

eine huminartige Gallerte, aus welcher Aether eine schmierige, braune Base auszieht. Dieselbe bildet mit Salzsäure ein leicht lösliches Chlorhydrat, welches identisch ist mit dem aus Methyl-Phenyllutidylumjodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhaltenen Chlorid. Durch die Analyse und den bei 248—250° liegenden Schmelzpunkt der aus beiden Chloriden erhaltenen Platindoppelsalze wurde dies festgestellt.

	Gefunden
Ber. für $(C_{13}H_{13}NCH_3Cl)_2PtCl_4$	aus dem Ammoniumjodid erhalten durch $AgCl$ durch KOH und HCl
Pt 24.20	23.95 23.87 pCt.

Hieraus folgt, dass die im Aether enthaltene Base Methylphenylutidylumhydrat, beziehentlich ein in nächster Beziehung zu demselben stehendes Derivat gewesen ist.

Lässt man nach der Vorschrift von Hofmann zwei Gewichtstheile festes Kali und einen Gewichtstheil festes Jodid fein gepulvert und innig gemischt dadurch in Reaction treten, dass man etwas Wasser aufspritzt, so entstehen trotz heftiger Erwärmung und Aufblähung der Masse nur wenig übelriechende Dämpfe. In der Vorlage sammeln sich auf dem Wasser klare Oeltröpfchen, welche später krystallinisch erstarren. Die abgepressten Krystalle schmelzen bei 55° und sind hiernach regenerirtes Phenyllutidin; die Hauptmasse wird auch hier in unerquickliche huminartige Materie verwandelt. Ich habe deshalb von der weiteren Verfolgung dieses Proesses abgesehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

543. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution einiger Pyrrolabkömmlinge.

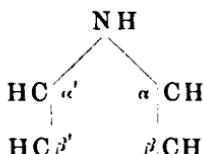
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution der auf dem Wege der Substitution aus dem Pyrrol erhaltenen Verbindungen, beziehungsweise deren Abkömmlinge, war, bezüglich der Stellung der einzelnen Gruppen zum Stickstoff, bisher nur in den Fällen mit Sicherheit zu bestimmen, in denen die Substitution des Imidwasserstoffs statt hatte. In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir vor einiger Zeit nun angedeutet, wie man in einigen Fällen die Stellung der den Pyrrolwasserstoff substituiren den

¹⁾ Diese Berichte XX. 698.

Gruppen bestimmen kann. Wir geben heute eine genauere Beschreibung unserer in dieser Hinsicht angestellten Versuche.

Im vorigen Jahre¹⁾ zeigten wir, dass die C-Acetylcarbopyrrolsäure ($C_4H_2NH<^{COCH_3}_{COOH}$) in Folge ihrer Synthese und der Art ihrer Zersetzung die Acetyl- und Carboxylgruppe symmetrisch zum Stickstoff gelagert enthält; dieses vorausgesetzt muss auch dem C-Diacetylpyrrol ($C_4H_2NH<^{COCH_3}_{COCH_3}$) eine gleiche symmetrische Constitution zukommen: denn beide Körper gaben bei der Oxydation dieselbe Pyrrolketondicarbonsäure ($C_4H_2NH<^{COCOOH}_{COOH}$) und dieselbe Pyrroldicarbonsäure ($C_4H_2NH<^{COOH}_{COOH}$), welche letzteren Säuren ihrerseits wieder als symmetrisch angesprochen werden müssen. Es blieb nun nur noch übrig zu bestimmen, ob diese obigen Körper als $\alpha\alpha$ - oder $\beta\beta$ -Derivate aufzufassen seien.



Wir haben auf dem Wege des Versuchs diese Frage für das C-Diacetylpyrrol und die Pyrroldicarbonsäure beantwortet; letzteren kommt, wie wir unten auseinandersetzen werden, die Stellung $\alpha\alpha$ zu, und somit glauben wir die Constitution der sämtlichen oben erwähnten vier Verbindungen bestimmt zu haben.

I. Ueber die Constitution des C-Diacetylpyrrols.

Dibromdiacetylpyrrol ($C_4Br_2NH<^{COCH_3}_{COCH_3}$) verwandelt sich bei der Oxydation mit Salpetersäure in Bibrommaleinimid, und da diese Umwandlung sich leicht und vollständig bei niederer Temperatur vollzieht, so folgt daraus, dass die beiden Bromatome die Stellung $\beta\beta$ und demnach die Acetylgruppen die Stellung $\alpha\alpha$ einnehmen.

Bibromdiacetylpyrrol, $C_4Br_2(COCH_3)_2NH$. Um diese Verbindung zu erhalten, wurde Brom in Dampfform auf eine wässrige, warme Lösung von 2 g Pyrrylendimethyldiketon in ca. 700 ccm Wasser unter beständigem Schütteln der Flüssigkeit einwirken gelassen. Es bildet sich sofort eine aus weissen Nadeln bestehende Fällung, die,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1956.

sobald das Brom nicht mehr aufgenommen wird, in der Art sich vermehrt hat, dass die Flüssigkeit in eine halbfeste Masse verwandelt ist. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser krystallisiert man die Verbindung aus heissem Alkohol um. Beim Abkühlen scheiden sich weisse, bei 171—172° schmelzende Nadeln ab, die, sobald man von reinem Diacetylpyrrol ausgegangen ist, schon völlig rein sich erweisen. Die Ausbeute ist theoretisch.

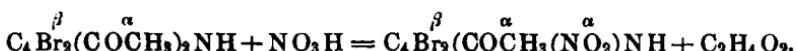
Gefunden	Berechnet für C ₄ Br ₂ (COCH ₃) ₂ NH
Br 51.71	51.78 pCt.

Das Bibromdiacetylpyrrol ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Alkohol, aus welcher letzteren Lösung es fast vollständig beim Abkühlen wieder herausfällt; es ist löslich in Aether und löst sich ebenfalls in den kohlensauren Alkalien.

Mononitrobibromacetylpyrrol, C₄Br₂(NO₂)^β(COCH₃)^αNH. Löst man Bibromdiacetylpyrrol in rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, so wird eine Acetylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt. 8 g Bibromdiacetylpyrrol wurden allmählich in 80 g rauchender Salpetersäure (d = 1.50), die äusserlich durch Wasser gekühlt war, eingetragen. Giesst man die nicht gefärbte Lösung in ca. 1 L kaltes Wasser, so erhält man sofort eine bedeutende weisse Fällung, die auf's Filter gebracht und mit Wasser gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man dieselbe noch einige Male aus heissem Alkohol um. Man erhält so lange weisse, bei 206° schmelzende Nadeln. Aus 8 g Bibromdiacetylpyrrol wurden 7 g Rohproduct erhalten. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für C ₄ Br ₂ (NO ₂) ^β (COCH ₃) ^α NH
N 8.72	8.97 pCt.
Br 51.31	51.28 >

Das α-Nitro-α-acetyl-β-bibrompyrrol ist löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, heißer Essigsäure und Benzol, unlöslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. In siedendem Wasser ist es sehr schwer löslich; die Lösung ist gelb gefärbt und lässt beim Abkühlen Nadeln fallen. In den Alkalien, sowie deren kohlensauren Verbindungen löst es sich leicht mit intensiv gelber Farbe. Seine Bildung aus dem Bibromdiacetylpyrrol lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Löst man das Bibromdiacetylpyrrol in rauchender Salpetersäure und erwärmt die Lösung auch nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so findet eine andere Reaction statt; denn beim Giessen der Salpeter-

säurelösung in Wasser erhält man statt der bei 206° schmelzenden Nadeln bei 227° schmelzendes Bibrommaleinimid.

Dinitrobrompyrrol, $C_4Br_2(NO_2)_2NH$. Beim Behandeln des Bibromnitroacetylpyrrols mit einem stark abgekühlten Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure gelingt es noch einmal die Acetylgruppe herauszunehmen und so ein Dinitrobrompyrrol zu erhalten.

Zur Darstellung dieses Körpers empfiehlt es sich, nie mehr wie 1 g Bibromnitroacetylpyrrol in 20 g rauchender, auf — 18° abgekühlter Salpetersäure ($d = 1.50$) einzutragen. Zu dieser Salpetersäurelösung giebt man sodann allmählich ungefähr das doppelte Volumen concentrirter, auf dieselbe Temperatur abgekühlter Schwefelsäure. Die merklich entfärbte Lösung wird schliesslich in 200—300 ccm Eiswasser gegossen. — Die anfangs gelbgefärbte klare Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit eine Fällung von seidenglänzenden Blättchen ab, während die Lösung sich nach und nach entfärbt. Nach einigem Stehen filtrirt man, wäscht mit wenig Wasser und krystallisiert schliesslich die neue Verbindung aus heissem Wasser einige Male um. Man erhält so reines Dinitrobrompyrrol, das unter starker Gasentwicklung und Zersetzung ungefähr um 169° schmilzt. Es bildet grosse gelbe Blätter, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie im Vacuum über Schwefelsäure nicht verlieren. Bei 100° entweicht das Wasser; gleichzeitig jedoch beginnt bei dieser Temperatur schon eine Sublimation, so dass die Wasserbestimmungen in Folge dessen stets zu hoch ausfallen.

Bei der Analyse der über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

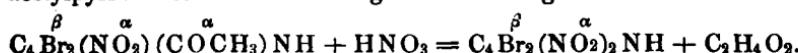
Gefunden	Berechnet für $C_4Br_2(NO_2)_2NH + H_2O$
C 14.43	14.41 pCt.
H 1.17	0.91 ,

Die Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Gefunden	Ber. für $C_4Br_2(NO_2)_2NH$
N 13.38	13.33 pCt.

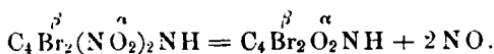
$\alpha\alpha'$ -Dinitro- $\beta\beta'$ -bibrompyrrol ist leicht löslich in heissem Wasser, in Aether, Alkohol, Essigäther und heissem Benzol.

Es löst sich in den kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe unter Entwicklung von Kohlensäure. Aus concentrirter Natronlösung scheidet sich die Natriumverbindung in Form langer gelber Nadeln ab. Die Kaliumverbindung ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich. Die Bildung des Dinitrobrompyrrols aus Nitrobromacetylpyrrol lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Wie wir oben schon gesagt haben, gelingt diese Reaction nur bei niedriger Temperatur; denn trägt man in die Lösung des Nitrobibrom-acetylpyrrols in Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält man statt des oben beschriebenen Dinitrobrompyrrols Bibrommaleinimid.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Umwandlung stattfindet, brachte uns auf den Gedanken zu versuchen, ob aus dem Binitrobibrompyrrol nicht auch ohne Mitwirkung eines Oxydationsmittels sich das Bibrom-maleinimid erhalten liesse, etwa durch einfache Umlagerung der Sauerstoffatome unter Entwicklung von Stickoxyd gemäss folgender Gleichung:



Wir haben gefunden, dass man in der That das Imid der Bibrom-maleinsäure erhalten kann, wenn man das Binitrobibrompyrrol direct oder mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

Erhitzt man Binitrobibrompyrrol (0.5 g) in einem im Schwefel-säurebad befindlichen Röhrchen, so beobachtet man um ungefähr 165° eine sehr lebhafte Zersetzung; es füllt sich das Röhrchen mit salpetrig-sauren Dämpfen, während gleichzeitig die kälteren Wände sich mit einem kristallinischen festen Körper bedecken. Zur Reinigung des-selben löst man den ganzen Röhrcheninhalt in wenig heissem Wasser und erhält beim Abkühlen Krystalle vom Schmelzpunkt 227°, die alle Eigenschaften des Bibrommaleinimids aufweisen. Die Brön-bestimmung ergab:

Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{Br}_2\text{O}_2\text{NH}$
Br 62.43	62.74 pCt.

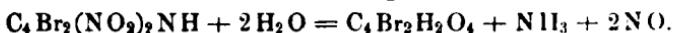
Um mit Sicherheit die Natur der gasförmigen Producte, die sich bei der eben beschriebenen Zersetzung bilden, festzustellen, haben wir den Versuch im Vacuum wiederholt. Wir bedienten uns der Queck-silberpumpe und erhielten ein völlig farbloses Gas, das fast vollständig von einer schwefelsauren Eisenoxydullösung absorbirt wurde. Hier-durch ist bewiesen, dass das Dinitrobibrompyrrol beim Erhitzen sich im Sinne der oben angegebenen Gleichung spaltet in:

Bibrommaleinimid und Stickoxyd (NO).

Die Menge der Zersetzungspoducte entspricht indessen nicht genau der von der Theorie geforderten, denn ein Theil der ursprünglichen Substanz sublimirt ohne sich zu zersetzen an die kälteren Wände des Zersetzungsgefäßes; ausserdem bildet sich neben dem Imid in geringer Menge etwas verharzte Masse.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dinitrobibrompyrrol bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erwärmt man auf dem Wasser-

bade, so erfolgt Lösung. Diese Lösung enthält indessen unverändertes Dinitrobibrompyrrol. Erhitzt man dieselbe höher, so erhält man quantitativ Bibrommaleinsäure, folgender Gleichung gemäss:



1 g Dinitrobibrompyrrol wurde mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem grossen Kolben direct über der Flamme erhitzt. Dabei trat plötzlich eine heftige Reaction ein, und während der Kolben sich mit rothen Dämpfen füllte, setzte sich an den Wänden ein krystallinisches Sublimat ab. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether behandelt und so eine krystallinische, weisse bei $123 - 125^\circ$ schmelzende Masse erhalten. Dieser Körper besass alle Eigenschaften der Bibrommaleinsäure und verwandelte sich im Kohlensäurestrom destillirt in das bei $114 - 115^\circ$ schmelzende Anhydrid.

Bibromdiacetylpyrrol lässt sich also, wie wir das eben beschrieben haben, leicht in Bibrommaleimid oder die entsprechende Säure verwandeln; man kann, je nach der Art der Einwirkung der Salpetersäure, wenn man bei Wasserbad-Temperatur arbeitet, direct zu ersterem Körper gelangen, oder aber, wenn man die Reactionen bei niedriger Temperatur vor sich gehen lässt, eine Reihe von Zwischenkörpern zunächst erhalten.

Es ist sicher, dass, wie nun auch die Constitution der Maleinsäure sei, im Bibrommaleimid die beiden Bromatome zum Stickstoff in der β -Stellung sich befinden. Will man nun bei den oben beschriebenen Reactionen, die leicht und bei niedriger Temperatur von Statten gehen, nicht eine intermolekulare Umlagerung annehmen, so muss man zugeben, dass in allen oben erwähnten Verbindungen das Brom die $\beta\beta$ -Stellung einnimmt und in Folge dessen nothwendiger Weise das Diacetylpyrrol die Acetylgruppen in der $\alpha\alpha$ -Stellung enthalte.

Ueberdies glauben wir, dass, unter Zugrundelegung der jetzt allgemein angenommenen Pyrroloformel, aus den beschriebenen Reactionen als ziemlich wahrscheinlich hervorgeht, dass dem Imid und der Bibrommaleinsäure, in Folge dessen auch der Maleinsäure, eher die symmetrische als die unsymmetrische Formel zukommt:



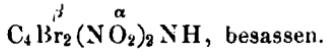
Es steht dies in guter Uebereinstimmung mit den interessanten Resultaten der jüngsten Veröffentlichungen von R. Anschütz¹⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 161.

II. Ueber die Constitution der Pyrroldicarbonsäure.

Das Verhalten der Bibrompyrroldicarbonsäure zu rauchender Salpetersäure entspricht vollständig dem des Bibrombiacetylpyrrols. — Man erhält die Bibrompyrroldicarbonsäure leicht aus dem weiter unten zu beschreibenden bei 222° schmelzenden Aether, indem man denselben während einiger Zeit mit einer verdünnten Kalilösung kocht. Beim Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine aus weissen Nadeln bestehende Fällung, die unlöslich in Wasser sind und unter Zersetzung erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen.

Die Bibrompyrroldicarbonsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in rauchender Salpetersäure unter Entwicklung von Kohlensäure. Giesst man die salpetersaure, gelbgefärbte Lösung in Eiswasser, so bildet sich fast sogleich eine aus kleinen seidenglänzenden Blättchen bestehende Fällung, die aufs Filter gebracht und einige Male aus heissem Wasser umkristallisiert wurden. Beim Abkühlen wurden grosse gelbgefärbte Blätter erhalten, die unter Zersetzung um 169° schmolzen und gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem aus dem Bibromdiacetylpyrrol erhaltenen $\alpha\alpha'$ -Binitro- $\beta\beta'$ -bibrompyrrol,



Die Analyse ergab:

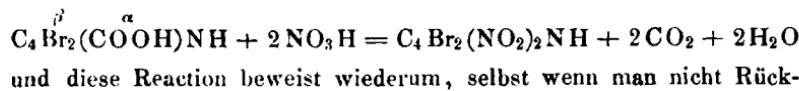
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$
C	14.49	14.41 pCt.
H	1.37	0.91 *

Das so erhaltene Binitrobibrompyrrol zersetzte sich beim Erhitzen in Stickoxyd und Bibrommaleinimid und gab mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt Bibrommaleinsäure.

Die vom Rohdinitrobibrompyrrol abfiltrirte Flüssigkeit enthielt in geringer Menge Bibrommaleinimid, das sich daraus durch Aether aussieben liess.

Kocht man die Lösung der Bibrompyrroldicarbonsäure in Salpetersäure bis zum Aufhören der Entwicklung der rothen Dämpfe und giesst dann die abgekühlte Lösung in kaltes Wasser, so lässt sich aus dieser Lösung nur das bei 227° schmelzende Bibrommaleinimid erhalten.

Die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die Bibrompyrroldicarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



sicht nehmen wollte auf die zwischen dem Biacetylpyrrol und der Pyrroldicarbonsäure bestehenden Beziehungen, dass in letzterem Körper die beiden Carboxylgruppen sich in der $\alpha\alpha$ -Stellung befinden.

III. Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den Pyrroldicarbonsäuremethyläther.

Das Verhalten der Bibrompyrroldicarbonsäure zu Salpetersäure liess voraussetzen, dass auch der entsprechende Methyläther mit gleicher Leichtigkeit sich in Bibrommaleinimid verwandeln lassen würde, wie dies beispielsweise bei dem Tribrom- α -carbopyrrolsäuremethyläther, von dem weiter unten die Rede sein wird, der Fall ist. Der Versuch indessen hat uns ein ganz unerwartetes Resultat gegeben, von dessen Weiterverfolgung jedoch wir zur Zeit wegen Mangel an Material absehen mussten.

Den Methyläther der Bibrompyrroldicarbonsäure, $C_4Br_2N(HCOOCH_3)_2$, erhält man beim Behandeln der wässrigen Lösung des Pyrroldicarbonsäuremethyläthers¹⁾ mit Bromdämpfen. 3 g letzterer Verbindung wurden in der Wärme in ca. 1 L Wasser gelöst und unter beständigem Schütteln zu der lauwarmen Lösung Brom in Dampfform bis zur Sättigung einwirken gelassen. Man erhält eine weisse Fällung, die auf dem Filter gewaschen, einige Male aus heissem Alkohol umkristallisiert wird. 3 g Pyrroldicarbonsäuremethyläther geben 4.5 g reines Bromproduct.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Ber. für $C_4Br_2(COOCH_3)_2NH$
Br 46.79	46.92 pCt.

Der Bibrompyrroldicarbonsäuremethyläther bildet aus heissem Alkohol krystallisiert lange weisse Nadeln, die bei 222° schmelzen; er ist leicht löslich in Aether, fast ganz unlöslich in Wasser.

2 g dieses Aethers, feingepulvert, wurden in 40 g rauchender Salpetersäure ($d = 1.50$), die bis auf -18° abgekühlt war, eingetragen. In Berührung mit der Salpetersäure nimmt das Pulver sogleich eine rothe Färbung an, die jedoch beim Lösen sogleich wieder verschwindet. Ist alles Pulver eingetragen, so giesst man die Lösung in ungefähr

¹⁾ Bei Darstellung des Aethers der Pyrroldicarbonsäure aus dem entsprechenden Silbersalz und Jodmethyl erhalten wir außer der Dimethylverbindung auch die Aethersäure, $C_4H_2NH ^{COOH} _{COOCH_3}$. Dieselbe schmilzt bei 243° und lässt sich von der ersten durch Behandlung des Rohproduktes mit Sodalösung trennen.

400 ccm Eiswasser, giebt zu dieser wässrigen Lösung, um den Säureüberschuss zu entfernen, 30 g Kalihydrat und zieht schliesslich mit Aether aus. Der Aetherauszug wird anfangs sehr langsam auf dem Wasserbade eingeengt und die schliesslich bleibende Lösung, um eine theilweise Zersetzung zu vermeiden, an der Luft freiwillig verdunsten gelassen. Es bleiben kleine weisse Krystalle zurück, die auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und in heissem Benzol gelöst werden. Diese Lösung wird mit Petroleumäther gefällt. Nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation erhält man eine weisse krystallinische, bei 168° — 171° unter Zersetzung schmelzende Masse. Die Analyse führt zur Formel: »C₄H₄BrNO₄« als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung des in Rede stehenden Körpers.

	I.	Gefunden ¹⁾ II.	III.	Ber. für C ₄ H ₄ BrNO ₄
C	23.06	22.94	22.91	22.86 p.Ct.
H	2.46	2.33	2.27	1.90 »
N	7.07	6.78	—	6.67 »
Br	—	37.69	37.63	38.09 »

Der neue Körper ist löslich in Aether, Alkohol und heissem Benzol, ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroleumäther. Seine Lösungen röthen blaues Lackmuspapier; er löst sich in den Hydraten der Alkalien, und in deren kohlensauren Verbindungen unter Entwickelung von Kohlensäure. Aus diesen Lösungen wird er auf Zusatz von Säuren unverändert wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber eine fast weisse Fällung. — Mit Wasser oder in alkalischer Lösung gekocht findet sogleich eine Zersetzung statt; wir glauben, dass die auf diese Weise erhaltenen Producte uns später, sobald wir im Besitz von mehr Material sein werden, Aufklärung über die Constitution dieses merkwürdigen Körpers²⁾ geben dürften.

Dieses verschiedene Verhalten der $\beta\beta$ -Bibrom- $\alpha\alpha$ -pyrroldicarbon-säure und des entsprechenden Methyläthers zu Salpetersäure hängt offenbar von dem grösseren Widerstand ab, den die beiden Carboxymethylene dem Einfluss der Säure, im Gegensatz zu den durch die Nitrogruppe leicht ersetzbaren Carboxylgruppen, entgegensetzen.

¹⁾ Die zu den Analysen I. II. III. verwendete Substanz röhrt von 3 verschiedenen Darstellungen her.

²⁾ Unter Annahme der einfachsten Formel, C₄H₄BrNO₄, und unter Berücksichtigung der Constitution der Pyrroldicarbonsäure, von der

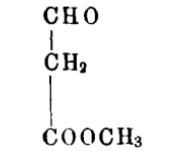
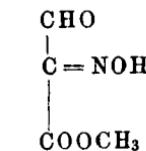
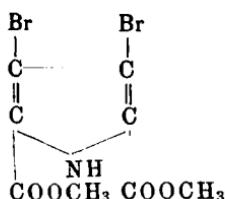
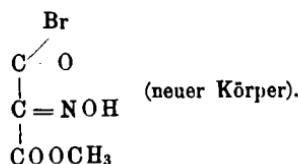
IV. Einwirkung der Salpetersäure auf $\beta\beta$ -Bibrom- α -acetyl- α -carbopyrrolsäuremethylether.

Den Bibrom acetyl carbopyrrolsäure methylether, $C_4Br_2NH < \begin{matrix} COCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix}$, erhält man in analoger Weise wie die entsprechende Bromverbindung der Dicarbonsäure, indem man auf die warme wässrige Lösung des Aethers Brom in Dampfform einwirken lässt. Die Analyse ergab:

Gefunden	Ber. für $C_8H_7NO_3Br_2$
Br 49.03	49.23 pCt.

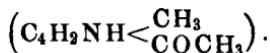
Auch diese Verbindung besitzt rauchender Salpetersäure gegenüber ein dem Bibrompyrroldicarbonsäureäther völlig gleiches Verhalten, indem sie weder Bibrommaleimid noch die den Bromverbindungen des Diacetylpyrrols und der Dicarbopyrrolsäure entsprechenden Nitroverbindungen giebt. Bei Behandlung derselben nämlich mit auf -18° abgekühlter Salpetersäure erhält man ein Gemenge zweier krystallinischen Körper, die sicher in Beziehung zu der aus dem Bibrompyrroldicarbonsäuremethylether erhaltenen Verbindung stehen.

unser Körper sich ableitet, könnte man ihm etwa folgende Constitution geben:



er würde aufzufassen sein als: Methyläther der Bromisonitrosoformylessigsäure, und die Zersetzung des Bibrompyrroldicarbonsäuremethylethers stände in einer gewissen Analogie zu der Synthese des asymmetrischen Dimethylpyrroldicarbonsäureäthylesters aus dem Nitroso-acetessigäther; siehe L. Knorr, diese Berichte XVII, 1635; XVIII, 1560 und Ann. Chem. Pharm. 236, 317.

V. Ueber die Constitution des bei 85—86° schmelzenden
C-acetyl-C-methylpyrrols.



Dieser Körper wurde von uns jüngst¹⁾ erhalten durch Behandlung des im Thieröle enthaltenen Gemisches von Homopyrrolen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron.

Ueber die Stellung der beiden Radicale mussten wir uns damals selbstverständlich jeder Hypothese enthalten; heute sind wir in der Lage, nachdem wir die entsprechende Bromverbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt haben, den oben erwähnten Körper als α -Acetyl- α -methylpyrrol [$\text{C}_4\text{H}_2(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)\text{NH}$] ansprechen zu können.

Bibrom- α -acetyl- α -methylpyrrol gibt mit Salpetersäure keine wohlcharakterisierten Nitroverbindungen; es lässt sich jedoch leicht in Bibrommaleinimid verwandeln.

Behufs Darstellung des Bibromacetylmethylpyrrols wurde eine Lösung von Acetymethylpyrrol (2 g) in Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Brom versetzt. Es setzt sich sofort die neue Verbindung an den Wänden des Gefäßes in Form schmutzig rother Krusten ab. Um dieselbe rein zu erhalten, verdampft man zunächst den Schwefelkohlenstoff, wäscht zur Entfernung der Bromwasserstoff-säure den ziegelrothen Rückstand mit Wasser und krystallisiert ihn dann mehrere Male unter Zugabe von Thierkohle aus verdünntem Alkohol um. Die langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 161—162° schmolzen, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden		Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}()$
Br	56.74	56.94 pCt.

Bibromacetylmethylpyrrol ist löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig löslich in siedendem Wasser, fast ganz unlöslich in kaltem. Es löst sich beim Erwärmen in Kalihydrat und fällt hieraus auf Zusatz einer Säure wieder unverändert heraus.

Wird Bibromacetylmethylpyrrol, fein gepulvert, in auf —18° abgekühlte rauchende Salpetersäure ($d = 1.50$) eingetragen, so hat unter augenblicklicher, jedoch beim Schütteln jedesmal wieder verschwindender Braunfärbung der Flüssigkeit eine ziemlich heftige Reaction statt. Giesst man die Lösung in Wasser und zieht mit Aether aus, so erhält man einen ölichen, in Wasser löslichen Rück-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1408.

stand, der mit Alkalien versetzt sich stark gelb färbt. — Um Bibrommaleinimid zu erhalten, ist es nöthig, die ursprüngliche Salpetersäurelösung einige Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen; giesst man dann dieselbe in Wasser und zieht die wässrige Lösung mit Aether aus, so erhält man, an Stelle des ölichen Körpers, der sicher eine Nitroverbindung ist, bei 227° schmelzendes Bibrommaleinimid.

VI. Ueber die Constitution des Pyrrylmethylketons und der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure.

Um die Constitution dieser beiden Körper, die sich schon aus ihren Beziehungen zum Diacetylpyrrol und zur Acetylcarbopyrrolsäure ergiebt, nochmals zu bestätigen, haben wir das Tribom-C-acetyl-pyrrol¹⁾ und den Tribromcarbopyrrolsäuremethyläther²⁾ mit Salpetersäure in Bibrommaleinimid übergeführt.

Die Umwandlung erfolgt mit Leichtigkeit, wenn man die beiden Bromverbindungen in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure einträgt und diese Lösung in Wasser giesst. Man erhält das Bibrommaleinimid entweder direct durch Filtriren oder durch Ausziehen der wässrigen Lösung mit Aether.

VII. Ueber die Constitution des Nitropyrrylmethylketons vom Sdp. 197°.

Pyrrylmethylketon gibt bekanntlich beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure ein Gemenge von Nitroverbindungen³⁾, unter denen sich ausser einem Dinitropyrrol und einem Dinitropyrylmethylketon⁴⁾ auch zwei isomere Mononitroacetylpyrrole befinden. Der bei 197° schmelzenden letzteren Verbindung wurde nun damals wegen ihrer nicht saueren Eigenschaften, und unter der Annahme, dass das saure Verhalten der anderen Verbindung von der Nähe der Nitrogruppe (α -Stellung) zum Pyrrol-Stickstoff herrühre, von dem Einen von uns

die Constitution $C_4H_2NO_2COCH_3NH$ zugekannt. Um uns von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, haben wir uns die Bibromverbindung des Nitropyrylmethylketons vom Sdp. 197°, welches letztere man leicht in grösseren Mengen erhalten kann, dargestellt

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1765.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1153.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1456.

⁴⁾ Mit einer Salpetersäure geringerer Concentration ($d = 1.50$) bildet sich vorzugsweise Dinitropyrylmethylketon, Sdp. 106—107° (wasserfrei Sdp. 114°), anstatt der Mononitroverbindung.

und dieselbe mit der aus dem Diacetylpyrrol erhaltenen, oben beschriebenen Bibromverbindung verglichen. Wir haben nun gefunden, dass die beiden Verbindungen nicht identisch sind.

Das eben erwähnte Bibromnitroacetylpyrrol besitzt, wie oben des längeren erörtert wurde, die Constitution »C₄Br₂N O₂(COCH₃)NH«, und da in dem Nitroacetylpyrrol vom Sdp. 197° die Acetylgruppe sich sicher in der α -Stellung befindet, so folgt nothwendiger Weise, dass der einzige Grund, weshalb die beiden Bibromnitroacetylpyrrole verschieden sind, in der relativen Stellung der Nitrogruppe, die in dem einen » α «, in dem anderen¹⁾ nothwendiger Weise » β « sein muss, gelegen ist. Dem β -Nitro- α -acetylpyrrol kommt daher eine von den beiden Formeln zu:



Das Bibrom- β -nitro- α -acetylpyrrol, [C₄Br₂N O₂(COCH₃)NH], stellten wir dar durch Behandeln einer Lösung von β -Nitro- α -acetyl-pyrrol (17 g) in warmem Eisessig (150 ccm) mit der erforderlichen Menge Brom (35 g) und kurzes Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade. Die Lösung entfärbte sich sogleich unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Giesst man die Lösung in Wasser (ca. 1 L), so bildet sieh zuerst eine milchige Trübung, aus der sich nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung abscheidet. Dieselbe wurde auf's Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Es wurden so breite, bei 175° schmelzende Nadeln (8 g) erhalten, die bei der Analyse ergaben:

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₄ Br ₂ N ₂ O ₃
Br	51.22	51.28 pCt.
N	9.08	8.97 *

Bibrom- β -nitro- α -acetylpyrrol ist löslich in Aether, Essigäther, warmem Alkohol und Eisessig; es ist wenig löslich in warmem Wasser und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroleumäther.

Zum Schluss vereinigen wir in der folgenden Tabelle alle jene Pyrrolderivate — unter Weglassung der entsprechenden Halogenabkömmlinge, Aether u. s. w. — deren Constitution in Folge unserer Untersuchungen jetzt als bekannt angesehen werden darf.

¹⁾ Dass in dieser Verbindung das Brom nicht in die Acetylgruppe getreten sei, beweisen einige Thatsachen, auf die wir später noch zurückkommen werden.

Pyrrol	C ₄	H _{p'}	H _p	H _{a'}	H _a	NH	Siede- und Schmelzpunkt
Carbopyrrolsäure (Schwanert)	•	•	—	—	COOH	—	{ die freie Säure schmilzt bei 192°. der Methyläther schmilzt bei 73°.
Pyrryglyoxylsäure	•	•	—	—	COCOOH	—	{ zersetzt sich bei 113—115°. der Methyläther schmilzt bei 70—72°.
Pyrilmethylketon	•	•	—	—	COCH ₃	—	{ schmilzt bei 90°; siedet bei 220°. die freie Säure schmilzt bei 166°. der Methyläther schmilzt bei 129°.
β-Carbopyrrolsäure ¹⁾	•	•	COOH	—	—	—	{ düsigg; siedet bei 165°. schmilzt bei 85—86°; siedet bei 240°. schmilzt bei 161—162°.
Dimethylpyrrol (Weidell und Ciamician) ²⁾	—	—	—	CH ₃	CH ₃	—	{ schmilzt bei 186°. der Methyläther schmilzt bei 144—145°.
Methylpyrromethylketon	•	•	—	CH ₃	COCH ₃	—	{ die freie Säure zerstetzt sich über 260°. der Dimethyläther schmilzt bei 132°.
Pyrrolendimethylketon	•	•	—	COCH ₃	COCH ₃	—	{ schmilzt bei 206°. schmilzt bei 175°.
Pyrilmethylketoncarbonsäure	•	•	—	COCH ₃	COOH	—	{ schmilzt bei 197°. zersetzt sich um 169°.
Carbopyrrolyglyoxylsäure	•	•	—	COCOOH	COOH	—	{ —
Pyrroldicarbonsäure	•	•	—	—	COOH	COOH	{ —
Bromnitropyrromethylketon	•	•	Br	Br	NO ₂	COCH ₃	{ —
Bihromnitropyrromethylketon	•	•	Br	NO ₂	Br	COCH ₃	{ —
Nitropyrromethylketon	•	•	—	NO ₂	Br	COCH ₃	{ —
Bihrombiniutropyrrol	•	•	—	H	NO ₂	COCH ₃	{ —
			—	NO ₂	H	COCH ₃	{ —
			—	Br	Br	NO ₂	{ —

¹⁾ Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte XX, 855.

²⁾ L. Knorr, diese Berichte XVIII, 1565.