung, die sich beim Abkühlen trübte und schliesslich farblose Blättchen absetzte, sowie einen harzigen Rückstand, der noch einen grossen Theil des auch in siedendem Wasser wenig löslichen Products enthält. Wir behandelten letzteren daher mit siedendem Alkohol und erhielten so eine stark gefärbte Lösung, die längere Zeit mit Thierkohle gekocht wurde. Das weniggefärbte heisse Filtrat mit Wasser versetzt lässt einen öligen bald festwerdenden Körper fallen. Behufs weiterer Reinigung lösten wir ihn in Essigäther und fällten diese Lösung mit Petroleumäther. Die so erhaltenen farblosen kleinen Nadeln wurden noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab für die Formel $C_{15}H_{15}NO_2$ stimmende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet
C	74.39	74.69 pCt.
H	6.61	6.22 »

N-Benzyl-*c*-Diacetylpyrrol, $C_4H_2(COCH_3)_2NCH_2C_6H_5$, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt farblose bei $129—130^{\circ}$ schmelzende Blättchen. Es ist wenig löslich in Wasser, auch in heissem; löslich ferner in Aether, Essigäther und Benzol; fast unlöslich in Petroleumäther. Auch von dieser Verbindung kann man, wegen der Analogie mit dem Pyrrylendimethyldiketon, annehmen, dass die beiden Acetylgruppen sich in der α -Stellung befinden.

Roma. Istituto chim. della Università. 3. April 1887.