

Das *d*-Dibutyryl hatte die Verseifungszahl: 495.8. Ber. 482.7. 0.1265 g mit 5 ccm alkoh. Kali verseift. 5 ccm blind = 23.70 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 12.50 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Verbraucht: 11.20 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. $[\alpha]_D^{18^\circ}$ in Substanz: + 1.01°. α (1-dm-Rohr): + 1.10°. Spez. Gew. 1.0890.

228. K. Hess, F. Wissing und A. Suchier: Zur Alkylierung der Pyrrole. (III. Mitteilung)¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 29. September 1915.)

Im Jahre 1888 haben G. Ciamician und F. Anderlini²⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali oder besser auf carbopyrrolsaures Kalium ein Basengemisch erhalten, aus dem sie in Form ihres Goldsalzes eine Komponente abscheiden konnten, deren Zusammensetzung wohl die eines Pentamethylpyrrols war, die aber ihres basischen Verhaltens wegen als ein Dihydropyridin unbekannter Konfiguration aufgefaßt wurde.

Kurz vorher waren ähnliche Erscheinungen in der Indolreihe beobachtet worden³⁾. K. Brunner und G. Plancher⁴⁾ konnten hier bekanntlich die entstandenen basischen Produkte als Indolenine charakterisieren. Die Entdeckung dieser Körperklasse bedeutete eine Anregung für das weitere Studium der von Ciamician und Anderlini aufgefundenen Basen. Diese als Vertreter der Pyridinklasse aufzufassen, lag ja nach der Entdeckung des interessanten Überganges von Pyrrolkalium in β -Chlorpyridin durch Einwirkung des Chloroforms nahe. Doch wurde durch jenes Studium analoger Reaktionen in der Indolreihe wahrscheinlich, daß das Basengemisch aus Pyrrol Vertreter einer dem Indolenin analogen Körperklasse darstellt, nämlich des Pyrrolenins⁵⁾.

Diese Auffassung machten kürzlich erschienene Arbeiten Planchers⁶⁾ weiterhin wahrscheinlich. Plancher zeigt, daß Pyrrol bei der Einwirkung von Jodmethyl in Methylalkohol-Lösung im Rohr bei

¹⁾ 1. Mitt. B. 46, 3125 [1918]; 2. Mitt. B. 47, 1416 [1914].

²⁾ B. 21, 2858 [1888].

³⁾ Vergl. E. Fischer, B. 20, 818 u. 2199 [1887]; A. 242, 348.

⁴⁾ B. 31, 612, 1488 [1898]; R. A. L. 1898.

⁵⁾ G. Ciamician, B. 37, 4230 [1904] (Vortrag).

⁶⁾ G. Plancher und C. Ravenna, R. A. L. [5] 22, II, 703 [1913]; C. 1914, I, 1087

100° nach einander 5, 6 und 8 Methylgruppen aufzunehmen vermag, wobei das entstandene Basengemisch, unter denen sich wahrscheinlich auch die Ciamician-Anderlinische Base befindet, vermutlich Pyrroleninhomologe enthält. Die entstandenen Individuen sind jedoch schwer von einander zu trennen und als solche nicht rein erhalten worden¹⁾, so daß das Versuchsmaterial nicht geeignet war, weder den Beweis der Pyrrolenin-Konfiguration zu erbringen, noch endgültige Schlußse auf die Verteilung der Methylgruppen zu ziehen. Etwas günstiger scheinen in dieser Beziehung die Verhältnisse bei Einwirkung des gleichen Alkylierungsmittels auf das 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol gelegen zu haben. Plancher und Zambonini²⁾ konnten nämlich neben Homologen des Pyrrolins ein gut charakterisierbares Pentamethyl-pyrrolenin von allerdings noch zweifelhafter Konfiguration erhalten. In neuester Zeit haben G. Plancher und B. Tanzi³⁾ in Fortführung unserer zweiten (vorläufigen) Mitteilung⁴⁾ über diesen Gegenstand, Halogenalkyle auf eine Reihe substituierter Pyrrolmagnesiumsalze einwirken lassen, ohne bierbei jedoch in der Lage gewesen zu sein, auch nur eine der entstandenen Pyrroleninbasen in reinem Zustande als solche zu lassen und ihre Konstitution aufzuklären⁵⁾.

In Verfolgung des von uns gestellten Ziels, durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die Magnesiumsalze des Pyrrols und seiner Homologen Interesse bietende Pyrrolhomologe darzustellen, um unsererseits weitere Beiträge zur Chemie der so wichtig gewordenen Tri- und Tetraalkyl-pyrrole zu geben⁶⁾, versuchten wir durch Einwirkung von Bromäthyl auf 2.3.5-Trimethyl-pyrrolmagnesiumbromid zu Phyllopyrrol zu gelangen. Während die Einwirkung von Äthylbromid und Allylbromid auf Pyrrolmagnesiumbromid eine zum größten Teil normal verlaufende Alkylierung unter Entstehen von Mono- und Dialkylpyrrolen ergeben batte, erhielten wir im Fall des Trimethylpyrrols neben einem echten Pyrrolderivat basische Reaktionsprodukte. Das entstandene Pyrrolderivat war das dem Phyllopyrrol isomere, am Stickstoff äthylierte Trimethyl-äthyl-pyrrol. Wir glauben annehmen zu

¹⁾ So konnten nur Aurate zur Analyse gebracht werden l. c. S. 704.

²⁾ l. c. S. 708; C. 1914, I, 1088.

³⁾ R. A. L. [5] 23, II, 412 [1914]; C. 1915, I, 743.

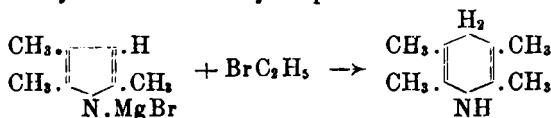
⁴⁾ K. Hess und F. Wissing, B. 47, 1420, 1426 [1914].

⁵⁾ Vergl. die Erwiderung an Hrn. Plancher am Ende des experimentellen Teils.

⁶⁾ Vergl. die Arbeiten von L. Knorr und K. Hess, B. 44, 2758, [1911]; 45, 2626, 2631 [1912]. H. Fischer und E. Bartholomäus, B. 44, 3313 [1911] u. ff. R. Willstätter und Y. Asahina, B. 44, 3707 [1911] u. ff., A. 385, 188 [1911].

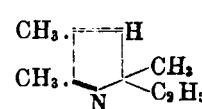
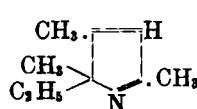
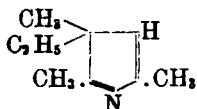
können, daß seine Bildung darauf hinweist, daß in dem Trialkylmagnesiumbromid ein Stickstoffsalt vorliegt. Die Aufklärung der Konstitution des basischen Hauptproduktes machte diese Annahme weiterhin wahrscheinlich (siehe unten).

Die erhaltenen basischen Reaktionsprodukte stehen in engem Zusammenhang mit den vorerwähnten Pyrroleninbasen. Während jene aber wegen der kaum durchführbaren Reindarstellung bezüglich ihrer Konstitution bisher einem weiteren Studium unzugänglich blieben und von seiten des Autors nur Vermutungen darüber zuließen, gelang es uns, das bei dem erwähnten Alkylierungsprozeß erhaltene Hauptprodukt in absolut reinem Zustande darzustellen und seine Konstitution aufzudecken. Die Base hatte die Zusammensetzung $C_9 H_{15} N$. Sie stellte demnach ebenso wie das vorerwähnte echte Pyrrollderivat ein direktes Äthylierungsprodukt des Ausgangsmaterials $C_7 H_9 N$ und damit ein Isomeres des Pyrroloderivates dar. Doch erwies sie sich in ihren Eigenschaften so sehr von denen der Pyrrole verschieden, daß sie als der Vertreter einer anderen Körperklasse angesehen werden mußte. Es lag die Vermutung nahe, daß unter Ringerweiterung ein Dihydropyridin-Homologes entstanden sei, etwa im Sinne der Bildung eines symmetrischen Dihydro-parvolins:



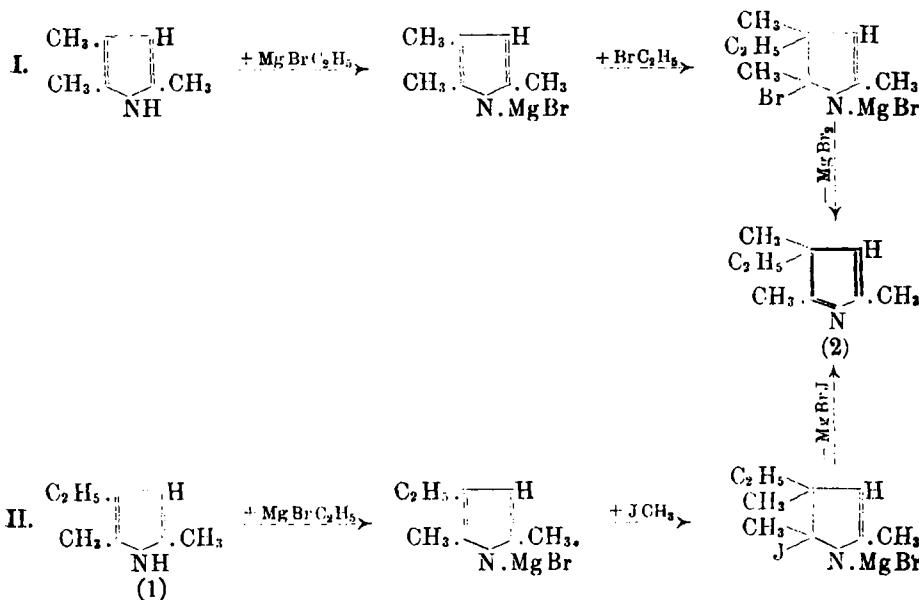
Doch zeigten Oxydationsversuche, bei denen mit Permanganat keine Pyridinsäure, sondern Oxalsäure gebildet und mit salpetriger Säure kein Nitrosoderivat, mit Salpetrigsäure-anhydrid kein Pyridinderivat, sondern Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde, daß die Reaktion nicht in diesem Sinn verlaufen sein konnte. Es blieb dann nur noch die Annahme, daß die Base ein Pyrrolenin-Homologes ist, wenn man die ziemlich unwahrscheinliche Möglichkeit einer Ringsprengung ausschaltet.

Folgende Möglichkeiten werden dieser Annahme gerecht:



Alle drei Formen unterscheiden sich durch die Stellung des Äthylradikals. Es mußte also die Möglichkeit einer Bestimmung der Orientierung der Äthylgruppe dadurch gegeben sein, daß ähnliche Alkylierungsprozesse an solchen trialkylierten Pyrrolhomologen ausgeführt wurden, die über ein bestimmt orientiertes Äthyl- und zwei ebenso-

orientierte Methylradikale verfügen und wo das einzuführende Radikal eine Methylgruppe ist. So wählten wir zunächst 2,5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (1), das in Form seines Magnesiumbromosalzes mit Jod-methyl alkyliert wurde. War das Reaktionsprodukt mit dem fraglichen Derivat identisch, so war für beide die Konstitution eindeutig festgestellt, waren sie nicht identisch, so verlangte die angedeutete Beweisführung die Alkylierung der in α -Stellung äthylierten entsprechenden Pyrrolbomologen. Letzterer Mühe wurden wir entbunden; denn das fragliche Pyrroleninderivat war identisch mit dem aus 2,5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol dargestellten. Damit war die Äthylgruppe als β -orientiert erwiesen. Im Verlauf nachfolgender sich ergebender Alkylierungsreaktionen kommen wir so zur Konstitution für beide Reaktionsprodukte als eines Pyrrolenins der Form 2.



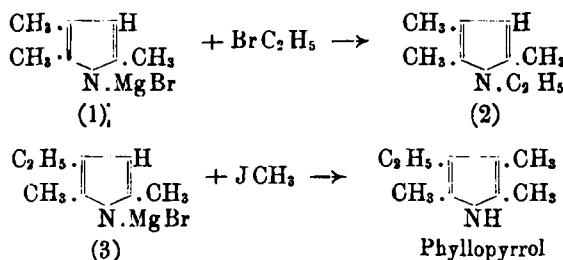
Wir zweifeln nicht, daß diese Art der Beweisführung für die Konstitution in der Reihe der Pyrrolenine auch für die Lösung anderer Isomerer und Homologer bedeutungsvoll werden kann.

Neben dem oben behandelten basischen Produkt der Reaktion I wurde noch ein anderes basisches Alkylierungsprodukt in reinem Zustande isoliert. Es ist identisch mit dem in unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ beschriebenen Reaktionsprodukt $C_8H_{13}N$. Damals war es aber, wie wir jetzt gefunden haben, wegen der zu geringen ange-

¹⁾ I. c. S. 1427.

wandten Mengen Ausgangsmaterial noch nicht rein erhalten worden. Wir konnten feststellen, daß ihm nunmehr nicht die Zusammensetzung $C_8H_{12}N$ zukommt, sondern $C_{10}H_{17}N$. Über die Konstitution vermögen wir noch nichts auszusagen.

Von ganz besonderem Interesse war das im Fall der Reaktion II als Nebenprodukt entstehende echte Pyrrolhomologe. Während die Alkylierung von 2.3.5-Trimethyl-pyrrolmagnesiumbromid (1) mit Bromäthyl nicht das erwartete Phyllopyrrol (2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol) war, sondern 2.3.5-Trimethyl-1-äthyl-pyrrol (2), erhielten wir bei der Alkylierung von 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (3) mit Jodmethyle unter den gleichen Bedingungen in beträchtlicher Menge Phyllopyrrol:



K. Hess und F. Wissing¹⁾ haben durch Einwirkung von Bromäthyl auf Pyrrolmagnesiumbromid α -Äthyl- und α, α' -Diäthyl-pyrrol erhalten, welch letztere Konstitution sie durch Aufspaltung mit Hydroxylamin²⁾ bewiesen haben. B. Oddo und R. Mameli³⁾ haben durch Einwirkung von Jodmethyle auf Pyrrolmagnesiumbromid β -Methyl-pyrrol und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrolmagnesiumbromid neben α, α' -Diäthyl-pyrrol β -Äthyl-pyrrol erhalten, von denen das erstere mit unserem Derivat identisch sein soll, während sie nach ihrem Befund des β -Äthyl-pyrrols an der Konstitution unseres Äthyl-Derivates zweifeln und vermuten, daß dieses auch β -Äthyl-pyrrol ist. Wir konnten aber durch eine nochmalige Nachprüfung (Darstellung des Acetyl-äthyl-pyrrols und seines Cinnamoylabkömmlings) unsere Resultate nach wie vor aufrecht erhalten (siehe Experimenteller Teil).

Das verschiedenartige Verhalten eines Pyrrol- oder Indol-Salzes bei Substitutionsprozessen bezgl. der substituierten Affinität ist eine Erscheinung, die in diesen Körperfamilien mehrfach beobachtet wurde.

¹⁾ I. c.

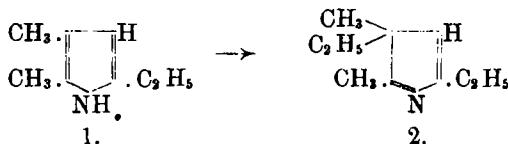
²⁾ Nach der von Ciamician und Zanetti (G. 21, I, 231 [1891]) entdeckten Reaktion.

³⁾ G. 44, II, 162 [1914]; C. 1915, I, 151.

Eines Beispiels aus der Indolreihe sei hier noch gedacht, das Auf-fallen erregen dürfte.

C. Zatti und A. Ferratini¹⁾ erhielten beim Einleiten von Kohlensäure in geschmolzenes Indolnatrium *C*-Indolcarbonsäure, während B. Oddo²⁾ bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Indolmagnesium-bromid *N*-Indolcarbonsäure bekam. *A priori* hätte man die um-gekehrten Resultate erwartet. Eben diese Beobachtungen deuten neben den oben erbrachten Alkylierungsresultaten darauf hin, daß hier bei Substitutionsvorgängen noch undeutbare Regellosigkeiten herrschen, die vielleicht einmal, wenn das Material reichhaltiger geworden ist, vom Standpunkt der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese und der Hofmann-Martiusschen Umlagerung aus zu übersehen sind. Wir beschäftigen uns zurzeit mit dem weiteren Ausbau dieses Materials und seinen vergleichenden Prüfungen.

Um die Bildungsmethode von Pyrroleninhomologen verallgemeinern zu können, haben wir die auf Seite 1868 angegebene Reaktion I auch noch auf das homologe 2,3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (1) übertragen. Hierbei erfolgte der Verlauf in ganz analoger Weise wie im Falle des niederen Homologen. In Analogie hierzu geben wir dem erhaltenen Pyrroleninderivat die Konstitution 2:



Antwort an Hrn. Plancher: In unserer letzten Mitteilung³⁾ hatten wir die angegebene Alkylierungsreaktion des Trimethylpyrrols kurz erwähnt und uns ihre Ausarbeitung damals vorbehalten. Inzwischen ist eine Arbeit von G. Plancher und B. Tanzi⁴⁾ über die Ausarbeitung unserer Reaktion erschienen. Unsere Bearbeitung, die schon im Oktober 1914 nahezu vollendet war und deren Erledigung durch die militärische Tätigkeit des einen von uns (K. H.) bis jetzt hinausgeschoben werden mußte, ist jedoch weitgehender ausgefallen, als die der genannten Autoren, so daß nicht nur die Reindarstellung und Isolierung aller Reaktionsprodukte sowie die Aufklärung ihrer Konstitutionen, sondern auch besonders die neu gewonnenen Gesichtspunkte bei der Alkylierung von Pyrrol und seinen Derivaten mit Halogenalkyl die Veröffentlichung unserer Arbeit erforderlich macht.

¹⁾ B. 23, 2296 [1890].

²⁾ C. 1911, I, 1854.

³⁾ I. c. S. 1420, 1427.

⁴⁾ R. A. I. [5] 23, II, 412 [1914]; C. 1915, I, 743.

Bei der Nacharbeitung unseres Prozesses hat Hr. Plancher nur ein Reaktionsprodukt, nämlich von der Zusammensetzung $C_9H_{15}N$, isoliert und stellt dieses in Parallelie mit der von uns damals isolierten Base, die Hr. Plancher auf Grund der von ihm gefundenen Zusammensetzung korrigieren zu können glaubt. Wie aber schon der Schmelzpunkt des von Hrn. Plancher erhaltenen Pikrates ($199-200^\circ$) im Vergleich zu dem unseres Pikrates (138°) andeutet und wie die im experimentellen Teil wiedergegebene weitere Ausarbeitung bestätigt, handelt es sich um zwei verschiedene Reaktionsprodukte des Alkylierungsprozesses, so daß ein Vergleich beider Produkte durch Hrn. Plancher nicht in Frage kommen konnte.

Experimentelles.

Zur Darstellung des 2.3.5-Trimethyl-pyrrols.

Bekanntlich ist 2.3.5-Trimethyl-pyrrol zuerst von Korschun¹⁾ aus 2.3.5-Trimethylpyrrol-4-carbonsäure-äthylester durch Verseifung mit Alkali und Abspaltung von Kohlensäure bei der Destillation erhalten worden. Der Pyrrolsäureester wird aus Isonitrosomethyläthylketon und Acetessigester dargestellt, wobei wir die von Knorr und Heß²⁾ angegebene Ausbeute von 30 % der Theorie durch Anwendung grösserer Mengen Zinkstaub und durch längere Einwirkungsdauer auf 58 % erhöhen konnten.

Auf 75 g Ausgangsmaterial benutzten wir 450 ccm Eisessig und 225 g Zinkstaub, der im Laufe von 2 Stunden in kleinen Portionen eingetragen wurde, wobei die Reaktionstemperatur $90-95^\circ$ betrug. Der Zinkstaub wurde nach dem Abfiltrieren noch dreimal mit je 100 ccm Eisessig ausgekocht. Ausbeute 78.5 g.

H. Fischer und E. Bartholomäus³⁾ haben die Darstellung des Trimethylpyrrols aus dem Ester insofern abgeändert, als sie in einer Operation durch Erwärmen mit Schwefelsäure die Carboxäthylgruppe eliminieren konnten. Folgt man der hier gegebenen Vorschrift, so erhält man aus 20 g Ester 6.2 g Trimethylpyrrol, was einer Ausbeute von 51.6 % der Theorie entspricht. Da wir zur Durchführung unserer Reaktion wegen der Kostbarkeit des Materials auf eine möglichst große Ausbeute angewiesen waren, haben wir das Verfahren von Fischer und Bartholomäus verbessert.

Je 40 g Ester wurden in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyer-Kolben mit 10 g Eis und 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Unter Umrühren und äußerer Eiskühlung wurden dann noch 20 ccm 20-prozentiger

¹⁾ R. A. L. [5] 14, I, 392 [1905].

²⁾ B. 44, 2762 [1911].

³⁾ B. 45, 469 [1912].

Schwefelsäure zugegeben. Hierbei setzte die Reaktion unter Entwicklung von Kohlensäure ein. Nachdem diese unter Umschütteln bei Zimmertemperatur ausgeklingen war, wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Eiskochsalzkühlung wurde die rotbraun gefärbte Reaktionskühlung (Temperatur — 10°) mit etwas mehr als der berechneten Menge 83-prozentiger gekühlter Natronlauge so versetzt, daß die Temperatur der Lösung auf 30° stieg, wobei die Operation in 15 Minuten ausgeführt werden konnte. Es wurde mit Wasserdampf abgetrieben, ausgesalzen, ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Aus 80 g wurden 35.7 g reines Trimethylpyrrol erhalten, was einer Ausbeute von 74.2 % der Theorie entspricht.

Um die günstigsten Versuchsbedingungen für die Entstehung des Tetraalkyl-pyrrolenins, $C_9H_{15}N$, zu finden haben wir die damals angegebenen Bedingungen nach den möglichen Seiten variiert. Es wurde zuerst die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur studiert. 10 g Trimethylpyrrol, mit der dreifachen Menge absolutem Äther verdünnt, wurden mit einem Grignard-Reaktiv aus 2.2 g Magnesium und 13 g Bromäthyl zusammengebracht und nach der Reaktion (Entweichen von Äthan) zu 10 g Bromäthyl gegeben. Das Gemisch wurde 1 Stunde sich selbst überlassen. Die sofortige Aufarbeitung ergab die Zurückgewinnung von nahezu 8 g Trimethylpyrrol, während das Auftreten basischer Reaktionsprodukte überhaupt nicht beobachtet werden konnte. Erst durch Erhöhung der Temperatur bis zum gelinden Sieden des Äthers (37 — 38°) trat die Bildung von basischen Produkten auf. Durch eine Reihe von Versuchen konnten wir feststellen, daß diese Temperatur für die Reaktion am günstigsten ist, während das Arbeiten in benzolischer Lösung, sowie andern höher siedenden Lösungen eine verharzende Wirkung nicht vermeiden ließ.

Auch wurde die Abhängigkeit der Ausbeuten und die Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes von der Einwirkungsdauer bestimmt. Bei der Verarbeitung von je 30 g Trimethylpyrrol nahm sowohl die Quantität des in Reaktion getretenen Triakylpyrrols, als auch die Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes zu, wenn die Einwirkungsdauer verlängert wurde. Nach der Reaktion erfolgte die Aufarbeitung immer in der auf Seite 1426 unserer letzten Mitteilung¹⁾ angegebenen Weise. Auch weiterhin hat sich die Entfernung von unverändertem Trimethylpyrrol durch Auskuppeln mit Diazobenzolsulfonsäure hervorragend bewährt.

Angewendete Substanzmengen	30	30	30	30	30 g
Ausbeute an Reaktionsprodukten	5	10	12	21	21 •
Reaktionsdauer	4	12	20	40	48 Std.

¹⁾ l. c.

Entsprechend der Zunahme an erhaltenem Reaktionsprodukt nahm auch die Einheitlichkeit des letzteren zu. Es wurden nunmehr 200 g Trimethylpyrrol verarbeitet. Sie wurden in das Magnesium-Bromsalz übergeführt, mit der entsprechenden Menge Bromäthyl versetzt und mit so viel Äther zusammengebracht, daß die Reaktionslösung ungefähr 1 Liter betrug. Nach 50-stündigem Sieden unter peinlichster Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit wurde mit Eiswasser zerlegt. Hierbei trat unter Erwärmung noch gelinde Reaktion ein. Der wässrige Anteil war von ausgeschiedenen, basischen Magnesiumsalzen getrübt und wurde nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge zusammen mit dem ätherischen Anteil mit Wasserdampf behandelt, das Destillat ausgesalzen, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung nach dem Auskuppeln mit Diazobenzolsulfonsäure in der von uns angegebenen Weise aufgearbeitet. Wir erhielten so 150 g Reaktionsprodukt, das bei erstmaliger Destillation von 52—103° und 15 mm Druck überging. Auffallenderweise zeigt dieses Rohöl starke Fichtenspanreaktion im Gegensatz zu dem von uns in der ersten Mitteilung beschriebenen Reaktionsprodukt. Selbst wiederholte Versuche, durch Behandeln mit Diazobenzolsulfonsäure diese zum Schwinden zu bringen, waren ergebnislos, so daß wir auf ein neues Pyrrolderivat schließen konnten, das im Gegensatz zum Trimethylpyrrol sich nicht auskuppeln läßt. Durch wiederholte fraktionierte Destillation wurden drei einheitliche Fraktionen erhalten:

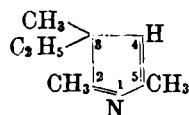
1. Fraktion: 53—54° (Ölbad 65—68°) bei 22 mm. Ausbeute 40 g. Zeigt keine Fichtenspanreaktion.

2. Fraktion: 85—87° (Ölbad 100—105°) bei 22 mm. Ausbeute 10 g. Da dieses Präparat noch Fichtenspanreaktion zeigte, wurde es mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure 12 Stunden am Rückfluß zur Vernichtung des beigemengten Pyrrolderivates gekocht und siedete dann bei 85—86° und 22 mm.

3. Fraktion: 114—115° (Ölbad 125—128°) bei 26 mm. Ausbeute 20 g. Gibt starke Fichtenspanreaktion.

Da es uns darauf ankam, alle 3 Körper in möglichster Reinheit zu erhalten, haben wir gemäß der Schwierigkeit, die 3 Öle zu trennen, verhältnismäßig viel Material verloren. Beabsichtigt man dagegen zu präoperativen Zwecken das Hauptprodukt (1. Fraktion) darzustellen, so empfiehlt es sich, das Rohöl durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure von Pyrrolderivaten zu befreien, wodurch seine reine Darstellung wesentlich erleichtert wird. Wir haben in unserem Falle außer den erhaltenen drei reinen Hauptfraktionen noch eine Reihe von Zwischenfraktionen erhalten, die Gemische der drei Substanz darstellen, und die nicht mehr in die Einzelkomponenten zerlegt werden konnten.

2,3,5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin,



Als solches erwies sich die 1. Fraktion, die unter gewöhnlichem Druck (742 mm) bei 158–159° (mit freier Flamme destilliert) siedete. Es ist ein wasserklares, farbloses Öl von höchst charakteristischem pyridin-mentholartigem Geruch und zeichnet sich durch eine außerordentliche Flüchtigkeit aus. Trotz eines ähnlichen Siedepunktes glauben wir nach den Eigenschaften versichern zu können, daß unser Derivat mit dem von Ciamician und Anderlini beschriebenen (Siedepunkt ca. 160°) nicht identisch ist, was vor allem aus dem Vergleich der beiden Golddoppelsalze folgt:

Bei längerem Stehen an der Luft verfärbt sich die Substanz schwach gelblich. Vor der Analyse wurde sie nochmals über reines Ätzkali destilliert. (F. g. i. D.). 155—156° bei 735 mm (mit freier Flamme destilliert).

0.1044 g Sbst.: 0.3001 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 744 mm, über H₂O abgelesen).

$C_9H_{15}N$ (137.13). Ber. C 78.76, H 11.03, N 10.22.

Gef. » 78.40. » 10.94. » 10.34.

In kaltem Wasser löst sich die Base verhältnismäßig schwer: 0.2207 g lösten sich in 5.3 ccm destilliertem Wasser bei 25° zu einer klaren Flüssigkeit auf. In der Wärme scheidet es sich daraus zum Teil wieder ab. In Äther, Alkohol, Benzol und den anderen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz in jedem Verhältnis löslich. Sie zeigt folgende Fällungen. Eine kalt gesättigte, wässrige Lösung gibt: mit verdünnter Jod-Jodkaliumlösung ein gelblich-grünes Öl, mit Kaliumquecksilberjodid einen dicken, weißen, amorphen Niederschlag, mit Cadmiumjodid einen schön amorphen Niederschlag vom Aussehen frisch gefällten Chlorsilbers, mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung entsteht eine schöne krystallinische Ausfällung.

0.84 g Pikrinsäure in 18 ccm absolutem Alkohol gelöst wurden mit 0.50 g Substanz zusammengegeben. Nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem absolutem Alkohol, Trocknen bei 100° über P_2O_5 bei 20 mm begann die Substanz sich bei 172° zu verfärben und bei $188-190^{\circ}$ unter Verkohlung zu zersetzen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren änderten sich diese Verhältnisse nicht.

0.0929 g Sbst.: 0.1678 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.0996 g Sbst.: 14.2 ccm N (26°, 738 mm, über H₂O abgelesen). — 0.0968 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 742 mm, über Wasser abgelesen).

C₁₅H₁₈N₄O₇ (366.184). Ber. C 49.15, H 4.95, N 15.30.

Gef. » 49.26, • 5.01, » 15.27, 15.30.

In kaltem und warmem Äther ist das Pikrat schwer löslich. Leicht löst es sich in Methylalkohol und kommt daraus in schönen Nadeln heraus, doch ist es in kaltem Methylalkohol leichter löslich als in kaltem Äthylalkohol. In heißem und kaltem Benzol ist es kaum löslich, dagegen löst es sich spielend in Aceton und Chloroform. In kaltem und heißem Ligroin ist es schwer löslich.

Quecksilbersalz. 0.50 g Substanz wurden in 15 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. 15—16 ccm einer etwa 7-prozentigen Sublitionslösung füllten, tropfenweise zugegeben, ein Quecksilbersalz aus der gekühlten Lösung in kleinen farblosen Nadeln aus. Die Substanz wurde 1½ Stunden im Vakuum über P₂O₅ bei 56° getrocknet. Sie begann bei 120° sich zu verfärbten, um bei 122° zu einer rötlich-gelben Flüssigkeit zu schmelzen. Bei Abänderung der Fällungsbedingungen (Änderung der Konzentration) wurde noch ein anderes Quecksilbersalz erhalten, das bei 78° zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmilzt, das aber nicht analysiert wurde. Analyse des bei 120° schmelzenden Präparates:

0.0776 g Sbst.: 0.0365 g Hg (elektrolytisch abgeschieden). — 0.1152 g Sbst.: 3.4 ccm N (18°, 742 mm, über Wasser abgelesen).

(C₉H₁₅N, HgCl₂)₂, HCl (852.568). Ber. Hg. 46.91, N 3.28.

Gef. » 47.04, • 3.31.

In kaltem Alkohol löst sich das Salz leicht, in kaltem und warmem Äther dagegen schwer, so daß es sich damit aus seiner alkoholischen Lösung aussäubern läßt. Aceton löst es spielend leicht, Chloroform weniger leicht. In kaltem und warmem Benzol, Ligroin und Petroläther ist es schwer löslich.

Platinsalz. 0.5 g Substanz wurden in 8 ccm schwach salzaurem Wasser gelöst und bei Eiskühlung mit einer konzentrierten Platinchloridlösung solange tropfenweise versetzt, bis die Abscheidung des schwer löslichen, fein krystallinischen, orangefarbenen Niederschlages aufhörte. Das Salz wurde nach dem Durchwaschen mit kaltem Wasser im Vakuum bei 100° und 22 mm über P₂O₅ eine Stunde lang getrocknet. Es schmilzt ohne vorhergehende Sinterung bei 195° mit gleich darauffolgender Zersetzung. In kaltem und warmem Alkohol ist das Salz schwer löslich.

0.1000 g Sbst.: 0.1158 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.1247 g Sbst.: 0.0355 g Pt.

(C₉H₁₅N₂, H₂PtCl₆ (684.036). — Ber. C 31.57, H 4.71, Pt 28.50.

Gef. » 31.58, • 4.01, » 28.47.

Goldsalz. 0.50 g Substanz, aufgelöst in 15 ccm mit Salzsäure angesäuertem Wasser, wurden tropfenweise mit 10 ccm einer wäßrigen 0.1-prozentigen Goldchloridlösung versetzt. Es fiel ein rotbraunes Öl aus, das durch Eiskühlung zu einer Masse von undeutlich grobkristalliner Struktur erstarrte.

Es wurde im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Bei 57° beginnt es weich zu werden und schmilzt dann bei 65—66° zu einer klaren rötlich-gelben Flüssigkeit. Es zersetzt sich beim Umkristallisieren, erwies sich aber nach dem Ausfällen sofort als analysenrein. In kaltem Alkohol, Aceton und Chloroform ist das Salz spielend löslich, unlöslich dagegen in Äther und Benzol.

0.1042 g Sbst.: 0.4310 g Au. — 0.1445 g Sbst.: 4.0 ccm N (18°, 739 mm² über H_2O abgelesen).

$C_9H_{15}N, HAuCl_4$ (477.178). Ber. Au 41.32, N 2.93.

Gef. » 41.36, » 3.09.

Wir haben die Base zu oxydieren versucht.

Zu der kalten Auflösung von 48.81 g Kaliumpermanganat in 1220 ccm H_2O (d. i. die für die Oxydation von 4 Methylgruppen zu Carboxyl berechnete Menge, wobei das Reaktionsprodukt als ein Tetramethylpyridinderivat aufgefaßt ist) wurden allmählich 5.22 g Substanz eingetragen, nachdem die Lösung vorher durch 2 g Ätzkali alkalisch gemacht war. Unter Wärmeentwicklung setzte sofort eine energische Reaktion ein. Nachdem das Permanaganat nach dreitägigem Stehen völlig verbraucht war, wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Aus dem stark eingeengten Filtrat konnte durch Silbernitrat eine Säure ausgefällt werden, die nach dem Abfiltrieren des Salzes durch Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzt wurde und nach dem Einengen der wäßrigen Auflösung im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure in schönen, prismatischen Formen krystallisierte. Die lufttrockne Substanz, die stickstofffrei war, schmolz bei 104—105° und verlor im Vakuum über Schwefelsäure 4—5 Moleküle Wasser. Bei 95—100° und 24 mm Druck verlor die Säure ein weiteres Molekül Wasser, wobei der Schmelzpunkt sich erheblich veränderte: Schmp. 185—190°. Bei 130—140° sublimierte die Säure im Vakuum und setzte sich an den kälteren Stellen in krystallinischen Drusen an. Diese schmelzen bei raschem Erhitzen bei ca. 189°, wobei aber schon vorher Sinterung (zwischen 150—180°) unter teilweiser Entwicklung von Kohlensäure stattgefunden hatte.

Diese Eigenschaft sowie die Analysen deuten auf wasserfreie Oxalsäure hin, wodurch wohl einwandfrei erwiesen sein dürfte, daß in der Base kein Pyridinderivat vorliegt. Die Analysen wurden von den sublimierten Krystallen ausgeführt, die vorher nochmals 1½ Stunden bei 80° getrocknet waren.

2.626 mg Sbst.: 2.625 mg CO_2 , 0.540 mg H_2O . — 5.701 mg Sbst. 5.655 mg CO_2 , 1.205 mg H_2O .

$C_2H_2O_4$ (90.02). Ber. C 26.66, H 2.24.

Gef. » 27.26, 27.06, » 2.30, 2.37.

Auch wurde die Einwirkung von N_2O_3 in alkoholischer Lösung versucht. 1.7 g Substanz in 20 ccm Alkohol gelöst, eine halbe Stunde mit einem starken Gasstrom von N_2O_3 behandelt, ergab die fast restlose Zurückgewinnung des Ausgangsmaterials. (Sdp. 156—157° bei 740 mm, Ausbeute 1.3 g. Das Präparat wurde noch durch den Schmelzpunkt des Platinsalzes identifiziert.)

Verbindung $C_{10}H_{17}N$.

Wir haben in unserer Mitteilung über die Einwirkung von Bromäthyl auf Trimethylpyrrol ein Reaktionsprodukt beschrieben, dem wir nach der Analyse die Zusammensetzung $C_8H_{13}N$ geben mußten. Unsere vorerwähnte zweite Fraktion ergab nach der Reinigung mit Salzsäure ein Öl, das nach wiederholten Analyseresultaten wiederum als eine Verbindung $C_8H_{13}N$ aufgefaßt werden mußte.

0.0995 g Sbst.: 0.2841 g CO_2 , 0.0930 g H_2O . — 0.0998 g Sbst.: 9.7 ccm N (15° , 744 mm, über H_2O abgelesen).

$C_8H_{13}N$ (123.114). Ber. C 77.99, H 10.64, N 11.88.
Gef. » 77.87, » 10.46, » 11.09.

Allein das Pikrat dieser Verbindung zeigte, daß das untersuchte Öl noch nicht einheitlich war.

0.312 g Substanz wurden zu einer kalten Auflösung von 0.579 g Pikrinsäure in 15 ccm absolutem Alkohol gegeben. Sofort verfärbte sich die Lösung weinrot und schied das goldgelbe Pikrat in derben Krystallen ab, die sich beim Abkühlen in Eis vermehrten. Die Substanz wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert und erschien bei langsamem Abkühlen in langen derben Spießen, die unter dem Mikroskop als langgestreckte Prismen erschienen. Die Substanz schmolz bei 140 — 141° unter vorhergehendem Sintern bei 130° . In unserer letzten Mitteilung hatten wir 138° für den Schmelzpunkt angegeben. Nach öfterem Umkristallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Vor der Analyse war die Substanz im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet worden.

0.1048 g Sbst.: 0.1946 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.1054 g Sbst.: 13.7 ccm N (22° , 746 mm, über Wasser abgelesen).

$C_{16}H_{30}N_4O_7$ (380.2). Ber. C 50.50, H 5.30, N 14.74.
Gef. » 50.64, » 5.63, » 14.38.

Das Pikrat deutet also auf eine Verbindung $C_{10}H_{17}N$ hin. Darauf wurde unsere zweite Fraktion in das Pikrat übergeführt, dieses mehrmals bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert und die Base daraus durch Abscheiden mit Alkali, Wasserdampfdestillation usw. gewonnen. Ihre Analyse stimmte nunmehr auf die Verbindung $C_{10}H_{17}N$, über deren Konstitution wir aber noch nichts auszusagen vermögen.

0.1041 g Sbst.: 0.3023 g CO_2 , 0.1075 g H_2O .

$C_{10}H_{17}N$ (151.146). Ber. C 79.39, H 11.34.
Gef. » 79.20, » 11.56.

2.3.5-Trimethyl-1-äthyl-pyrrol.

Die dritte Fraktion war dieses vierfach-alkylierte Pyrrolhomologe. Das Derivat siedet bei 114 — 115° (Ölbad 125 — 128°) und 26 mm.

0.1114 g Sbst.: 0.3224 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1031 g Sbst.: 0.2985 g CO₂, 0.1043 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 740 mm, über H₂O abgelesen).

C₉H₁₅N (187.126). Ber. C 78.76, H 11.03, N 10.22.
Gef. » 78.93, 78.96, » 11.25, 11.32, » 10.12.

Das Pyrrolderivat verharzt äußerst leicht an der Luft zu einer dunklen sirupösen Masse. Farblos wird es nur bei der Destillation im Vakuum in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten. Im Gegensatz zu seinem Isomeren, dem Phyllopyrrol, konnte es selbst beim Abkühlen nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Auffallenderweise lieferte es weder mit Diazobenzolchlorid noch mit Diazobenzolsulfinsäure einen Farbstoff, eine Eigenschaft, die im Hinblick auf den schön kry stallisierten Azofarbstoff des Trimethylpyrrols mit Diazobenzolsulfinsäure merkwürdig erscheinen muß. Im Gegensatz zum Verhalten des Phyllopyrrols steht auch seine Reaktionsfähigkeit gegen Quecksilberchlorid, womit es einen weißen krystallinischen Niederschlag bildet. Mit Pikrinsäure konnten wir kein Pikrat erhalten. In Wasser ist die Base wenig löslich, reagiert darin auf Lackmuspapier alkalisch und läßt sich bequem mit Wasserdampf übertreiben. Im übrigen zeigt sie das Verhalten homologer Pyrrole. Aus allen diesen Eigenschaften folgt die Verschiedenheit unseres Präparates von Phyllopyrrol und damit ihre Konstitution als 2,3,5-Trimethyl-1-äthyl-pyrrol.

Zur Darstellung des 2,5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols.

Der 2,5-Dimethyl-3-äthyl-4-carbonsäureäthylester wurde von Ezio Vecchi¹⁾ nach der Knorr'schen Pyrrolsynthese aus Isonitrosodiäthylketon und Acetessigester dargestellt. Auch hier haben wir die Ausbeute wesentlich verbessern können.

63 g Isonitrosoketon wurden mit 85 g Acetessigester, die Theorie verlangt 72 g, in 400 ccm Eisessig mit 200 g Zinkstaub so reduziert, daß diese in 45 Minuten in kleinen Portionen zugegeben wurden, wobei die Temperatur auf etwa 100° gehalten wurde. Nach der Reaktion wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Der Zinkstaub wurde 6-8 mal mit je 200 ccm Eisessig in der Wärme ausgezogen. Die Ausbeute betrug 77 g d. i. 72.6% der Theorie.

Wir haben das Pyrrolhomologe durch Entcarboxäthylierung mit Schwefelsäure erhalten.

In einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben haben wir 50 g Ester mit 38 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und die einsetzende heftige Reaktion (unter starkem Aufschäumen Kohlensäureentwicklung) ohne Kühlung sich vollziehen lassen. Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde noch 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt und unter starker Kühlung (Temperatur der

¹⁾ G. 44, I, 473; C. 1914, I, 877.

Lösung — 10°) mit 50-prozentiger Natronlauge innerhalb einer Viertelstunde stark alkalisch gemacht, wobei die Temperatur auf 30° stieg. Die Substanz wurde durch ausgiebige Wasserdampfdestillation, Aussalzen, Ausäthern und Destillation im Vakuum gewonnen¹⁾.

Sdp. 112° (Ölbad 148°) bei 42 mm.

» 121° (» 152°) » 63 »

Ausbeute 24.5 g, d. i. 77.8 % der Theorie.

0.1263 g Sbst.: 0.3622 g CO₂, 0.1209 g H₂O (nach Dettmstedt analysiert). — 0.0789 g Sbst.: 0.2250 g CO₂, 0.0744 g H₂O (nach Liebig). — 0.1037 g Sbst.: 10.4 ccm N (19.5°, 744 mm, über H₂O abgelesen).

C₈H₁₃N (123.14). Ber. C 77.96, H 10.64, N 11.40.

Gef. » 77.77, 78.21, » 10.55, 10.71, » 11.19.

Die Substanz ist ein farbloses Öl, das sich an der Luft rasch braun färbt. Es ist in Wasser kaum löslich, und reagiert darin auf Lackmus schwach alkalisch. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Pyridin, Benzol und Eisessig. In ätherischer Lösung scheidet es in der Kälte auf Zusatz von Pikrinsäurelösung ein gelbrot gefärbtes, flockiges Pikrat von amorpher Beschaffenheit aus. Mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung entsteht ein flockiger, weißer Niederschlag. Mit Dimethylamino-benzaldehyd gibt das Pyrrolderivat eine carmoisintrote Farbenreaktion.

Einwirkung von Jodmethyl auf 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolmagnesiumbromid.

Zu einem Pyrrolmagnesiumjodid-Molekül, hergestellt aus 7.0 g Magnesium, 46 g Jodmethyl und 36 g Trialkylpyrrol, wobei insgesamt 120 ccm Äther verwendet wurden, wurde eine Lösung von 41 g Jodmethyl in 50 ccm absolutem Äther zugegeben. Unter Wärmeentwicklung bis zum Aufsieden der Lösung setzte eine recht lebhafte Reaktion ein, die sich erst nach etwa 1 Stunde beruhigte. Wir haben gemäß den Erfahrungen, die bei dem vorbeschriebenen Alkylierungsprozeß gemacht wurden, die Lösung während 48 Stunden im Ölbad auf etwa 40° am Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Eiswasser zerlegt, der ätherische Anteil vom Äther befreit und der erhaltene Ölrückstand wieder zur wäßrigen Lösung gegeben. Nach dem Ansäuern dieser vereinigten Anteile mit konzentrierter

1) H. Fischer und E. Bartholomäus haben 2.5-Dimethyl-3-äthylpyrrol aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-3-carbonsäureäthylester durch Einwirkung von Natriumäthylat erhalten und die Base in Form ihres Diazobenzolsulfonates zur Analyse gebracht. Die Base selbst ist weder von E. Vecchi aus dem Äthylester der entsprechenden Carbonsäure dargestellt, noch von Fischer und Bartholomäus analysenrein als solche erhalten worden.

Salzsäure wurde zur Verharzung des noch unangegriffenen Ausgangsmaterials bis zum Verschwinden der Pyrrolreaktion am Rückfluß gekocht. In der üblichen Weise wurde dann mit Natronlauge stark alkalisiert, mit Wasserdampf abgetrieben, ausgesalzen, ausgeäthert und im Vakuum fraktioniert destilliert. Der zunächst erhaltene Anteil von Rohöl konnte bei der erstmaligen Destillation in drei Fraktionen zerlegt werden:

1. Sdp. 60—65° (Ölbad 105—112°) bei 18 mm. Ausbeute 5.1 g.
2. » 80—95° (» 112—120°) » 17 » » 10.0 »
3. » 95—100° (» 125—135°) » 18 » » 5.8 »

Die dritte Fraktion begann schon in der Vorlage in den schönen, charakteristischen Krystallen des Phyllopyrrols zu erstarren. Wir haben aus den Anteilen der ersten und zweiten Fraktion durch oftmalige Destillationen ein Pyrroleninderivat von der Zusammensetzung $C_9H_{15}N$ erhalten, das auf Grund der nachfolgend beschriebenen Eigenschaften mit dem vorstehend beschriebenen Pyrroleninderivat $C_9H_{15}N$ (s. S. 1874) identisch ist.

Sdp. 55—56° (Ölbad 73—75°) bei 12 mm.

0.0958 g Sbst.: 8.75 ccm N (19.3°, 739.5 mm, über Wasser abgelesen).
 $C_9H_{15}N$ (137.13). Ber. N 10.20. Gef. N 10.14.

Pikrat. Zu einer Auflösung von 0.34 g Pikrinsäure in 7.5 ccm Alkohol (99.8 %) wurden 0.20 g Base gegeben. Das schwer lösliche schwefelgelbe Pikrat wurde nach dem Abnutschen und Auswaschen mit kaltem absolutem Alkohol nochmals aus heißem Alkohol umkristallisiert. Dabei erschien es in langen prismatischen Nadeln. Die Substanz beginnt bei 172° zu sintern und verflüssigt sich unter vorhergehender allmählicher Dunkelfärbung bei 188—190°, wobei gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Genau dieselben Verhältnisse zeigt das Pikrat des oben beschriebenen Pyrroleninderivates $C_9H_{15}N$, das aus Trimethylpyrrol und Bromäthyl erhalten worden war. Die Identität beider Präparate bestätigte der Mischschmelzpunkt.

0.0979 g Sbst.: 0.1770 g CO_2 , 0.0454 g H_2O . — 0.087 g Sbst.: 0.1597 g CO_2 , 0.427 g H_2O .

$C_{15}H_{18}N_4O_7$ (366.18). Ber. C 49.15, H 4.96.
Gef. » 49.31, 49.10, » 5.19, 5.11.

Platinsalz. 0.4 g Substanz wurden mit 6 ccm Wasser versetzt, mit 2 ccm Salzsäure angesäuert und ca. 7 ccm 10-prozentiger Platinchloridlösung zugegeben. Beim Abkühlen mit Eiswasser fiel das Platinsalz als orangeroter, mikrokristalliner Niederschlag aus (u. M. prismatische Nadelchen). Die Substanz wurde vor der Analyse im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Sie schmilzt ohne vorher zu sintern bei 195° unter stürmischer Zersetzung. Genau dieselben Verhältnisse zeigten sich bei dem vorgenannten Präparat.

0.0734 g Sbst.: 0.0210 g Platin.

$C_{18}H_{32}N_2Cl_6Pt$ (684.236). Ber. Pt 28.49. Gef. Pt 28.47.

Aus der dritten Fraktion konnte nach der zweitmaligen Fraktionierung Phyllopyrrol in reinem Zustande gewonnen werden. Sdp. 100° (Oelbad 135—153°) bei 17 mm, während Willstätter und Asahina¹⁾ für Phyllopyrrol Sdp. 92—93° bei 12 mm fanden. Wir haben zur Identifizierung das charakteristische Pikrat hergestellt.

0.8 g Base in 2 ccm Äther gelöst wurden zu der Suspension von 1.5 g Pikrinsäure in 15 ccm Äther gegeben. Nach der Umsetzung durch Schütteln wurde das schwer lösliche Pikrat abfiltriert und aus heißem absolutem Alkohol umgelöst. Schmp. 95°.

0.0816 g Sbst.: 0.1462 g CO_3 , 0.0364 g H_2O .

Ber. C 49.13, H 4.95.

Gef. » 48.87, » 4.99.

Einwirkung von Bromäthyl auf 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrolmagnesiumbromid.

Das 2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol wurde in der von Knorr und Hess²⁾ angegebenen Weise aus Isonitrosomethyl-propyl-keton und Acetessigester bereitet, wobei wir die Ausbeute an 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-3-carbonsäureäthylester dadurch auf 76 % der Theorie erhöhen konnten, daß wir den Zinkstaub in die Auflösung der beiden Komponenten in Eisessig ganz allmählich eintrugen und durch Regulierung der Zinkstaubzugabe dafür sorgten, daß die Reaktionstemperatur 100—110° betrug. Nach Zugabe des Zinkstaubs wurde auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Abspaltung der Carboxäthylgruppe wurde durch Erwärmen einer Suspension des trocknen Esters in ca. 40-prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erreicht, was bei Anwendung von 162 g Substanz 2 Stunden in Anspruch nahm. Die Ausbeute an reinem Dimethyl-äthyl-pyrrol betrug 56 g oder 55 g der Theorie. Diese wurden in 2 Portionen zu je 28 g mit einem Grignard-Reagens aus je 5.5 g Magnesium, 26 g Bromäthyl und 200 ccm Äther in Reaktion gebracht und nach Zugabe von je 25 g Bromäthyl 48 Stunden unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit im gelinden Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer rötlich gefärbten, ätherischen Lösung, in der sich feste Anteile abgeschieden hatten. Nach dem Zerlegen mit Eiswasser reagierte der wäßrige An-

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c. S. 2763.

teil alkalisch. Es wurde nun genau wie vorher angegeben weiter gearbeitet, wobei wir 37 g Rohöl erhielten. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum gelang es leicht 9 g einer Fraktion zu gewinnen die bei 70—73° (Ölbad 89—94°) und 26 mm siedete und bei nochmaliger Destillation über Ätzkali bei 173° (mit freier Flamme destilliert) und 726 mm überging. Das Derivat ist ein farbloses leicht flüssiges Öl, das in seinem Geruch sehr an das niedere Homologe erinnert.

0.1195 g Sbst.: 0.3474 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 0.3580 g CO₂, 0.1268 g H₂O.

C₁₀H₁₇N (151.15). Ber. C 79.39, H 11.34.

Gef. » 79.29, 79.06, » 11.57, 11.49.

Das Derivat löst sich schwer in kaltem Wasser. 0.100 g lösen sich in 10.0 ccm Wasser von 22° klar auf. Dieses Öl fällt beim Erwärmen zum Teil wieder aus. In Alkohol, Äther und Ligroin löst es sich leicht.

Pikrat. 0.03 g Substanz wurden zu einer kalten Auflösung von 0.45 g Pikrinsäure in 10 ccm absolutem Alkohol gegeben. Der entstandene leuchtend gelbe Niederschlag gab nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol den Schmp. 190° (Verfärbung bei 160°, Zusammenfallen bei 170°, klare, rotbraune Flüssigkeit bei 190°, stürmische Zersetzung über 200°).

0.1001 g Sbst.: 0.1849 g CO₂, 0.496 g H₂O. — 0.0980 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 745 mm, über Wasser abgelesen).

C₁₆H₂₀N₄O₇ (380.20). Ber. C 50.50, H 5.30 N, 14.74.

Gef. » 50.38, » 5.54, » 14.78.

Quecksilbersalz. 0.5 g Substanz wurden in 15 ccm salzaurem Wasser gelöst und mit 25 ccm Sublimatlösung (ca. 7-prozentig) versetzt. Ist die Lösung auf 0° gekühlt, so fällt das Doppelsalz schön krystallinisch aus, bei Zimmertemperatur dagegen als Öl, das erst beim Abkühlen erstarrt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus warmem Wasser, aus dem es beim schnellen Abkühlen in gut ausgebildeten Nadeln erscheint, wurde es bei 50° und 26 mm über P₂O₅ getrocknet. Schmp. 115°.

0.1062 g Sbst.: 0.0612 g Hg (elektrolytisch bestimmt). — 0.1104 g Sbst.: 2.10 ccm N (18°, 746 mm, über Wasser abgelesen).

C₁₀H₁₇N, 2HgCl₂ (692.99). Ber. Hg 57.72, N 2.02.

Gef. » 57.63, » 2.14.

Platinsalz. Eine mit konzentrierter Salzsäure gerade angesäuerte Auflösung von 0.43 g Substanz wurde mit einer Lösung von 0.5 g Platinchlorid in 2 ccm Wasser versetzt und der sofort entstandene feinkristalline körnige Niederschlag des orangefarbenen Platinsalzes nach dem Durchwaschen mit wenig eiskaltem Wasser über P₂O₅ bei 80° im Vakuum getrocknet. Festpunkt unter Zersetzung und vorhergehender Sinterung bei 169°.

0.1368 g Sbst.: 0.0375 g Platin.

(C₁₀H₁₇N)₂, H₂PtCl₆ (auf 712.12). Ber. Pt 27.38. Gef. Pt 27.41.

Goldsalz. 0.32 g Sbst. in 2 ccm Wasser gelöst, stark gekühlt, mit 3.3 ccm einer 10-prozentigen Goldchloridlösung versetzt, ergab sofort das unlösliche Aurat der Base zunächst als gelbes Öl, das bald grobkristallin erstarnte. Schmp. 97—98° unter vorhergehender Sinterung. Das Goldsalz läßt sich aus heißem Alkohol umlösen, woraus es beim Abkühlen in langen tafelförmigen Prismen erscheint, die $\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol enthalten. Der Schmelzpunkt hat sich dabei verändert: 215° u. Z.

0.1210 g Sbst.: 0.463 g Gold.

$C_{10}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + \frac{1}{2} C_2H_5 \cdot OH$ (514.20). Ber. Au 38.35. Gef. Au 38.26.

Über die Einwirkung von Bromäthyl auf Pyrrolmagnesiumbromid. Entgegnung an Herrn B. Oddo.

Wir hatten schon in unserer letzten Mitteilung¹⁾ über die Äthylierung des Pyrrols vermutet, daß unser Äthylpyrrol mit dem von Ciamician und Zanetti²⁾ sowie von Dennstedt³⁾ erhaltenen Präparaten identisch ist und daß es den Bildungsweisen entsprechend α -Äthylpyrrol ist. Unsere Behauptung wurde dann von Oddo und Mameli⁴⁾ bestritten, indem diese Chemiker bei der Wiederholung unseres Versuches allerdings unter Verwendung von Jodäthyl statt Bromäthyl- β -Äthyl-pyrrol erhalten haben. Wir haben unser Präparat in das Acetyl-derivat und dann mit Benzaldehyd in das Cinnamoyl-äthylpyrrol übergeführt und die Identität mit dem von Dennstedt erhaltenen bestätigen können. Bei der großen Wahrscheinlichkeit, die für die α -Gruppierung der Präparate Dennstedts und auch Ciamicians spricht, würde auch unserem Präparat diese Konstitution zukommen. Aus dem durch Einwirkung von Bromäthyl auf Pyrrolmagnesiumbromid bei den von uns angegebenen Bedingungen erhaltenen Reaktionsöl⁵⁾ wurde durch wiederholtes Destillieren eine einheitliche Fraktion (Sdp. 66—68° (Ölbad 85—95°) bei 17—18 mm) isoliert und mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid genau in der

¹⁾ K. Hess und F. Wissing, B. 47, 1425 [1914].

²⁾ B. 22, 660 [1889]. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrolkalium erhalten.

³⁾ B. 23, 2563 [1890]. Durch Einwirkung von Alkohol auf Pyrrol bei Gegenwart von Zinkstaub. M. Dennstedt und J. Zimmermann: B. 19, 2189 [1886]. Durch Einwirkung von Paraldehyd auf Pyrrol bei Gegenwart von Chlorzink.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Bemerkung. Außer dieser Fraktion und der α, α' -Diäthylpyrrol (Sdp. 81—90° (Ölbad 103—104°) bei 17 mm; Ausbeute 4 g) enthaltenden, gewonnenen wir noch höher siedende Fraktionen (Sdp. 91—104° (Ölbad 120—150°) bei 12 mm Druck; Ausbeute 5 g), die wir nicht weiter untersuchen werden, und die wohl echte, höher alkylierte Homologe sowie Pyrrolenine enthalten.

von M. Dennstedt und A. Lehne¹⁾ angegebenen Weise acetyliert. Die von O. Widman²⁾ für Pyrrole empfohlene Acylierungsmethode mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versagte in unserem Fall. Das Acetyl-derivat siedete bei 139—140° (Ölbad 176°) bei 16 mm Druck. Es war sofort rein und schmolz bei 44° (Dennstedt, B. 23, 2564: Schmp. 44—45°). Mit Benzaldehyd in verdünnter Kalilauge kondensiert, erhielten wir ein schönes Derivat, das aus heißem absolutem Alkohol in langen gelben Stäbchen erscheint, die meistens u. d. M. in der Mitte zu sternartigen Gebilden verwachsen erscheinen. Schmp. 149—150° (Dennstedt, l. c. S. 2564, 149—150°). Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß sich in der bei der fraktionierten Destillation erhaltenen Zwischenfraktion vielleicht ein β -Äthyl-pyrrol angereichert findet; jedenfalls ist die Bildung des α -Derivates bei unserer Reaktion bevorzugt, wie dies nach unseren Synthesen in der Pyrrolreihe von vornherein zu erwarten gewesen ist.

224. K. Hess und F. Wissing: Zur Charakterisierung der Halogen-pyrrole. (2. Mitteilung.)

(Eingegangen am 29. September 1915.)

Wir berichteten³⁾ vor einiger Zeit über die Bildung von Chlorpyrrol aus Pyrrolmagnesiumbromid und Chlor, wobei es gelang, das Chlorpyrrol analysenrein zu erhalten. Wir haben uns bemüht, die Reaktion auch auf Brom und Jod zu übertragen.

Zu einem Grignard-Molekül, bereitet aus 8 g Magnesium und 36 g Bromäthyl in 250 ccm absolutem Äther wurden 22 g Pyrrol gegeben. In die mit Eiskochsalz-Kältemischung auf —17° gekühlte Lösung tropfte eine vorgekühlte Bromlösung aus 27 g Brom und 250 ccm absolutem Äther. Die Temperatur stieg während der Reaktion von —17° auf —14°. Das Reaktionsprodukt war eine schmutzig gefärbte Lösung, die sofort mit Eiswasser zerlegt wurde. Nachdem bei gewöhnlichem Druck der Äther auf dem Wasserbade abgetrieben war, wurde der wäßrige Rückstand nun nicht wie bei der Darstellung des Chlorpyrrols der Wasserdampf-Destillation unter normalem

¹⁾ B. 22, 1918 [1889]; B. 23, 2564 [1890].

²⁾ A. 400, 96 [1913]. ³⁾ B. 47, 1427 [1914].