

Wird das *o*-Nitro-diazoniumphenol mit Methyl- oder Äthylalkohol (in beiden Fällen verläuft die Reaktion ziemlich gleich) mehrere Tage gekocht, so erhält man nach vollständiger Lösung und Abdestillieren des Alkohols einen Rückstand, der bei der Wasserdampf-Destillation in zwei Teile zerlegt wird. Im flüchtigen Teil befindet sich reines *o*-Nitro-phenol, im nichtflüchtigen eine amorphe Substanz, die in Kalilauge mit blutroter Farbe löslich ist. 3 g des *o*-Nitro-diazoniumphenols lösten sich erst nach 5-tägigem, ununterbrochenem Sieden in Methylalkohol auf und gaben 1.34 g *o*-Nitro-phenol und 0.43 g der amorphen Substanz. Rascher verläuft die Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge, doch wird bedeutend weniger *o*-Nitrophenol, aber entsprechend mehr von der amorphen Substanz erhalten.

Man erhält das beschriebene *o*-Nitro-diazoniumphenol auch so, daß man das *o*-Nitro-*p*-aminoanisol in Eisessig mit Amylnitrit diazotiert, mit Äther das reine Diazoniumsalz (Chlorid) fällt und dieses in Wasser löst, worin es bis auf einen sehr kleinen Teil (etwa 7 %) leicht löslich ist. Erwärmt man die Lösung, so tritt unter Abspaltung der Methylgruppe Bildung des Diazoniumphenols ein, das sich in Blättchen auszuschcheiden beginnt.

Sehr bemerkenswert ist die folgende Bildung des *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenols. Löst man das Diazoniumchlorid des *p*-Amino-*o*-nitroanisols in Essigsäureanhydrid und erwärmt in einem Ölbad auf 80°, so beginnen sich nach 1—2 Stunden die schönen gelben Blättchen des Nitro-diazoniumphenols auszuschcheiden. Die Ausbeute ist quantitativ. Sie haben denselben scharfen Zersetzungspunkt bei 168° wie die auf den anderen Wegen dargestellten.

Wird die Lösung des Diazoniumchlorids in Eisessig zum Sieden erhitzt, so werden nur amorphe Produkte erhalten.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

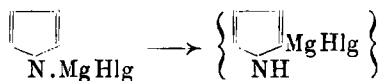
208. Kurt Heß und Friedrich Wissing: Über neue Umsetzungen in der Pyrrol-Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. naturw.-mathem. Fakultät d. Universit. Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 11. April 1914.)

Gelegentlich einer synthetischen Arbeit, über die bald von dem einen von uns zu berichten sein wird, war die Frage von Bedeutung, ob bei der Einwirkung von Grignardschem Reaktiv auf den Pyrrolkern das Stickstoffatom an der Umsetzung beteiligt ist oder nicht.

Diese Reaktion, die bekanntlich von B. Oddo¹⁾ zuerst studiert worden ist, geht unter Bildung eines Pyrrolmagnesiumsalzes vor sich, während das Radikal des Grignard-Reaktives (meist $\text{HlgMg} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{HlgMg} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$) als Kohlenwasserstoff entweicht. Die von Oddo studierten Umwandlungsprodukte dieses Pyrrolsalzes mit Säurechloriden und, wie der eine von uns (K. H.) zeigen konnte, mit Allylbromid²⁾ und Äthylenoxyden³⁾ erwiesen sich als α - bzw. α, α' -substituierte Derivate des Pyrrols. Von verschiedenen Forschern ist dieser Vorgang so gedeutet worden, daß intermediär ein *N*-Alkylderivat entsteht, das sich dann, mannigfachen Analogien in der Pyrrolreihe folgend, in das *C*-Derivat umlagern soll. Dies setzt die Konstitution des Magnesiumsalzes als ein Stickstoffsalz voraus, wie ein solches z. B. ganz sicher im Pyrrolkalium vorliegt. Diese Auffassung geht aus den Arbeiten Oddos⁴⁾ und neuerdings auch G. Planchers⁵⁾ hervor, von denen ersterer sogar Grignards Reagens als Diagnostikum für die Frage heranzieht, ob der Stickstoff substituiert ist oder nicht. Fernerhin vermutet R. Willstätter⁶⁾ eine Beteiligung des Stickstoffatoms bei der Einführung des Magnesiums in den Pyrrolkern, indem er folgende Formeln der Einwirkung von Grignard-Reagens zugrunde legt:



Auf der andren Seite könnte man annehmen, daß die Methin-Wasserstoffatome des Pyrrolkerns durch ihre Orientierung hinreichend reaktionsfähig sind, um in glatte Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogenid zu treten. Hat doch Grignard⁷⁾ selbst schon durch Einwirkung von Magnesiumbromalkyl auf Inden eine Umsatzmöglichkeit des Magnesiums von Kohlenwasserstoff zu Kohlenwasserstoff je nach Maßnahme der Basizität der Radikale dargetan, und könnte man doch ebenso als Typus für diese Reaktion die Bildung von Acetylenmagnesiumsalzen aus Magnesiumbromalkyl und Acetylen obiger Umsetzung an die Seite stellen! Um diese Frage zu entscheiden, haben wir *N*-Methyl-pyrrol mit Äthylmagnesiumbromid zusammenge-

¹⁾ B. 43, 1012 [1910]; G. 39, I, 649 [1909] und weitere Mitteilungen.

²⁾ B. 46, 3125 [1913].

³⁾ B. 46, 3117 [1913].

⁴⁾ G. 39, I, 653 [1909]; B. 43, 1020 [1910]; vergl. auch G. 43, II, 504 [1913]; C. 1914, I, 476.

⁵⁾ R. A. L. [5] 22, II, 708 [1913]; C. 1914, I, 1088.

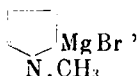
⁶⁾ R. Willstätter und L. Forsén, A. 396, 180 [1913].

⁷⁾ V. Grignard und Ch. Courtot, C. r. 152, 272 [1911]; C. 1911, I, 386.

bracht und beobachteten an der äußerst lebhaften Reaktion, bei der Äthan entweicht, zunächst einmal eine Umsetzung. Durch Einwirkung einer zweiten Komponente auf das entstandene Pyrrolmagnesiumsalz konnten dann in einer Reihe von Beispielen in α -Stellung substituierte Pyrrol-Abkömmlinge in guter Ausbeute erhalten werden, so daß wir diese Methode zur Darstellung solcher Derivate empfehlen können. So wurden bisher α -Acetyl-*N*-methyl-pyrrol, α -Propionyl-*N*-methyl-pyrrol, α -Benzoyl-*N*-methyl-pyrrol und α -*N*-Methyl-pyrrol-propan-2-ol dargestellt, während die Einwirkung von Chlorkohlensäureester ein Gemisch von monosubstituierten und disubstituierten *N*-Methyl-pyrrol-Derivaten ergab, die bisher nicht durch fraktionierte Destillation von einander getrennt werden konnten.

Eine Diagnose zur Unterscheidung des sekundären Pyrrols von dem tertiären Methyl-pyrrol mit Hilfe von Grignardschem Reagens ist also durchaus unzulässig und gibt zu falschen Schlüssen Anlaß.

In allen diesen Fällen muß das Kohlenstoff-Derivat des *N*-Methyl-pyrrol-magnesiumsalzes,



in Umsetzung getreten sein, denn wir konnten schon vor der Zugabe der zweiten Komponente eine äquimolekulare Menge Äthan auffangen. Da diese Erscheinung auch das Pyrrol zeigt, halten wir uns nach unseren experimentellen Befunden am methylierten Pyrrol für berechtigt anzunehmen, daß die Verhältnisse bei dem sekundären Amin genau so liegen. Für die Auffassung des Pyrrol-magnesiumsalzes als einer Kohlenstoff-Metallverbindung spricht auch der Vergleich mit einem wirklichen Iminsalz des Pyrrols, dem von A. v. Baeyer aufgefundenen Pyrrol-kalium. Während dieses beim Umsatz mit Halogenalkylen unter denselben gelinden Bedingungen wie im Falle des Magnesiumsalzes, also bei der Siedetemperatur des Äthers, fast ausschließlich *N*-Alkyl-Derivate liefert (vgl. das Experimentelle) und erst bei höherer Temperatur Gemische von *N*- und *C*-Abkömmlingen gibt, ist es bisher nie gelungen, Stickstoff-Derivate bei der Umsetzung des Magnesiumsalzes auch nur andeutungsweise zu erhalten. Während ferner sich das Pyrrol-kalium so äußerst charakteristisch gegen Chloroform verhält, indem es unter heftiger Reaktion in β -Chlor-pyridin übergeht, bleibt, wie wir fanden, Pyrrol-magnesiumbromid selbst nach mehrstündigem Sieden am Rückfluß Chloroform gegenüber indifferent. Ein weiteres Beispiel für die große Verschiedenheit beider Pyrrolsalze bietet ihr verschiedenartiges Verhalten Halogenen gegenüber, worüber weiter unten berichtet wird.

Bei der Umsetzung des Pyrrols mit Magnesiumbromalkyl handelt es sich also um eine reine Konkurrenz-Reaktion zwischen einer zu Kohlenstoffmetallbildung befähigten Substanz und einer Kohlenstoffmetallverbindung.

Der Vergleich des Pyrrol-kaliums und Pyrrol-magnesiumhalogenids hat den einen von uns vor kurzer Zeit veranlaßt¹⁾, auf das Magnesiumsalz des Pyrrols Allylbromid zur Einwirkung zu bringen, in der Erwartung, zu dem Kohlenstoff-Isomeren des von Ciamician dargestellten *N*-Allyl-pyrrols zu gelangen, das dieser Forscher durch Umsatz mit Pyrrol-kalium erreicht. Da diese Alkylierung mit guter Ausbeute zu erreichen war, haben wir jetzt untersucht, ob dieser Weg der Kohlenstoff-Alkylierung des Pyrrolkerns zu verallgemeinern ist, denn er bot bezüglich der gelinden Temperatur Vorteil vor der schönen Alkylierungsmethode H. Fischers und E. Bartholomäus²⁾, die bekanntlich mit Natriumalkoholaten im Einschlußrohr erst bei ca. 210° zu erzielen ist, und bei komplizierteren Pyrrolkomplexen sicherlich Schwierigkeiten bieten dürfte. Wir konnten feststellen, daß sich Bromäthyl glatt mit Pyrrol-magnesiumbromid beim längeren Sieden einer ätherischen Auflösung beider Komponenten umsetzt, und zwar unter Bildung von α -Äthyl- und α,α' -Diäthyl-pyrrol, die sich recht gut durch fraktionierte Destillation von einander trennen lassen und bequem in analysenreinem Zustand zu bekommen waren. Analog der Bildung des Diallyl-pyrrols hat hier das primär entstandene α -Äthyl-pyrrol z. T. in gleichem Sinne weiteren Anteil an der Reaktion genommen, wie dies damals auseinandergesetzt worden ist. Wir haben dann versucht, mit Jodmethyl zu methylieren und mußten die Beobachtung machen, daß die hierbei entstehenden Gemische sich nur mit Mühe und großem Aufwand an Pyrrolmengen hätten trennen lassen³⁾. Es entstehen nämlich sowohl α - wie auch β -substituierte Derivate, während letztere im Falle der Äthylierung nicht nachgewiesen werden konnten. Dagegen war eine Stickstoff-Alkylierung niemals eingetreten. Von besonderem Interesse mußte die Alkylierung von substituierten Pyrrolen sein. Während der eine von uns (F. W.) noch damit beschäftigt ist, an einer größeren Anzahl von Derivaten die

¹⁾ l. c.

²⁾ H. 77, 185 [1912]; 80, 6 [1912].

³⁾ Während unsere Versuche im Gange waren erhielten wir von einem Methylierungsversuch B. Oddos (C. 1914, I, 475) Kenntnis, dem es auch nicht gelungen war, das Basengemisch zu trennen, das die Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrrol-magnesiumbromid ergeben hatte. Weitere Alkylierungsversuche sind nicht angegeben. Wir hoffen, durch Verfolgung unserer Ziele die durch die Alkylierung des Pyrrols mit Allylhalogenid (B. 46, 3125 [1913]) gegeben waren, Hrn. Oddo nicht in seiner Arbeit zu stören.

Methode zu studieren, geben wir hier zunächst nur ein weiteres Beispiel wieder, das bezüglich seines anormalen Verlaufes Interesse beansprucht. Bei der Einwirkung von Bromäthyl auf eine ätherische Lösung von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumbromid erhielten wir nämlich nicht, wie a priori zu-erwarten war, Phyllopyrrol, sondern in guter Ausbeute ein basisches, einheitliches Öl, für das die Analyse die Bruttoformel $C_8H_{13}N$ forderte. Wir halten diesen Körper für ein Trimethyl-dihydropyridin, indem wir uns vorbehalten, durch einen Konstitutionsbeweis seine endgültige Formel aufzustellen, sowie diese unter so gelinden Bedingungen verlaufende Reaktion zu erklären. Jedenfalls handelt es sich hier um einen recht glatten Übergang aus der Pyrrolreihe in die des Pyridins.

In diesem Zusammenhang geben wir noch einige Versuche wieder, die sich mit der Darstellung von α -Monohalogen-pyrrolen befassen, und die diese für Synthesen so wünschenswerten Pyrrol-derivate uns in guter Ausbeute und in analysenreinem Zustande ergaben.

Bekanntlich wirken Halogene auf Pyrrol und seine Derivate so heftig ein, daß leicht Verharzung eintritt; unter allen Umständen werden aber selbst beim Arbeiten in verdünnten Lösungen sämtliche Methin-Wasserstoffatome ersetzt. So konnten Ciamician und Dennstedt¹⁾ durch Einwirkung von Jod in ätherischer Lösung auf Pyrrolkalium das interessante Tetrajod-pyrrol gewinnen, das auch schon direkt aus Jod und Pyrrol in indifferenten Lösungsmitteln entsteht²⁾. Ferner erhält man mehr oder weniger substituierte Chlor-pyrrole durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlor-maleinimid, sowie auf Imide anderer zweibasischer Säuren³⁾. Nach den schönen Arbeiten von G. Mazzara und A. Borgo entstehen Chlor-pyrrole durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyrrol in ätherischer Lösung bei 0°. Je nach dem zugemessenen Anteil des Chlorids entsteht Monochlor-, Dichlor-, Trichlor- oder Tetrachlor-pyrrol. Mazzara und Borgo waren aber nicht in der Lage, die weniger chlorierten Derivate (Monochlor-pyrrol⁴⁾, Dichlor-pyrrol⁵⁾, Trichlor-pyrrol⁶⁾) analysenrein zu erhalten. Sie konnten erst durch krystallisierte Bromderivate, z. B. das Tribrom-monochlor-pyrrol auf die Zusammensetzung des Chlor-pyrrols schließen. Eine genaue Kenntnis dieses α -Chlor-pyrrols, sowie

¹⁾ B. **15**, 2582 [1882]; Ciamician und Silber, B. **18**, 1766 [1885].

²⁾ B. **19**, Ref. 327 [1886]; **20**, Ref. 220 [1887].

³⁾ Anschütz und Schröter, A. **295**, 82 [1897].

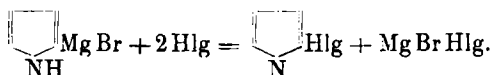
⁴⁾ G. **32**, II, 315 [1902].

⁵⁾ G. **32**, II, 317 [1902]; G. **35**, I, 478 [1904]

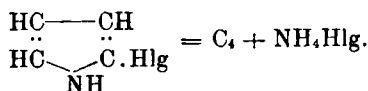
⁶⁾ G. **34**, I, 257, 415 [1904].

der andren entsprechenden Halogenderivate bietet aber nun weitergehendes Interesse.

Ganz andersartig als die Umsetzung von Pyrrol-kalium mit Halogen verläuft die Einwirkung von Halogen auf das Pyrrol-magnesiumbromid¹⁾. Während im ersten Falle ausschließlich ein tetrahalogeniertes Pyrrol entsteht, konnte die Bildung von α -Monohalogen-pyrrolen erzielt werden, wenn wir die Halogene in ätherischer Auflösung unter starker Abkühlung zu der ätherischen Lösung des Magnesiumbromsalzes des Pyrrols zutropfen ließen. Die Reaktion¹⁾ ist äußerst heftig und verläuft nach dem Vorangegangenen nach folgendem Schema:



Bei energischer Kühlung (-40 bis -50°) gelingt es, eine verhältnismäßig glatte Umsetzung, ohne Bildung harziger Bestandteile, zu erhalten. Die Isolierung erfolgte durch sofortiges Abtreiben des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf. Hierbei erhielten wir die Halogen-pyrrole als farblose, schwere Öle von süßlichem, stark an Chloroform erinnerndem Geruch. Während Chlor-pyrrol schon ein mit explosionsartiger Geschwindigkeit sich zersetzender Körper ist, ist dies bei dem Brom- und Jodderivat in noch erhöhterem Maße der Fall. Schon während der Wasserdampf-Destillation des Brom- und Jodderivates erfolgte mitunter die Zersetzung und machte die Reindarstellung dieser beiden Körper mühsam. Eine Probe reinsten Brompyrrols, in ein geschlossenes Röhrchen gebracht, wurde in einem Präparatenkasten aufgehoben. Als wir es nach einigen Tagen verarbeiten wollten, konnten wir nur konstatieren, daß es unter wahrhaft verheerenden Wirkungen explodiert war, wobei dicke, benachbart liegende Glasröhrchen völlig zertrümmert waren. Diese eigentümliche Eigenschaft der Monohalogen-pyrrole scheint auf folgender, glatt verlaufender Umsetzung zu beruhen:



Bringt man nämlich α -Monohalogen-pyrrol in ein Reagensrohr und in die Nähe einer Bunsen-Flamme, so erfolgt unter starker Verpuffung, die im Falle des Jodpyrrols am heftigsten ist, Zersetzung in kohlige Masse, Halogenwasserstoffsäure bezw. Joddampf und in viel

¹⁾ Vergl. auch F. Bodroux, C. r. 135, 1350 [1802]; Bodroux hat bekanntlich durch Einwirkung von Jod auf Alkylmagnesiumchlorid bezw. -bromid die entsprechenden Jodalkyle dargestellt.

Halogenammonium, welches im Falle von Chlor- und Brom-pyrrol bequem aus dem kohligen Rückstand heraus sublimiert werden kann. Wir studieren die Umsetzung des Halogen-pyrrols, besonders die ihrer nach der Einwirkung von Pyrrol-magnesiumsalzen und Halogen direkt erhaltenen ätherischen Lösungen weiterhin.

Neue Darstellungsweise von *N*-Methyl-pyrrol.

Dieses von C. A. Bell¹⁾ entdeckte Pyrrolderivat haben Ciamician und Dennstedt²⁾ für präparative Zwecke in der Weise dargestellt, daß sie ungefähr äquimolekulare Mengen von Pyrrolkalium und Jodmethyl in Bombenröhren zur Einwirkung brachten. Sie erhielten so aus 100 g Pyrrolkalium 17 g reines Methyl-pyrrol. Da nach diesem Darstellungsverfahren eine gute Durchmischung beider Komponenten nicht zu erzielen ist, haben wir zur Verbesserung der Ausbeute in folgender Weise gearbeitet: 100 g Pyrrolkalium wurden mit absolut trockenem Äther überschichtet und darauf nach der Zugabe einer äquimolekularen Jodmethyl-Menge, d. i. 137 g, 5 Stunden am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Zerlegen mit Wasser, Abtreiben mit Wasserdampf, Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und sehr vorsichtigem Abtreiben des Äthers, wozu wegen der großen Flüchtigkeit der Methylbase ein Hempel-Aufsatz unbedingt notwendig ist, wurde der Rückstand aus einem Ölbad fraktioniert destilliert. Durch wiederholtes Destillieren erhielten wir 40–45 g eines Präparates vom Sdp. 114–117° (Ölbad 157–170°) bei 749 mm (Faden bis 30° i. D.), das sich als reines *N*-Methyl-pyrrol erwies.

N-Methyl- α -acetyl-pyrrol.

Eine *N*-Methyl-pyrrol- α -magnesiumbromid-Lösung wurde in der Weise bereitet, daß wir zu einem Grignard-Reaktiv aus 4.4 g Magnesium und 23 g Bromäthyl 15 g Pyrrolderivat unter Turbinieren zutropfen ließen. Die Reaktion verlief unter starker Äthan-Entwicklung. Dann wurden in der üblichen Weise 14.5 g Acetylchlorid zugegeben. Nach Beendigung dieser mit großer Heftigkeit (Eiskühlung) verlaufenen Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch noch einige Zeit sich selbst überlassen. Die durch Zerlegung mit Eiswasser erhaltene rote, neutrale, wäßrige Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, ausgesalzen und wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde noch zweimal mit je 40 ccm verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und nach dem neutralen Waschen über Pottasche ge-

¹⁾ B. 10, 1866 [1877].

²⁾ B. 17, 2951 [1884].

trocknet. Auch empfiehlt es sich bei der Darstellung größerer Mengen, das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf abzutreiben. Der Äther-Rückstand wurde fraktioniert destilliert und ergab sofort als schönes, farbloses Öl das analysenreine *N*-Methyl- α -acetyl-pyrrol vom Sdp. 75—76° (Ölbad 90—95°) bei 15 mm Druck (F. g. i. D.) in einer Ausbeute von 6—7 g.

0.0854 g Subst.: 0.2126 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.0559 g Subst.: 5.6 ccm N (16°, 746 mm).

C₇H₉NO (123.082). Ber. C 68.24, H 7.37, N 11.38.

Gef. » 67.90, » 7.57, » 11.49.

Das *N*-Methyl- α -acetyl-pyrrol wurde von Ciamician und Dennstedt¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid aus *N*-Methylpyrrol dargestellt. Die Eigenschaften unseres Präparates stimmten mit den von diesen Forschern angegebenen überein; es sei nur noch der angenehme, aromatische Geruch des Derivats, besonders in wäßriger Lösung, hervorgehoben.

N-Methyl- α -propionyl-pyrrol.

Dieses Derivat wurde in ähnlicher Weise wie oben beschrieben gewonnen. Aus 5.2 g Magnesium, 26 g Bromäthyl, 17.7 g *N*-Methylpyrrol und 20.3 g Propionylchlorid erhielten wir 7 g eines schönen, farblosen Öles, das bei 90—91° (Ölbad 100—107°) und 12 mm Druck (F. g. i. D.) siedete und sich durch die Analyse als *N*-Methyl-propionylpyrrol erwies.

0.1146 g Subst.: 0.2935 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — 0.1377 g Subst.: 12.2 ccm N (16°, 742 mm).

C₈H₁₁NO (137.098). Ber. C 70.02, H 8.09, N 10.22.

Gef. » 69.85, » 8.21, » 10.10.

Dieses Pyrrolderivat zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie sein niederes Homologe. Es besitzt einen höchst angenehmen, eigenartigen Geruch.

N-Methyl- α -benzoyl-pyrrol.

Aus 6.2 g Magnesium, 31 g Bromäthyl, 21 g *N*-Methylpyrrol und 36.3 g Benzoylchlorid wurden ca. 8 g reines Methyl-benzoyl-pyrrol erhalten. Das Derivat siedet bei 159—160° (Ölbad ca. 200°) und 20 mm Druck (F. g. i. D.).

0.1427 g Subst.: 0.4042 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1372 g Subst.: 0.3933 g CO₂.

C₁₂H₁₁NO (185.10). Ber. C 77.83, H 5.94.

Gef. » 77.25, 78.18, » 6.19.

¹⁾ B. 17, 2952 [1884].

Das Methyl-benzoyl-pyrrol ist ein farbloses, dickflüssiges Öl von angenehmem aromatischem Geruch, das bisher noch nicht zum Erstarren zu bringen war. An der Luft verfärbt es sich nur langsam. In kaltem Wasser ist es kaum löslich; in heißem löst es sich etwas auf, während es von den organischen Lösungsmitteln spielend aufgenommen wird. Mit Wasserdampf ist es flüchtig, wenn es sich auch nicht so leicht wie die beiden andren Pyrrolketone aus seinen wäßrigen Lösungen übertreiben läßt. Im übrigen zeigt es charakteristische Pyrrol-Eigenschaften.

Einwirkungen von Chlorkohlensäure-ester auf *N*-Methyl-pyrrol- α -magnesiumbromid.

Zu einem Grignard-Reaktiv aus 8 g Magnesium, 42 g Bromäthyl wurden 27 g *N*-Methyl-pyrrol gegeben und das Magnesiumsalz mit 36.1 g Chlorkohlensäure-äthylester versetzt. Hierbei war die Reaktion im Anfang sehr heftig, ließ jedoch gegen Zugabe der letzten Anteile des Esters bis zum Aufhören jeglicher Wärmetönung nach. Wir haben daher das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden am Rückfluß in gelindem Sieden erhalten. Nach der erstmaligen Destillation im Hochvakuum bekamen wir eine Fraktion von 12–13 g, die bei 120–140° (Ölbad 160–190°) und 1 mm Druck siedete. Nach mehrmaligem Destillieren ergab sich eine Fraktion, die bei 135–138° (Ölbad 170–200°) und 17 mm siedete. Trotz wiederholten Fraktionierens ergab dieser Anteil nur Analysenzahlen, die zwischen *N*-Methyl-pyrrol- α -carbonsäureäthylester und *N*-Methyl-pyrrol- α,α' -dicarbonsäureäthylester lagen.

0.1483 g Sbst.: 0.3217 g CO₂, 0.0893 g H₂O. — 5.22 mg Sbst.: 0.376 ccm N (16°, 741 mm).

C₈H₁₁NO₂ (153.10). Ber. C 62.70, H 7.24, N 9.15.

C₁₁H₁₅NO₄ (225.13). » » 58.63, » 5.34, » 6.22.

Gef. » 59.16, » 6.74, » 8.29.

α -Äthyl-pyrrol, α,α' -Diäthyl-pyrrol.

Eine ätherische Lösung von Pyrrol-magnesiumbromid, bereitet aus 8 g Magnesium, 42 g Bromäthyl und 22 g Pyrrol wurde mit einem Äquivalent Bromäthyl 7½ Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Zerlegen mit Eiswasser der Dampfdestillation unterworfen, und der in der üblichen Weise erhaltene Äther-Rückstand fraktioniert. Hierbei ergaben sich zwei einheitliche Fraktionen.

Erste Fraktion (Ausbeute 4–5 g):

Sdp. 59–60° (Ölbad 75–80°) bei 15 mm Druck.

0.1391 g Sbst.: 0.3851 g CO₂, 0.1200 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 15.25 ccm N (15°, 768 mm).

C₆H₉N (95.04). Ber. C 75.75, H 9.54, N 14.73.

Gef. » 75.50, » 9.65, » 14.51.

Zweite Fraktion (Ausbeute 10 g):

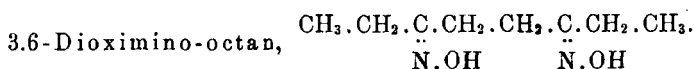
Sdp. 82—85° (Ölbäd 115—120°) bei 16 mm Druck.

0.1344 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.1287 g H₂O. — 0.1407 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 764 mm).

C₆H₁₁N (123.114). Ber. C 77.98, H 10.65, N 11.38.

Gef. » 77.64, » 10.72, » 11.43.

Äthyl-pyrrole sind zuerst von Ciamician und Zanetti¹⁾ durch Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrol-kalium bei höherer Temperatur erhalten worden. Sie bekamen eine Fraktion, die von 160—170° übergang und deren Zusammensetzung sich als die eines C-Äthyl-pyrrols erwies. Fernerhin konnte M. Dennstedt²⁾ aus dem Pyrrolgemisch, das er durch Einwirkung von Alkohol auf Pyrrol erhielt, eine Fraktion von 163—165° bei gewöhnlichem Druck siedend gewinnen, die auch die Zusammensetzung und Konstitution eines C-Äthyl-pyrrols hatte. Wir vermuten, daß unser α-Äthyl-pyrrol mit jenen Präparaten identisch ist. Ob aber unser α,α'-Diäthyl-pyrrol mit dem von Dennstedt³⁾ erhaltenen C-Diäthyl-pyrrol identisch ist, können wir nicht sagen. Um zu untersuchen, ob unser Diäthyl-pyrrol ein α,α'-Derivat ist, haben wir es mit Hydroxylamin nach der interessanten Reaktion von Ciamician und Zanetti⁴⁾ aufgespalten und konnten in quantitativer Ausbeute 3,6-Dioximino-octan erhalten, ganz analog wie die Aufspaltung des α,α'-Dimethyl-pyrrols zu Acetonyl-acetonin erfolgt. Wir nehmen daher an, daß unserem Pyrrolderivat die gleiche Konstitution wie dem bekannten α,α'-Dimethyl-pyrrol zukommt.



2 g Diäthyl-pyrrol wurden in 20 g 95-prozentigem Alkohol mit 1.6 g Pottasche und 2.2 g salzsaurem Hydroxylamin 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Es wurde dann in der von Ciamician und Zanetti⁵⁾ angegebenen Weise das Dioxim isoliert und so in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Es läßt sich aus Benzol umkrystallisieren und scheidet sich daraus in Krystallen von wenig deutlicher Form ab. Schmp. 169° (korr.). In seinen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen usw. ähnelt es sehr dem Dioxim des Acetonyl-acetons.

¹⁾ B. 22, 660 [1889]. ²⁾ B. 23, 2563 [1890].

³⁾ B. 23, 2563 [1890]. ⁴⁾ B. 22, 3176 [1889]. ⁵⁾ B. 22, 3176 [1889].

0.1149 g Sbst.: 16.1 ccm N (20°, 761 mm).

$C_8H_{16}N_2O_2$ (172.168). Ber. N 16.28. Gef. N 16.32.

Wir haben ferner die Einwirkung von Natriumäthylat auf *N*-Methyl-pyrrol untersucht, analog der Alkylierungsmethode von H. Fischer und Bartholomäus¹⁾ und konnten merkwürdigerweise α, α' -Diäthyl-pyrrol erhalten.

10 g *N*-Methyl-pyrrol wurden mit einer Auflösung von 5 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol 7 Stunden im Einschlußrohr auf 210° erhitzt und durch Wasserdampf-Destillation in der üblichen Weise das Pyrrolderivat isoliert. Dieses siedete bei 83–85° und 17–18 mm Druck.

0.1611 g Sbst.: 0.4587 g CO_2 , 0.1555 g H_2O . — 0.1340 g Sbst.: 12.7 ccm C (19°, 762 mm).

$C_8H_{13}N$ (123.114). Ber. C 77.98, H 10.65, N 11.38.

Gef. » 77.65, » 10.80, » 10.96.

Im Gegensatz zu der oben auseinandergesetzten Reaktion von Halogenalkylen auf Pyrrol-magnesiumsalze ist also der Stickstoff im Falle der Fischer-Bartholomäusschen Reaktion notwendigerweise an der Umsetzung beteiligt, wie dies schon Fischer und Bartholomäus gelegentlich vermutet haben. Wir konnten aus dem auf diese Weise erhaltenen Diäthyl-pyrrol gleichfalls das eben beschriebene Dioxim bekommen, das durch einen Mischschmelzpunkt mit obigem Präparat einwandfrei identifiziert werden konnte.

Einwirkung von Bromäthyl auf 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumbromid.

Das 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-4-magnesiumbromid wurde durch Einwirkung von 10 g Trimethyl-pyrrol, das mit der dreifachen Menge absoluten Äthers verdünnt war, auf die ätherische Grignard-Lösung, bereitet aus 2.2 g Magnesium und 13 g Bromäthyl, erhalten. Die Reaktion fand unter sehr lebhafter Gasentbindung statt. Nach der Zugabe einer äquimolekularen Menge Bromäthyls, d. i. 10 g, wobei auffallenderweise eine lebhaft Gasentwicklung stattfand, wurde das Reaktionsgemisch 5–6 Stunden lang im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Zerlegen mit Eis und der Destillation mit Wasserdampf erhielten wir in üblicher Weise eine ätherische Lösung, die ein Gemisch von nur wenig Pyrrolderivaten und in der Hauptsache basischen Reaktionsprodukten enthielt. Erstere wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit einer wäßrigen Lösung von Diazobenzolsulfosäure gekuppelt und dann das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf alkalisch ab-

¹⁾ H. 77, 185; 80, 6 [1912].

geblasen. Hierbei gingen nur die basischen Anteile über, die in üblicher Weise in Äther gesammelt und zunächst im Vakuum fraktioniert destilliert wurden. Wir erhielten zwei Fraktionen, von denen wir die höhersiedende noch einige Male bei gewöhnlichem Druck destillierten, bis ein einheitliches, von 184—185° und 737 mm übergehendes Öl erhalten wurde, und das Analysenresultate für $C_8H_{13}N$ gab.

0.1050 g Sbst.: 0.3003 g CO_2 , 0.1056 g H_2O . — 0.0672 g Sbst.: 6.6 ccm N (15°, 744 mm).

$C_8H_{13}N$ (123.114). Ber. C 77.99, H 10.64, N 11.38.

Gef. » 78.00, » 11.25, » 11.27.

Das Öl war nach der Destillation wasserklar und färbte sich nach längerem Stehen am Licht und an der Luft gelb. Es zeigte ausgesprochen basischen Charakter, wie die alkalische Reaktion auf Lackmus, die Bildung eines Pikrates, sowie seine Reaktionsfähigkeit gegen Quecksilberchlorid beweist. Einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan färbt es nicht im geringsten an. Gibt man die Substanz zu einer kalt gesättigten Auflösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Pikrat in gelben, derben, spießigen Nadeln ab, die meistens in sternförmigen Gebilden gruppiert waren. Das Pikrat beginnt bei 130° zu sintern und schmilzt scharf bei 138°. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

α -Chlor-pyrrol.

In eine ätherische Pyrrol-magnesiumbromid-Lösung, die aus 8 g Magnesium, 42 g Bromäthyl und 22 g Pyrrol mit insgesamt 250 ccm Äther bereitet und durch Äther-Kohlensäure-Mischung auf —50° gekühlt war, wurde unter starkem Turbinieren in dünnem Strahl eine Auflösung von 24 g Chlor in 250 ccm gekühltem, absoluten Äther gegeben, wobei durch die außerordentliche Heftigkeit der Reaktion das Thermometer im Laufe der Zugabe der Chlorklösung auf —20° stieg. Das Reaktionsprodukt war eine grüngefärbte, trübe Lösung, in der sich nur wenige feste Anteile abgeschieden hatten. Nach dem Zerlegen mit Eiswasser wurde sofort mit Wasserdampf übergetrieben, wobei mit den Wasserdämpfen ein helles, schweres Öl überging, das sich am Boden ansammelte und bequem im Scheidetrichter abgetrennt werden konnte. Dieses erwies sich nach dem vorsichtigen Trocknen über Chlorcalcium sofort als analysenrein, wobei man die überaus große Unbeständigkeit des Körpers zu berücksichtigen hat, weil er sich bei längerer Berührung mit Chlorcalcium zersetzt.

0.2446 g Sbst.: 0.3454 g $AgCl$ (nach Carius, 6½ Stunden bis 120° erhitzt). — 0.2508 g Sbst.: 0.3526 g $AgCl$.

C_4H_4NCl (101.52). Ber. 34.93. Gef. 34.93, 34.78.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, während er sich in allen organischen Lösungsmitteln spielend löst. Doch sind diese Lösungen meistens nicht lange haltbar und verfärben sich schnell, mit Ausnahme der Lösung in Ligroin und Petroläther, die wir auch dazu benutzten, um größere Mengen des Pyrrolderivates aufzubewahren. Die reine Substanz dagegen ist als solche nicht haltbar, und zersetzt sich meist unter starkem Verpuffen im Laufe von wenigen Stunden. Das Öl gibt kein Pikrat. Über weitere Umsetzungen, sowie die Darstellung von α -Brom- und α -Jod-pyrrol, die wir analog dem Chlorpyrrol erhalten haben, wird bald berichtet.

209. W. Dieckmann: Zur Kenntnis der Homophthalsäure.

[Mitteil. aus d. Chem. Institut. der Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. April 1914.)

Die Methylengruppe des Homophthalsäureesters erweist sich, wie früher gezeigt wurde¹⁾, weniger reaktiv als die des analog konstituierten Glutaconsäureesters, und daraus folgt, daß die Benzolbindung weniger reaktivierend wirkt oder die reaktivierende Wirkung der Carbonylgruppe weniger zu übertragen vermag als die Äthylen-doppelbindung. Diese geringere Reaktivität zeigte sich darin, daß der Homophthalsäureester im Gegensatz zum Glutaconsäureester durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkyl in alkoholischer Lösung nicht alkylierbar ist und mit Diazobenzol nicht kuppelt.

Ein Vergleich des Homophthalsäureesters mit dem Phenylessigester läßt jedoch deutlich hervortreten, daß die orthoständige Carboxylgruppe dennoch die Reaktivität der Methylengruppe in nachweisbarem Grade erhöht. Im Gegensatz zum Phenylessigester vermag der Homophthalester isolierbare, wenn auch sehr leicht hydrolysierbare und alkoholysierbare Salze zu bilden.

Während diese Salzbildung in alkoholischer Lösung nur an der intensiven Gelbfärbung erkennbar ist, die auf Zusatz von Natriumalkoholat zu der alkoholischen Lösung des Homophthalsäureesters eintritt, gelingt es unter geeigneten Bedingungen — am besten durch Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung — das Kaliumsalz des Homophthalsäureesters zu isolieren. Durch Einwirkung von Benzylbromid wird dieses Kaliumsalz glatt in Benzyl-homophthalsäureester (I) übergeführt, und damit ist der Nachweis erbracht,

¹⁾ Dieckmann und Meiser, B. 41, 3253 [1908].