

363. M. Dennstedt und A. Lehne: Ueber die
c-Methylpyrrole.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Bei der in diesen Berichten XIX, S. 2199 beschriebenen Bildung von Pyridinabkömmlingen aus den *c*-Methylpyrrolen durch die Einwirkung concentrirter Salzsäure ist die Trennung der beiden Isomeren aus der entsprechenden Pyrrolfraction aus dem Thieröl des Näheren geschildert, gleichzeitig aber auch angegeben worden, dass diese Trennung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht vollkommen gelungen war. Nachdem nun auch die Ueberführung der *c*-Methylpyrrole in entsprechende Indolabkömmlinge ausgeführt worden ist, (siehe diese Berichte XXI, 3439), erschien es uns nothwendig, die beschriebene Methode auf ihre Verlässlichkeit, d. h. die beiden *c*-Methylpyrrole vom Siedepunkt 142—143° und 147—148° auf ihre Reinheit zu prüfen. Aus der entsprechenden Pyrrolfraction aus dem Thieröl vom Siedepunkt 140—153° wurden durch fractionirtes Kochen mit Kaliumhydrat, Zerlegen der mit Aether gewaschenen Kaliumverbindungen durch Wasser, nochmaliges Wiederholen dieser Operationen und sorgfältiges Fractioniren schliesslich Oele erhalten, die constant bei 142 bis 143° und 147 bis 148° sotten, von der letzteren Fraction jedoch in überwiegender Menge.

Für die Charakterisirung und Erkennung der einzelnen homologen Pyrrole eignen sich am meisten die durch Condensation von Benzaldehyd mit den *c*-Acetylpyrrolen leicht zu erhaltenden Pyrrylcinnamylketone. Diese Verbindungen zeichnen sich alle durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus, sind in heissem Alkohol sehr viel leichter löslich, als in kaltem und lassen sich deshalb auch dann mit leichter Mühe in reinem Zustand gewinnen, wenn die entsprechende *c*-Acetylverbindung nur in geringer Menge vorliegt oder nicht zum Krystallisiren zu bringen und daher schwer zu reinigen ist.

Es war deshalb nöthig, zunächst auf die beiden isomeren *c*-Methylpyrrole Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einwirken zu lassen. Bei Verarbeitung geringer Mengen empfiehlt es sich, diese Reaction im geschlossenen Rohr vorzunehmen, indem man 1 Theil des Pyrrols mit 2—3 Theilen Essigsäureanhydrid und etwa 1 Theil Natriumacetat 3—4 Stunden auf ca. 190° erhitzt. Das Reactionsproduct wird dann mit heissem Wasser aufgenommen und die gebildete *n*-Acetylverbindung im lebhaften Wasserdampfstrom abgeblasen. Der meist stark verharzte Rückstand wird mehrfach unter Zusatz von Thierkohle zunächst mit verdünntem Alkohol, dann mit Wasser ausgekocht und das erkaltete Filtrat mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand

destillirt. Nachdem Wasser und Essigsäure übergegangen sind, steigt das Thermometer schnell und wird bei der Siedetemperatur der betreffenden Acetylverbindung constant. Erstarrt die Letztere, so lässt sie sich leicht durch Auftragen auf eine Thonplatte und demnächstiges Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol oder durch nochmalige Destillation reinigen. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *c*-Methylpyrrole ist bereits von Ciamician und Silber ausgeführt und in diesen Berichten XIX, 1408 beschrieben worden, doch sind die beiden Isomeren von ihnen nicht getrennt, sondern die ganze zwischen 140 und 153° siedende Pyrrolfraction gleichzeitig in Arbeit genommen worden. Im Allgemeinen sind ihre Angaben mit unseren Resultaten vollkommen im Einklang. Sie erhielten nämlich als Hauptproduct, wenn man von den gleichzeitig gebildeten *n*-Acetylverbindungen absieht, ein bei 85—86° schmelzendes und bei 240° siedendes *c*-Acetyl-*c*-Methylpyrrol, das sie aus theoretischen Gründen als aus dem bei 147—148° siedenden α -Methylpyrrol entstanden ansehen. Unsere Versuche haben diese Annahme lediglich bestätigt, denn wir haben dieselbe Verbindung aus dem α -Methylpyrrol erhalten. Zur weiteren Charakterisirung wurde sie mit Benzaldehyd und sehr verdünnter Kalilauge gekocht. Die Condensation geht ausserordentlich leicht von Statten, schon nach wenigen Minuten scheidet sich in der siedenden Flüssigkeit eine gelbe Krystallmasse aus, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bei 193° schmilzt und diesen Schmelzpunkt auch nach weiteren Umkrystallisiren bewahrt. Sie fällt beim Erkalten in Gestalt schwefelgelber derber Krystallnadeln aus. Die Verbindung ist demnach mit α -Methylpyrrolcinnamylketon ($C_4H_2 \cdot CH_3 \cdot NH$)CO . CH : CH . C_6H_5 zu bezeichnen. Eine Analyse ergab das folgende Resultat:

0.2420 g ergaben 0.7078 g Kohlensäure und 0.1452 g Wasser, entsprechend 79.87 pCt. Kohlenstoff und 6.67 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
C 79.62	79.87 pCt.
H 6.16	6.67 »

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das bei 142—143° siedende β -Methylpyrrol wurde als Hauptproduct, wenn man von der gleichzeitig gebildeten *n*-Acetylverbindung absieht, ein bei etwa 230—235° siedendes Oel erhalten, das in der Kältemischung vollständig erstarrte, aber schon bei etwa 25° wiederum flüssig wurde. Bei der Condensation mit Benzaldehyd stellte sich heraus, dass diese Verbindung in nicht unbedeutlicher Menge *c*-Acetyl- α -methylpyrrol enthielt, denn es konnte mit grosser Leichtigkeit die oben beschriebene bei 193° schmelzende Verbindung isolirt werden. Das gleichzeitig gebildete β -Methylpyrrolcinnamylketon ist in Alkohol

leichter löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Gestalt sehr hellgelber Blättchen, die bei 156—157° schmelzen. Die Analyse ergab das folgende Resultat:

0.2379 g lieferten 0.6972 g Kohlensäure und 0.1424 g Wasser, entsprechend 79.93 pCt. Kohlenstoff und 6.65 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
C	79.62	79.93 pCt.
H	6.16	6.65 »

Aus den vorstehenden Versuchen kann geschlossen werden, dass die im Dippel'schen Oele überhaupt nur in geringer Menge vorhandenen *c*-Methylpyrrole nach der angegebenen Methode, wenn man nicht über grössere Mengen verfügt, nur unvollkommen getrennt werden können, es gelingt nur das bei 147—148° siedende α -Methylpyrrol, das auch den Hauptbestandtheil der bei 140—153° siedenden Fraction ausmacht, in reinem Zustand zu gewinnen. Es kann demnach auch das aus dem β -Methylpyrrol dargestellte Dimethylindol (siehe diese Berichte XXI, 3440) offenbar nicht als ein reines Product angesehen werden, wenn auch die Umbildung des β -Methylpyrrols in das entsprechende Indolderivat, das sich durch seinen charakteristischen Skatolgeruch, welcher der isomeren Verbindung abgeht, kenntlich macht, nicht in Zweifel zu ziehen ist.

364. M. Dennstedt: Ueber die *c*-Dimethylpyrrole.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Man kannte von den vier durch die Theorie vorausgesagten *c*-Dimethylpyrrolen bisher nur zwei; nämlich erstens das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol, das von Knorr (diese Berichte XVIII, 1558) beim Schmelzen der Dimethylpyrrolmono- und der Dimethylpyrroldicarbonsäure und von Paal (diese Berichte XVIII, 2254) durch Erhitzen von Acetonylaceton mit alkoholischem Ammoniak dargestellt wurde und zweitens das $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol, das Knorr (s. Ann. Chem. Pharm. 236, 317) durch Verseifung des Dimethylpyrroldicarbonsäureesters erhielt. Endlich ist von Ciamician und Weidel (s. diese Berichte XIII, 78) schon im Jahre 1880 aus dem Dippel'schen Oel ein *c*-Dimethylpyrrol isolirt worden, das sowohl von Knorr, wie auch von Paal als mit dem $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol identisch gehalten wird hauptsächlich wohl wegen dem übereinstimmenden bei 165° liegenden Siedepunkt,