

ebensowenig wie bei der analysirten Verbindung eine Trennung und Isolirung gelang. Immerhin lassen die Ergebnisse der Methoxylbestimmung darüber keinen Zweifel, dass auch hier die aus dem Trimethoxyphenanthrenderivat erhaltene in Alkalien unlösliche Verbindung nur mehr zwei Methoxyle enthält.

418. Amé Pictet: Ueber pyrogene Umlagerungen in der Pyrrolreihe.

(Eingegangen am 4. Juli 1904.)

Durch Ciamician und Magnaghi¹⁾ wurde bereits vor längerer Zeit gezeigt, dass das *N*-Acetylpyrrol, wenn man es in geschlossenen Röhren auf 250—280° erhitzt, sich zum Theil in ein *C*-Acetylpyrrol umsetzt. Da das so entstehende Keton sich durch Bromirung und darauffolgende Oxydation in Dibrommaleinimid verwandeln lässt, so nahmen Ciamician und Silber²⁾ an, dass die Wanderung des Acetyls in die α -Stellung des Pyrrolkernes erfolgt.

Später ist von P. Crépieux und mir³⁾ eine ähnliche Umlagerung bei dem *N*-Phenyl- und dem *N*-Pyridyl-Pyrrol beobachtet worden; dieselben liefern bei der Destillation durch schwach glühende Röhren fast quantitativ die isomeren *C*-Derivate, welche wir aus Analogie ebenfalls als α -Derivate ansprachen.

Seitdem habe ich Gelegenheit gehabt, in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Mitarbeitern, weitere Fälle solcher Umlagerungen bei anderen Pyrrolderivaten zu constatiren; im Nachfolgenden möchte ich darüber kurz berichten.

Methylpyrrole.

(Mitbearbeitet von A. Steinmann.)

Das zuerst von Bell⁴⁾ beschriebene *N*-Methylpyrrol haben wir durch trockne Destillation des sauren schleimsauren Methylamins als eine bei 112—112.5° (corr.) unter 720 mm Druck siedende, farblose Flüssigkeit erhalten, welche das spec. Gew. $D_4^{15} = 0.9145$ und den Brechungsindex $n_D^{17} = 1.48985$ besitzt.

0.2312 g Sbst.: 0.6268 g CO₂, 0.1813 g H₂O.

C₅H₇N. Ber. C 74.07, H 8.64.

Gef. » 73.94, » 8.71.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1828 [1885].

²⁾ Diese Berichte 20, 698 [1887].

³⁾ Diese Berichte 28, 1904 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte 10, 1866 [1877].

Beim Destilliren dieses Körpers durch ein schwach glühendes Rohr bildeten sich weder Kohle, noch gasförmige Producte. Das flüssige Destillat, welches stark nach Pyridin roch, wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es ging fast vollständig bei 144.5—145.5° unter 717 mm Druck als eine farblose Flüssigkeit über, die ein spec. Gew. $D_4^{15} = 0.9446$ und einen Brechungsindex $n_D^{16} = 1.50353$ zeigte. Durch ihre Eigenschaft, mit Kalium unter Bildung eines weissen, krystallinischen Salzes zu reagiren, erwies sie sich als ein *C*-Methylpyrrol.

0.2850 g Sbst.: 0.7654 g CO₂, 0.2163 g H₂O. — 0.2784 g Sbst.: 44.8 ccm N (24°, 730 mm).

C₅H₇N. Ber. C 74.07, H 8.64, N 17.28.

Gef. » 73.85, » 8.61, » 17.32.

Bekanntlich sind die beiden theoretisch möglichen *C*-Methylpyrrole von Weidel und Ciamician¹⁾ aus dem Thieröle isolirt worden. Ihre Siedepunkte liegen bei 142—143° (unter 742.7 mm) und 147—148° (unter 750 mm). Später wurden sie von Ciamician und Silber²⁾ sowie von Dennstedt und Lehne³⁾ durch Ueberführung in die krystallisirten Acetyl- und Cinnamoyl-Derivate besser charakterisirt. Das niedriger siedende Isomere giebt nämlich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein gegen 25° schmelzendes Acetyl-derivat, welches sich mit Benzaldehyd zu einem bei 156—157° schmelzenden Cinnamoylderivat condensiren lässt. Das höher siedende *C*-Methylpyrrol liefert dagegen unter denselben Umständen eine Acetylverbindung vom Schmp. 85—86° und eine Cinnamoylverbindung vom Schmp. 193—194°.

Erst später wurde aber die Constitution der beiden *C*-Methylpyrrole festgestellt, und zwar durch Zanetti⁴⁾, welcher zeigte, dass das höher siedende Isomere das α -Methylpyrrol darstellt, indem er es durch Hydroxylamin in das Dioxim des Lävulinaldehyds überführte. Diese Schlussfolgerung wurde vor kurzer Zeit von Testoni und Mascarelli⁵⁾ bestätigt; dieselben erhielten durch Destillation des α -Methylpyrrolidins über Zinkstaub einen Körper, den sie durch Ueberführung in die Acetyl- und Cinnamoyl-Derivate mit dem höher siedenden *C*-Methylpyrrol identificirten.

Dieselben Reactionen dienen auch uns, um die Constitution unseres Umlagerungsproductes zu ermitteln. 3 g desselben wurden mit 8 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat 3 Stunden

¹⁾ Diese Berichte 13, 77 [1880].

²⁾ Diese Berichte 19, 1408 [1886].

³⁾ Diese Berichte 22, 1918 [1889].

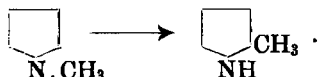
⁴⁾ Gazzetta chim. ital. 22 [2], 269 [1892].

⁵⁾ Gazzetta chim. ital. 33 [2], 267 [1903].

im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt, der Röhreninhalt dann mit Wasserdämpfen behandelt, und der nichtflüchtige Antheil durch Destillation gereinigt. Bei 235—240° ging ein gelbes Oel über, welches bald vollständig erstarrte. Beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser schied sich die Acetylverbindung in glänzenden Blättchen aus, die den Schmp. 86° zeigten.

Die Acetylverbindung wurde nun mit der berechneten Menge Benzaldehyd und sehr verdünnter Natronlauge aufgeköcht. Nach kurzer Zeit entstand ein reichlicher Niederschlag der Cinnamoylverbindung; dieselbe bildete, durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, hellgelbe Blättchen und schmolz bei 194°.

Es ist somit bewiesen, dass wir es mit dem α -Methylpyrrol zu thun hatten, und da es uns nicht möglich war, bei den vorhergehenden Reactionen andere Producte aufzufinden, als die eben erwähnten, so ist anzunehmen, dass nur das α -Derivat (und kein β -Derivat) bei der pyrogenen Umlagerung des *N*-Methylpyrrols entsteht:



Ein Theil der Substanz wird jedoch unter dem Einflusse der hohen Temperatur in einer anderen Richtung verändert. Es ist bereits erwähnt worden, dass das Rohdestillat einen starken Pyridingeruch besaß, und dass wir es von den basischen Bestandtheilen durch Schütteln mit Salzsäure befreit hatten. Die aus der salzsauren Lösung wiedergewonnene Base erwies sich durch ihren Siedepunkt (115—116°), durch die Schmelzpunkte ihres Pikrats (166°) und ihres Chlorplatinats (240° unter Zersetzung), sowie durch die Analyse des letzteren Salzes als Pyridin.

0.1016 g Subst.: 0.0349 g Pt.

(C₅H₅N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 34.33. Gef. Pt 34.35.

Die Menge des so gebildeten Pyridins ist keine unbedeutende und beträgt ca. 10 pCt. des angewandten *N*-Methylpyrrols.

Wir wollen hierbei nicht unerwähnt lassen, dass eine ähnliche Umwandlung von Dennstedt und Zimmermann¹⁾ bereits beobachtet worden ist. Diese Forscher haben nämlich gefunden, dass die beiden *C*-Methylpyrrole (das α -Derivat aber in beträchtlich höherem Maasse als das β -Derivat) beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf 120—140° kleine Mengen einer Base liefern, deren Platinsalz 34.50 resp. 34.35 pCt. Platin enthielt; dieselbe muss unzweifelhaft Pyridin gewesen sein.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2199 [1886].

Tolyl- und Naphtyl-Pyrrole.

(Mitarbeitet von G. Long.)

Ueber diese Körper findet sich in der Literatur eine einzige Angabe. Lichtenstein¹⁾ führt an, dass er durch Destillation von schleimsaurem *p*-Toluidin das *N-p*-Tolylpyrrol gewonnen hat, giebt aber keine nähere Beschreibung des Körpers. Er fügt hinzu, dass es ihm nicht möglich war, die *o*-Tolyl- und Naphtyl-Pyrrole auf dieselbe Weise darzustellen, weil die schleimsauren Verbindungen des *o*-Toluidins und der Naphtylamine bei der trocknen Destillation völlig zer-
setzt werden, ohne die entsprechenden Pyrrole zu liefern.

Wir können diese letztere Angabe nicht bestätigen. Unsere Versuche zeigten im Gegentheil, dass die Darstellung der genannten Verbindungen aus den schleimsauren Salzen ebenso leicht vor sich geht, als diejenige der Phenyl- und *p*-Tolyl-Pyrrole.

Die Eigenschaften dieser Körper sind folgende:

N-o-Tolylpyrrol. Farbloses Oel, welches in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Sdp. 246°. Purpurrothe Fichtenspahnreaction.

0.2013 g Sbst.: 0.6182 g CO₂, 0.1274 g H₂O. — 0.3171 g Sbst.: 26.7 ccm N (21°, 728.3 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.07, H 7.01, N 8.92.

Gef. » 83.76, » 7.03, » 8.96.

N-p-Tolylpyrrol. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 82°. Sdp. 252° (corr.) unter 728.5 mm. Violetrothe Fichtenspahnreaction.

0.1337 g Sbst.: 0.4112 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 15.8 ccm N (25°, 731 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.07, H 7.01, N 8.92.

Gef. » 83.88, » 7.14, » 8.93.

N-α-Naphtylpyrrol. Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 42°. Sdp. über 360°. Lilarothe Fichtenspahnreaction.

0.2242 g Sbst.: 0.7173 g CO₂, 0.1151 g H₂O. — 0.2961 g Sbst.: 20.1 ccm N (17.5°, 728 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 87.25, » 5.70, » 7.52.

N-β-Naphtylpyrrol. Kleine Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 107°. Sdp. über 360°. Violetrothe Fichtenspahnreaction.

0.1742 g Sbst.: 0.5581 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.2888 g Sbst.: 19.7 ccm N (15.5°, 705.5 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 87.37, » 5.98, » 7.39.

¹⁾ Diese Berichte 14, 933, 2093 [1881].

Diese vier Körper lösen sich sehr leicht in Alkohol, Benzol, Petroleumäther und Chloroform, sehr schwer in kochendem Wasser; sie sind mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Sie wurden der Destillation durch zur beginnenden Rothgluth erhitzte Verbrennungsröhren unterworfen. Dabei setzten sich drei von ihnen zu den entsprechenden α -Arylpyrrolen um; bei dem *N*- α -Naphthylpyrrol aber wurde dieses Resultat nicht erhalten, indem die Substanz dabei vollständig zersetzt wurde.

Die Umlagerungsproducte wurden von den kleinen Mengen unveränderter Ausgangskörper entweder durch Ueberführung in das Kaliumsalz oder durch wiederholte Krystallisation aus warmem, verdünntem Alkohol, worin sie viel weniger löslich sind, getrennt. Sie zeigten folgende Eigenschaften:

α -*o*-Tolylpyrrol. Oel. Sdp. 284°. Färbt in alkoholischer Lösung den Fichtenspahn rothviolet.

0.1749 g Sbst.: 0.5366 g CO₂, 0.1112 g H₂O.

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.07, H 7.01.

Gef. » 83.67, » 7.07.

α -*p*-Tolylpyrrol. Weisse Blättchen. Schmp. 153°. Sdp. 294°. Färbt den Fichtenspahn violet. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

0.2114 g Sbst.: 0.6517 g CO₂, 0.1846 g H₂O. — 0.2229 g Sbst.: 17.9 ccm N (16°, 726.4 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.07, H 7.01, N 8.92.

Gef. » 84.08, » 7.07, » 9.07.

α - β -Naphthylpyrrol. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 155°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Färbt den Fichtenspahn violettblau.

0.1802 g Sbst.: 0.5740 g CO₂, 0.0899 g H₂O. — 0.2275 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 715 mm).

C₁₄H₁₁N. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 86.87, » 5.54, » 7.12.

Benzoylpyrrole.

(Mitarbeitet von S. Rudstein.)

Durch Erwärmen von Pyrrol mit Benzoësäureanhydrid und benzoësaurem Natrium auf 200–240° haben Ciamician und Dennstedt¹⁾ ein *C*-Benzoylpyrrol (Pyrrolphenylketon) erhalten, von dem sie angeben, dass es aus verdünntem Alkohol in Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 77–78° krystallisirt, sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt und in Wasser fast unlöslich ist. In derselben Mit-

¹⁾ Diese Berichte 17, 2955 [1884].

theilung führen sie an, dass es ihnen nicht gelungen ist, das isomere *N*-Benzoylpyrrol durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyrrolkalium darzustellen.

Den Grund dieses Misserfolges können wir uns nicht erklären; denn die Gewinnung des *N*-Benzoylpyrrols gelang uns leicht und mit sehr guter Ausbeute, indem wir Pyrrol in kochender, benzolischer Lösung mit der berechneten Menge Kalium bis zum vollständigen Verschwinden des Metalls behandelten und zu dem entstandenen Brei des Kaliumsalzes Benzoylchlorid in kleinem Ueberschuss zusetzten, wobei heftige Reaction eintrat. Das Benzol wurde darauf auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser behandelt, mittels Aether extrahirt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Wir erhielten ein gelbliches Oel, welches bei 276° (corr.) unter 715 mm destillirte und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

0.2140 g Sbst.: 0.6032 g CO₂, 0.1076 g H₂O. — 0.2126 g Sbst.: 16.6 ccm N (16°, 734 mm).

C₁₁H₉NO. Ber. C 77.19, H 5.26, N 8.19.

Gef. » 76.87, » 5.59, » 8.75.

Das *N*-Benzoylpyrrol ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Petroleumäther; es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Durch ein zur schwachen Rothgluth erhitztes Rohr destillirt, verwandelt es sich in ein schweres, gelbes Oel, welches bei ca. 320° übergeht und beim Erkalten erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, heissem Wasser oder Petroleumäther erhält man farblose Prismen, die bei 77° schmelzen. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Petroleumäther ziemlich leicht löslich. Sie verflüchtigen sich nicht mit den Wasserdämpfen und geben keine Fichtenspahnreaction.

0.1554 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.2008 g Sbst.: 16.1 ccm N (21°, 719 mm).

C₁₁H₉NO. Ber. C 77.19, H 5.26, N 8.19.

Gef. » 77.26, » 5.59, » 8.59.

Nach diesen Eigenschaften ist der Körper identisch mit dem Pyrrolphenylketon von Ciamician und Dennstedt, welches demnach als *α*-Benzoylpyrrol anzusehen ist.

Sein Oxim bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln vom Schmp. 147°.

0.1496 g Sbst.: 21 ccm N (18°, 720 mm).

C₁₁H₁₀N₂O. Ber. N 15.05. Gef. N 15.28.

Genf. Pharm.-chem. Universitätslaboratorium.