

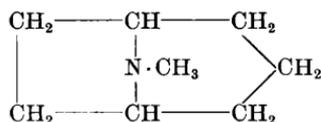
Synthese des Hygrins.

Von

K. Hess, Freiburg i. Br.

Solanaceen und Erythroxolanaceen enthalten nach seitherigen Untersuchungen eine Reihe von Alkaloiden, die bezüglich ihrer chemischen Konstitution nahe verwandt sind.

Dank hervorragender analytischer und synthetischer Arbeiten sind sie heute als Vertreter eines Typus erkannt, dem ein einfacher siebengliedriger Ring zugrunde liegt. Während die Alkaloide des Mohnsamens, der Chinarinde, der Berberitzenwurzel u. a. m. meist Vertreter komplizierter und kompliziertester Ringsysteme sind, handelt es sich bei jenen um eine recht einfache Form. Durch Forschungen C. LIEBERMANN's, G. MERLING's und hauptsächlich R. WILLSTÄTTER's ist dieser als der Suberaning erkannt worden, der sowohl durch analytische Umwandlungen herausgeschält wurde als auch andererseits in Gestalt des Suberons als Ausgangsmaterial dienend eine glänzende Synthese möglich machte. In eigentümlicher Form erscheint der Stickstoff in diesem Siebenring gebunden, indem er durch Brückenbindung ein bicyklisches System schafft, das Pyrrolidin wie Piperidinring enthält.



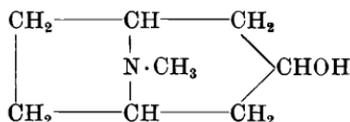
Tropanring.

Pyridin und Piperidinring waren lange Zeit ausschließlich die einzigen Grundformen, die sich der analytischen Kunst der Alka-

loidchemiker offenbart hatten. Erst die restlose Erforschung dieser Pflanzenbasen lehrte, daß die Natur nicht den Sechsring allein bevorzugte, wie man vorher angenommen hatte, ein Vorurteil, das gerade der Erkenntnis dieser Pflanzenstoffe höchst hinderlich war.

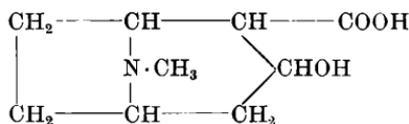
Ist verhältnismäßig spät seit dem Auffund des Chinins und seiner Schwesteralkaloide, durch W. KÖNIG's die Bindung des Stickstoffs im Chinuclidinring erkannt worden, indem er auch hier durch eine charakteristische Mittelstellung an zwei Piperidinringen Anteil nimmt, so steht eine bewiesene Formulierung der Stickstoffbindung im Morphin noch aus. Es kann daher nicht wundernehmen, wenn die merkwürdige Stickstofforientierung im Tropin die Chemiker lange irreführte, bis RICHARD WILLSTÄTTER zu Anbeginn des Jahrhunderts, zum Teil auf experimentelle Befunde MERLING's und LIEBERMANN's fußend, das bizyklische System erkannte.

Die wichtigsten Vertreter dieser Alkaloidklasse lassen sich in zwei Gruppen gliedern: die Tropine und Ecgonine oder Kokaine. Das den ersteren zugrundeliegende Hydramin ist das Tropin von der Formel

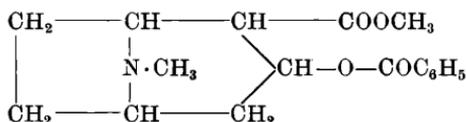


Derivate dieses Alkohols sind als die wichtigsten Vertreter oben genannter Alkaloidgruppe das Atropin und Belladonin aus *Atropa belladonna*, *Datura stramonium*, *Scopolia japonica*, das Hyoscyamin aus dem Bilsenkraut u. a. m.

Charakteristisch für das Grundskelett der zweiten Gruppe ist ein zur Hydroxylgruppe α -ständiges Carboxyl, d. i. das Ecgonin von der Formel



Während durch Eintritt des Benzoylrestes in das Methylecgonin das Kokain entsteht



handelt es sich in der ersten Gruppe meist um kompliziertere Säureradikale. So ist z. B. der α -Phenylhydracrylsäureester des Tropins das Atropin. Durch die Anwesenheit optisch aktiver Kohlenstoffe sowie durch die im Tropinring mögliche cis-trans-Isomerie werden die Verhältnisse auch in dieser Alkaloidklasse recht verwickelt, und man ist in dieser Beziehung noch weit von einer definitiven Aufklärung aller zum Teil in der Natur vorkommenden Isomeren entfernt.

Die Kokaine werden meist in den Kokapflanzen, besonders den südamerikanischer Sorten von charakteristischen Nebenalkaloiden begleitet. Ob diese Erscheinung auch für die Tropine zutrifft, ist bis heute noch nicht näher untersucht worden. Diese Nebenalkaloide des Kokains, die sog. Hygrine sind von LOSSEN im Jahre 1862 in bolivianischer Koka und zwar in Truxillo- und Kuskoblättern entdeckt aber nicht näher untersucht worden. Es gelang dann C. LIEBERMANN im Jahre 1899 zwei Basen zu isolieren, und hinreichend zu charakterisieren, von denen er die niedriger siedende Hygrin, die höher siedende Kuskhygrin nannte, während vermutlich noch eine dritte Base das sog. β -Hygrin ununtersucht geblieben ist.

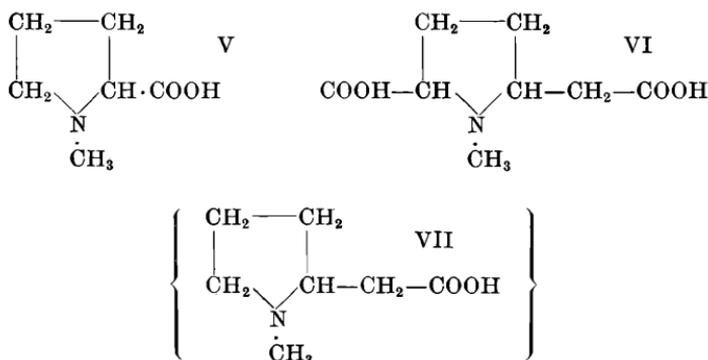
Sind im wesentlichen die Hauptalkaloide der Kokapflanze heute eine wohldefinierte Körperklasse geworden, so erfreuten sich die Hygrine trotz ihrer verhältnismäßig einfachen Zusammensetzung noch nicht der gleichen erfolgreichen Arbeit, die restlos die Frage nach ihrer Konstitution beantworten konnte. Von ihnen ist das bisher am besten untersuchte das Hygrin selber, mit dessen Synthese sich diese Arbeit auf Grund der bisher bekannten analytischen Daten befaßt.

Nach LIEBERMANN'S Befunden kommt dem Hygrin ($C_8H_{15}NO$) ein Stickstoffring, dem Kuskhygrin ($C_{13}H_{24}N_2O$) zwei Stickstoffringe zu. Durch den oxydativen Abbau beider Alkaloide zu dem in α -Stellung karboxylierten N-Methylpyrrolidin (Hygrinsäure¹⁾) war

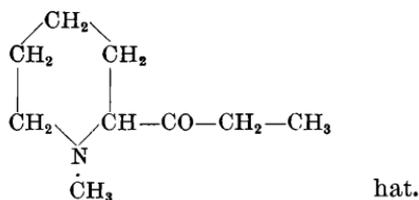
1) Bekanntlich hat WILLSTÄTTER (B. 33, 1165 (1900); A. 326. 123 (1903)) die Hygrinsäure auf synthetischem Wege gewonnen. Hierdurch ist die Konstitution dieser Säure sichergestellt worden, wenn auch die natürliche (Schmp. 164) und synthetische (Schmp. 169–170°) Säure im Schmelzpunkt die Differenz von 5–6 ergaben. Da WILLSTÄTTER nur razemisches Material in Händen hatte, ist diese Abweichung leicht zu erklären. Immerhin steht die restlose Identifizierung, z. B. durch Razemisierung der natürlichen Hygrinsäure, noch aus.

Folgerung zuliebe, daß den Nebenalkaloiden bezüglich der Sauerstoffstellung dieselbe Orientierung zukäme wie in den Hauptalkaloiden.

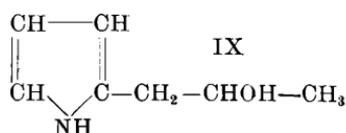
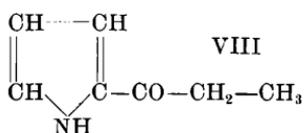
Wenn auch diese WILLSTÄTTER'sche Interpretation sehr verlockend ist, so kann doch das Konstitutionsbild I, bzw. III von vornherein nicht von der Hand gewiesen werden, denn die unter gleichen Bedingungen ausgeführte Oxydation des Hygrins, Kuskhygrins und Tropins bzw. Tropinons ergibt keine gleichwertigen Resultate. Aus Hygrin wäre bei analog verlaufender Oxydation nicht Hygrinsäure (V) zu erwarten, sondern das der Tropinsäure (VI) entsprechende Essigsäurederivat der Formel (VII), wenn die Annahme der Formel I, bzw. III, zu Recht bestehen soll.



Sind die Hygrine 1,2 Amino Alkohole, so stehen sie in keinem Zusammenhang mit den Tropa- und Kokaalkaloiden. Sie stellen vielmehr niedrigere Ringhomologe eines anderen Alkaloidtypus dar, dessen Vertreter, das Conhydrin, die Formel



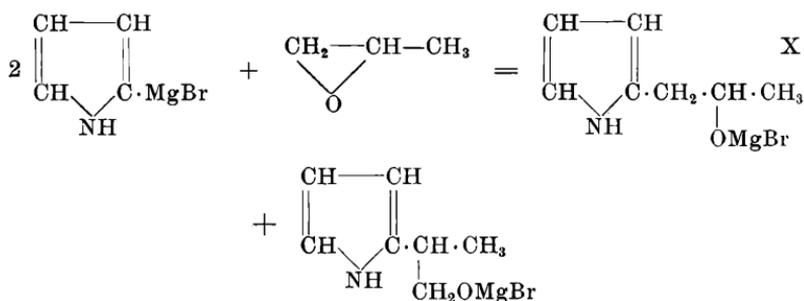
Um die endgültige Klarlegung dieser Fragestellung mit Gewißheit zu erreichen, wurde die Synthese beider diskutierten Formen des Hygrins in Angriff genommen. Hierfür ergab sich folgender Weg. Die beiden fraglichen Seitenketten wurden zunächst dem Pyrrolkern eingefügt und dann die so präformierten Grundskelette (VIII, IX) der fraglichen Formen:



durch Anlagerung von Wasserstoff und Methylierung in die genannten Pyrrolidin-Derivate übergeführt. Wenn auch dieser Weg von vornherein wegen der bekannten Schwierigkeit, den Pyrrolkern zu hydrieren, nicht einfach erschien, so war der Gedanke reizvoll, über den Pyrrolkern zu den natürlichen Alkaloiden zu gelangen. Damit soll nicht gesagt werden, daß die Pflanze ähnlich arbeitet. Bei den ihr zur Verfügung stehenden Mitteln kann sie ungeahnte synthetische Bahnen gehen.

Doch könnte die Auffindung eines Methylpyrrolins in den Tabakpflanzen durch PICTET auch hier die Vermutung rechtfertigen, daß der den Pflanzen in so reichlicher Menge zur Verfügung stehende Pyrrolkern bei der Bildung Pyrrolidinringe enthaltender Alkaloide bedeutungsvoll ist.

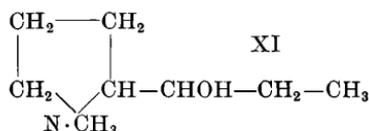
Die Einführung des Propionylrestes konnte bequem nach B. ODDO's Methode, Umsetzung des Pyrrol-Magnesiumbromids mit Propionylchlorid, erreicht werden. Für die Bildung des anderen fraglichen Derivates lieferte nach vielen vergeblichen Versuchen das Propylenoxyd ein vorzügliches Material, an das der Pyrrolkern als sein Magnesiumbromderivat angelagert werden konnte. Es entstand hierbei neben einer geringen Menge eines höher siedenden Rückstandes, wahrscheinlich das isomere Derivat, das gewünschte 1- α -Pyrrol-propan-2-ol dessen Konstitution (X) durch Abbau zum entsprechenden Propylderivat bewiesen werden konnte:



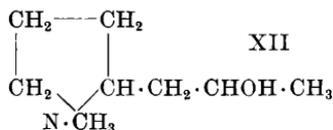
Die für die Reduktion des α -Propionyl-pyrrols (1-Pyrrol-propan-1-on) notwendigen Studien wurden am leicht zugänglichen Acetylpyrrol vorgenommen. M. DENNSTEDT und J. ZIMMERMANN haben

α -Acetylpyrrol schon mit Natriumamalgam in wässriger Lösung zu reduzieren versucht. Hierbei entsteht als ein von ihnen wohldefinierter Körper Methyl-pyrrol-pinakon. Außerdem erhalten sie als nicht unbeträchtliche Menge ein Öl, das sie als den zum Acetylpyrrol gehörigen Alkohol ansprechen. Über die Entstehung von basischen Produkten ist in dieser Arbeit nichts erwähnt.

Es wurde gefunden, daß sich α -Acetylpyrrol und α -Propionylpyrrol in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium bis zu den entsprechenden Hydraminen der Pyrrolidinreihe reduzieren lassen. Durch Methylierung wurde das 1- α -N-Methylpyrrolidyl-propan-1-ol (XI) erhalten, das den zu Formel I zugehörigen Alkohol darstellt.



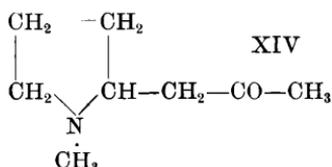
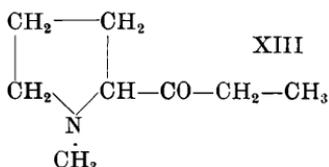
Die Reduktion des zweiten Pyrrol-Derivates (IX) gelang durch Anlagerung von Wasserstoff mit Hilfe von Platinmohr und Eisessig, die verwirklicht werden konnte, nachdem die Notwendigkeit jeglichen Ausschlusses von Luft erkannt war. Genau wie Platinmohr katalytisch die Anlagerungen von Wasserstoff beschleunigt, beschleunigt es die Oxydation der Pyrrol-derivate bei Gegenwart von Sauerstoff. Hierbei entstehen Pyrrolfarbstoffe, die sich auf das Platinmohr niederschlagen und durch diese Vergiftung jeden Versuch zur katalytischen Hydrierung dieser Pyrrolabkömmlinge vereiteln, ein Grund, der beim vergeblichen Versuch zur Reduzierung des Pyrrolkernes chalkonartig gebauter Pyrrol-derivate eine Rolle spielen mag. Auf diese Weise erhielt ich das entsprechende 1- α -Pyrrolidyl-propan-2-ol. Dieses ließ sich durch Methylierung in die zu Formel II gehörende Form überführen, die in ihrer Konstitution dem Tropin ähnlich ist.



Die Methylierung der eben erwähnten sekundären Amino-Alkohole mit Jodmethyl und Alkali ergab wegen der erheblichen Bildung der quaternären Ammoniumbasen recht schlechte Ausbeuten. Es wurde daher die Methylierung mit Formaldehyd ausgeführt, die ein überraschendes Resultat brachte.

Die Methode, mittels Formaldehyd das Stickstoffatom in einer organischen Verbindung zu methylieren, ist wohl zuerst durch ein Patent W. ESCHWEILERS¹⁾ aus dem Jahre 1893 bekannt geworden, wonach man leicht durch Einwirkung von Formaldehyd auf Diamine am Stickstoff methylierte Diamine erhalten kann. W. ESCHWEILER und A. KOEPPEN haben dann diese Methode 1905 in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft publiziert und weitere Beispiele angegeben, von denen aber nur die Methylierung des Salmiaks zu Trimethylamin ausführlicher beschrieben ist, während sich die Autoren damit begnügen zu erwähnen, daß Äthylamin, Benzylamin, Äthylendiamin, Piperazin und Piperidin in ähnlicher Weise methylierbar sind. In diesen Fällen geht die Reaktion so vor sich, daß auf Kosten des eingetretenen Methyls Formaldehyd zu Ameisensäure bzw. zu Kohlensäure oxydiert wird.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf die wässerigen, salzsauren Lösungen der vorstehend erwähnten Hydraminbasen (1- α -Pyrrolidyl-propan-1-ol und 1- α -Pyrrolidyl-propan-2-ol) quantitativ die entsprechenden tertiären Aminoketone (XIII, XIV) entstehen.



In diesem Falle hat also die sekundäre Karbinolgruppe die reduzierende Funktion übernommen, die in den vorerwähnten Reaktionen

1) D.R.P. 80520 (1893); vgl. auch: BROCHET et CAMBIER, C. r. 120, 559 (1895); Bl. (3) 13, 411, 533 (1893); TRILLAT, Bl. (3) 15, 321 (1896); D.R.P. 102158 (1897); D.R.P. 105345 (1897) der Firma O. F. Böhrlinger & Söhne in Waldhof; F. SACHS, Bl. 31, 3230 (1898). Bl. 38, 880 (1905). Bl. 38, 882 (1905). Obgleich diese Beobachtung prinzipiell mit der von RUD. LEUCKART (Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1883, 226; Bl. 18, 2341 (1885); 19, 2128 (1886); 20, 104 (1887); 22, 1409 (1851) (1889) schon 10 Jahre früher aufgefundenen Reaktion zusammenfällt, wonach man bekanntlich durch Erhitzen von Ketonen und Aldehyden mit Ammoniumformiat zu primären, sekundären und tertiären Aminbasen gelangen kann, hat Eschweiler diesen Autor nicht erwähnt. An anderer Stelle werde ich ausführlich auf diese Beziehung zurückkommen und hier nur darauf hinweisen, daß bei der LEUCKART'schen Reaktion die Ameisensäure zugunsten des in das Stickstoffatom eintretenden Radikals zu Kohlensäure oxydiert wird.

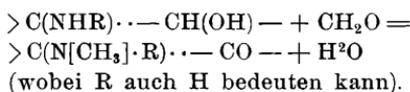
dem Formaldehyd bzw. der Ameisensäure zukam, indem sie sich selbst zur Ketogruppe oxydierte.

Im Mittelpunkt der LEUCKART'schen Reaktion sowie der Beobachtung ESCHWEILER's steht die Bildung der Aminbasen — hat doch WALLACH bekanntlich die Methode zu einer fast allgemein anwendbaren präparativen ausgearbeitet — während die oxydative Wirkung, die Bildung von Kohlensäure, höchstens als lästig empfunden wurde, indem z. B. der entstehende Kohlensäuredruck bei der Darstellung von Trimethylamin zu besonderen Maßregeln nötigte.

Diese oxydative Nebenwirkung bei der Methylierung mit Formaldehyd ist nunmehr in ein neues Licht gerückt und in den bereits erwähnten Spezialfällen zu einer neuen Oxydationsmethode geworden, die vor der bei ähnlichen Hydraminbasen meist angewandten Oxydation mit Chromsäure den Vorzug hat, daß sie quantitativ verläuft.

Es wurde weiterhin u. a. ein einfaches primäres 1-3-Hydramin, das Diaketonalkamin, in derselben Weise behandelt, und dabei die Beobachtung gemacht, daß selbst bei Überschuß von Formaldehyd nur das entsprechende sekundäre Aminoketon quantitativ entsteht, wenn die Temperatur 115—120° nicht überschreitet. In allen diesen Fällen konnte durch die Bildung eines Oxims die tatsächliche Entstehung einer Carbonylgruppe nachgewiesen werden.

Die allgemeine Reaktionsgleichung für die drei erwähnten Beispiele ist demnach:



Um zu untersuchen, ob diese Reaktion allgemein, d. h. auch extramolekular anwendbar ist, wurde Isopropylalkohol mit Formaldehyd und Diaethylamin oder Piperidin erhitzt und die Bildung von Aceton nachgewiesen. Ich bin z. Zt. damit beschäftigt, weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode zu finden. In diesem Zusammenhang soll nur noch auf eine andere allgemeine Beziehung der Reaktion zur Alkaloidchemie hingewiesen werden, der sie nach dem Vorangegangenen ihre Entstehung verdankt. Bekanntlich zeigen Alkaloide oder deren Abbauprodukte, die 1,2-Hydramine sind, fast allgemein die dieser Körperklasse eigentümliche Spaltung, die nach PAUL RABE als „Hydraminspaltung“ bezeichnet wird. Dabei geht durch geeignete Behandlung aus einem tertiären 1,2-Aminoalkohol ein sekundäres Aminoketon oder im Falle eines nur einmal mit dem Alkaloid

verknüpften Stickstoffatoms ein Keton unter Abstoßung des Stickstoffs als einfaches Amin hervor.

So isomerisieren sich bekanntlich die Chinabasen zu den Toxinen, fernerhin geht Narkotin in Narcein, Oxykodein in Ketodihydromethylmorphimethin über und so fort, oder es tritt Spaltung ein, wie z. B. bei den Ephedrinen, die in ein Keton und Methylamin zerfallen. Vergleicht man mit diesen Umwandlungen die neue Reaktion, die von primären oder sekundären 1,2- oder 1,3-Hydraminen zu sekundären oder tertiären Aminoketonen führt, so erkennt man leicht im Endergebnis die nahe Verwandtschaft beider Reaktionen, indem der Übergang einer Alkoholgruppe in eine Ketogruppe beiden gemein ist, während bezüglich des Wechsels der Alkylierungsstufe des Stickstoffs die oben beschriebene Reaktion als die Umkehrung der Hydraminspaltung erscheint.

Von den so dargestellten beiden Aminoketonen (1- α -N-Methylpyrrolidyl-propan-1-on und 1- α -N-Methylpyrrolidyl-propan-2-on) der Pyrrolidinreihe ist das 1-3-Derivat das razemische künstliche Hygrin, das durch den Siedepunkt den Schmelzpunkt des Oxims und des Pikrats sowie in seinem sonstigen Verhalten soweit mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften des natürlichen Hygrins übereinstimmt, während das Verhalten des isomeren Ketons so völlig verschieden ist, daß es für eine Konkurrenz nicht in Betracht kommen kann. Die Annahme, daß das Hygrin ein 1,2-Aminoketon ist, ist demnach falsch und in den verschiedenen Hand- und Lehrbüchern zu korrigieren. Wenn auch bisher das synthetische Material noch nicht in die optisch-aktiven Komponenten gespalten wurde, oder mit racemisierten natürlichen Hygrin verglichen werden konnte, so halte ich nach den im experimentellen Teil zusammengestellten Eigenschaften die Identität für sichergestellt. Die kleineren Abweichungen im Schmelzpunkt usw. sind, soweit sie im experimentellen Teil nicht anders erklärt sind, auf Kosten der verschiedenen optischen Wertigkeiten der verglichenen Substanzen zu deuten. Um eindeutiges Versuchsmaterial zu haben, sind Versuche im Gang, natürliches, optisch-aktives Material zu racemisieren. Durch diese endgültige Festlegung der Konstitution des Hygrins gewinnt die oben geschilderte phytosynthetische Spekulation WILLSTÄTTERS erneutes Interesse. Ist sie doch jetzt erst durch die experimentellen Anhaltspunkte über die definitive Konstitution des Hygrins gerechtfertigt. Ich glaube nunmehr auch berechtigt zu sein, dem Kuskhygrin die Konfiguration als 1,3-Aminoketon geben

zu dürfen, wenn auch die Untersuchungen bezüglich seiner Synthese noch nicht abgeschlossen sind. Ob die Pflanze das Hygrin als Zwischenprodukt für die Tropinbildung benutzt, können nur weitläufige Untersuchungen im botanischen Garten ergeben, indem man z. B. Hygrin injiziert und den Kokaingehalt mit dem normal aufgewachsener Individuen vergleicht.

Experimenteller Teil.

1- α -Pyrrol-propan-2-ol. $C_4H_4NCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2$.

In die ätherische Lösung der aus 12 g Magnesium, 60 g Bromäthyl und 34 g Pyrrol dargestellten Pyrrol-Magnesiumverbindung wurde eine mit dem doppelten Volumen absoluten Äthers verdünnte Lösung von 30 g Propylenoxyd unter starken Turbinieren an gut wirkendem Rückflußkühler allmählich zugegeben. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, die durch Eis gemäßigt wurde. In kurzer Zeit hatte sich ein feiner Niederschlag abgeschieden, der sich bei weiterer Zugabe von Propylenoxyd so vermehrte, daß gegen Ende der Reaktion nur durch sehr starkes Turbinieren für eine gute Durchmischung gesorgt werden konnte.

Nachdem alles Propylenoxyd zugegeben war, wozu durchschnittlich $\frac{3}{4}$ Stunden benötigt wurden, ließ man noch zweckmäßig eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur weiter turbinieren und arbeitete dann sofort auf. Zu dem Zweck wurde das Reaktionsgemisch mit 200 g Eisstücken zersetzt und nach kräftigem Durchschütteln der ätherische Anteil von der wässrigen Aufschwemmung der Magnesiumsalze mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Durch die vorzeitige Abtrennung der ätherischen Lösung der Hauptmenge des Reaktionsproduktes wurde also eine nachteilige Verunreinigung durch den beim Ansäuern entstehenden Bromwasserstoff vermieden, eine Forderung, die sich für die nachfolgende katalytische Hydrierung als unumgänglich notwendig herausgestellt hat.

Die bis zur sauren Reaktion auf Lackmus abgesättigte wässrige Lösung wurde mit Ammoniumsulfat ausgesalzen und mehrere Male mit Äther extrahiert. Die vereinten ätherischen Lösungen wurden darauf 3—4 mal mit je 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 40) durchgeschüttelt und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis dieses auf Lackmus neutral reagierte. Nach dem Trocknen mit Pottasche, zweckmäßiger mit frisch geglühtem Natriumsulfat,

wurde die Lösung vorsichtig vom Äther befreit, der Rückstand im Vakuum destilliert. Nachdem zunächst im Vakuum unverändertes Pyrrol und etwas Brom-isopropylalkohol entfernt worden war, war es für die weitere erstmalige Fraktionierung zweckmäßig, ein Vakuum von 0,2—0,5 mm zu benutzen, da sonst die letzten Anteile aus dem stets vorhandenen sirupösen Rückstand¹⁾ nur unter Zersetzung der Substanz zu gewinnen waren, wodurch die Brauchbarkeit des Präparats für die katalytische Hydrierung selbst nach weiterem mehrmaligen Destillieren sehr herabgesetzt blieb. Bei der erstmaligen Destillation gingen bei 0,25 mm Druck folgende beiden Fraktionen über:

I. Ölbad	125—130 °	Sdp. 94—96 °	Ausbeute 10 g
II.	140 °	99—107 °	3

Eine Zusammenstellung der Siedepunkte verschiedener reiner, mehrmals destillierter Präparate der Fraktion I bei höherem Druck zeigt die folgende Tabelle:

I. Präparat	Ölbad 164—169 °	Sdp. 140—145 °	Druck 15 mm
II.	152—155 °	134—136 °	14
III.	160 °	139—140 °	13

Dieser Körper stellt den Pyrrol-Abkömmling dar, dem die in der Einleitung geforderte Konstitution I zukommt.

0,1507 g	Sbst.:	0,3704 g	CO ₂ ,	0,1188 g	H ₂ O
0,1584 g		14,8 ccm	N (18 °,	760 mm)	
0,1722 „	„	16,0	N (17 °,	762)
C ₇ H ₁₁ NO	(125,10)	Ber.:	C 67,15,	H 8,86,	N 11,20
		Gef.:	C 67,03,	H 8,82,	N 10,83

Fraktion I gibt Analysenwerte, die ebenfalls auf die Formel C₇H₁₁NO stimmen.

0,1406 g	Sbst.:	0,3447 g	CO ₂ ,	0,1116 g	H ₂ O
C ₇ H ₁₁ NO	(125,10)	Ber.:	C 67,15,	H 8,86	
		Gef.:	C 66,86,	H 8,88.	

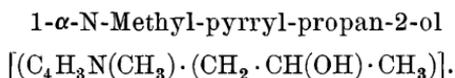
1) Dieser Rückstand war magnesiumhaltig. Trotz gründlichen Durchschüttelns der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure konnte nicht vermieden werden, daß etwas Magnesium zurückgehalten wurde. Auf der anderen Seite durfte die Reinigung mit verdünnter Säure nicht zu weit getrieben werden, da das Pyrrolderivat in verdünnten Säuren löslich ist.

Zweifellos besitzt der in Fraktion II enthaltene Körper die andere noch mögliche isomere Form. Es wurde daher auf die Reindarstellung dieses Pyrrol-Derivates verzichtet, weil seine nähere Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit kein Interesse hat.

1-Pyrrol-propan-2-ol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges Öl von der Konsistenz des Glycerins und konnte selbst bei Anwendung niederer Temperaturen nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Bei mehrtätigem Stehen an der Luft färbt es sich zunächst gelblich, dann rot und geht nach mehrwöchentlichem Verbleiben in einen dicken roten Syrup über. Auch sonst zeigt der Körper die üblichen Reaktionen und Eigenschaften der Pyrrol-derivate, wovon besonders seine leichte Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser hervorzuheben ist. Mit Pikrinsäure konnte keine charakteristische Verbindung isoliert werden. Versuche, den Alkohol zum entsprechenden Keton zu oxydieren, sind bisher erfolglos geblieben.

Bringt man in geeigneter Weise in die auf 0—5° gehaltene wässrige Auflösung der Substanz die für diese Oxydation erforderliche Menge Permanganat, so tritt wohl eine lebhaftere Reaktion ein, allein die Oxydation ging in allen Fällen über das gewünschte Ziel hinaus und man erhält beim Aufarbeiten leicht zersetzliche Produkte, die beim gelinden Erwärmen sofort Kohlensäure abgeben und wohl als Brenztraubensäure-Derivate aufzufassen sind.

Durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor läßt sich der Alkohol zu dem entsprechenden Propyl-Derivat reduzieren. 3 g Substanz wurden mit 0,5 g rotem Phosphor und 40 ccm Jodwasserstoffsäure ($s = 1,7$) 4—5 Stunden im eingeschlossenen Rohr auf 110° erwärmt. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, alkalisiert und mit Wasserdampf abgetrieben. In der üblichen Weise wurde das Pyrrol-Derivat isoliert, wobei wegen seiner Äther-Flüchtigkeit beim Abdunsten des Äthers ein Hempel-Aufsatz zu empfehlen ist. Das α -Propyl-pyrrol ging bei 70—71° und 17 mm Druck über und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von DENNSTEDT und ZIMMERMANN beschriebenen α -Propyl-pyrrol überein.



Die Methylierung des Pyrrolderivats mit Kalilauge und Jodmethyl in wässriger Lösung ging nur sehr schlecht. Es war vielmehr notwendig, die Kaliumverbindung als solche zunächst dar-

zustellen, um dann erst die Umsetzung mit Jodmethyl zu erreichen.

3 g Substanz (1 Mol.) wurden mit 0,9 g Kalium (1 Mol.) mehrere Stunden in trockenem Toluol am Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis das Metall verschwunden war. Die Kaliumverbindung des Pyrrolderivats hatte sich als ein weißes Pulver abgeschieden, das sehr hygroskopisch war. Dann wurde, ohne dieses zu isolieren, überschüssiges Jodmethyl zugegeben und nachdem die hierbei einsetzende Reaktion abgeklungen war, noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückfluß erwärmt. Die Toluollösung wurde mit dem doppelten Volumen Äther versetzt, mit Wasser mehrmals gewaschen und nach dem Abtreiben des Äthers und des Toluols der Rückstand im Vakuum destilliert.

Das 1- α -N-Methyl-pyrrol-propan-2-ol siedet bei 116—117° und 18 mm Druck.

0,1426 g Sbst.: 0,3624 g CO₂, 0,1191 g H₂O

C₈H₁₃NO (139,11). Ber.: C 69,01, H 9,42

Gef.: C 69,31, H 9,35.

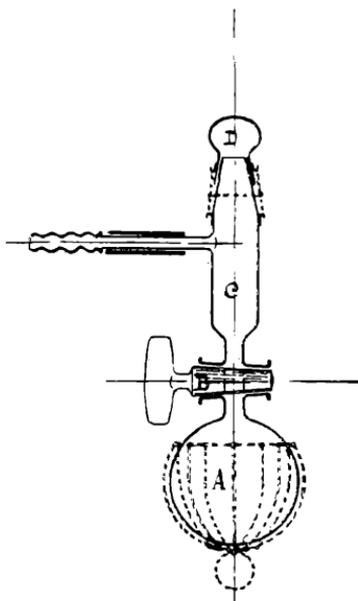
Die Substanz löst sich in Wasser. Leicht löst sie sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie zeigt im wesentlichen die typischen Pyrrol-Reaktionen. Während die sekundäre Base im reinen Zustand fast geruchlos ist, besitzt die methylierte Base einen ausgesprochenen blumigen Geruch, der sehr stark an den des Phenylmethyl-Karbinols erinnert. Hier ist also der Pyrrolkern nicht mehr in der Lage, den geruchschemisch so ausgesprochenen Charakter der Karbinolgruppe zu beeinflussen, wie dies bei der sekundären Base, die im reinen Zustand geruchlos ist, wohl der Fall sein dürfte.

Reduktion von Pyrrolderivaten durch die katalytische Hydrierung.

Zur Reduktion des erwähnten Pyrrolderivates und anderer, die zum Teil an anderer Stelle beschrieben werden, diente eine Anordnung, die im wesentlichen der von PAAL angegebenen entspricht, nur führte erst eine für diese Zwecke erforderliche Modifikation der Schüttelbirne zum Ziel, die ich in beifolgender Skizze wiedergebe. Um die Anwesenheit jeglichen Sauerstoffs auszuschließen, wurde das nach LOEW in der von WILLSTÄTTER modifizierte Weise bereitete, frische Platinmohr zunächst in einer

Suspension von Eisessig so lange in einer Wasserstoffatmosphäre im Gefäß A geschüttelt, bis keine Volumenabnahme mehr erfolgte. Dann wurde durch Schließen des Hahnes B die Eisessiglösung der zu reduzierenden Substanz im Gefäß C durch wiederholtes Ausspülen mit Wasserstoff von jeglicher Spur eingeschlossenen Sauerstoffs befreit. Wurde nun Ventil B geöffnet, so konnte die Lösung leicht durch Erzeugung eines Überdruckes in A eingeführt werden, wodurch die Vereinigung der zu reduzierenden Substanz mit dem Katalysator unter Vermeidung jeder Spur von Sauerstoff erreicht war.

Um eine möglichst ökonomische Ausnutzung des Platins zu erzielen, wurde zunächst nur ein Bruchteil (ca. 0,075 g bei 3 g Substanz) der Gesamtmenge zugegeben und nachdem diese mehr oder weniger unwirksam geworden waren, der Rest erst in weiteren entsprechenden Portionen. Dadurch wurde erreicht, daß nur durch eine kleine Menge des angewandten Katalysators schädliche Verunreinigungen, die bei Pyrrolderivaten nie ganz zu vermeiden sind, adsorbiert werden und so für die nachfolgenden Portionen die Möglichkeit ihrer Ausnutzung vergrößert wurde. Dies stimmte mit der Erfahrung überein, daß die letzten Katalysatorportionen eine immer wachsendere Menge Wasserstoff anzulagern vermochten. Durch diese Arbeitsweise wurde für die Hydrierung von Pyrrolderivaten im allgemeinen eine Platinmenge benötigt, die nie mehr als 10—12 % (oft weniger) der angewandten Substanzmenge entsprach. Die Zugabe weiterer Platin-Portionen im Verlauf der Reduktion ließ sich ohne Zutritt von Luftsauerstoff auch bequem mit Hilfe der skizzierten Apparatur erreichen. Durch die Öffnung des stets mit Wasserstoff gefüllten Behälters C wurde die Portion eingefüllt und nach Zugabe weniger ccm Eisessig das Platin durch längeres Schütteln völlig mit Wasserstoff gesättigt. Genau wie oben die Eisessiglösung der zu reduzierenden Substanz wurde dann die Suspension in A übergeführt.



Während der Reaktionsdauer, die mitunter mehrere Tage dauerte, blieb die Reaktionslösung farblos. Wie oben schon angedeutet wurde, sind es gerade diese roten Pyrrolfarbstoffe, die eine erfolgreiche katalytische Hydrierung des Pyrrolkernes durch ihre Adsorption an den Katalysator unmöglich machen. Die Farblosigkeit der Reaktionsflüssigkeit ist also eine für einen guten Verlauf dieser Reaktionen notwendige Erscheinung. WILLSTÄTTER beschreibt gelegentlich eines Versuches, Pyrrol mit Platinmohr in Eisessiglösung zu reduzieren, daß die Reaktionslösung im Verlauf der Reduktion dunkelrot gefärbt wird. Ich habe den Versuch mit dieser Apparatur in genau der gleichen Weise, wie eben beschrieben wurde, wiederholt und konnte ohne Auftreten von roten Pyrrolfarbstoffen eine quantitative Reduktion zu Pyrrolidin erreichen.

1- α -Pyrrolidyl-propan-2-ol, $C_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

2,46 g Sbst. in 10 ccm Eisessig gelöst nahmen in 4^{1/2} Tagen 920 ccm (20°, 755 mm) Wasserstoff auf (d. i. 851,5 ccm bei 0° und 760 mm), wozu 0,33 g Platin notwendig waren, während die Theorie 889,5 ccm (bei 0° und 760 mm) verlangt.

Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abdunsten des Eisessigs im Vakuum (50°, 19 mm) und Aufnahme mit verdünnter Kalilauge durch mehrmaliges Ausäthern gesammelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geriebenes Ätznatron erhielt man durch vorsichtiges Abdunsten des Äthers aus einem Wasserbade, dessen Temperatur 40° nicht überschritt, mit Hilfe eines HEMPEL'schen Aufsatzes 1- α -Pyrrolidyl-propan-2-ol, das bei 115—120° (Ölbad 135—140°) und 15 mm Druck siedet. Da der Körper zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, ist ein einheitlicher Siedepunkt nicht zu erwarten. Das Siede-Intervall von 5° ist von diesem Gesichtspunkt auch aufzufassen. Da eine Trennung in die stereoisomeren Komponentenpaare nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt, wurde vorläufig auf sie verzichtet, zumal bei der Oxydation des Derivates zu dem entsprechenden Keton ein asymmetrisches Kohlenstoffatom wieder verschwindet. Ausbeute 2,1 g.

0,1198 g Sbst.: 0,2859 g CO₂, 0,1258 g H₂O

0,1535 g „ 14,1 ccm N (19°, 760 mm)

C₇H₁₅NO (129, 13). Ber.: C 65,05, H 11,71, N 10,85.

Gef.: C 65,08, H 11,75, N 10,60.

Die Substanz ist ein dickflüssiges Öl, das bisher nicht zum Kristallisieren gebraucht werden konnte. Sie besitzt stark basische

Eigenschaften; der Geruch ist von basisch-aromatischem Charakter. Mit kaltem und warmem Wasser ist sie mischbar. Ebenso löst sie sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht auf. Die überhitzten Dämpfe geben die Pyrrolreaktion. Mit Goldchlorid gibt die Base eine ölige Ausfällung, die nicht erstarrte. Mit Pikrinsäure gibt sie eine kristallinische Ausfällung. Permanganat wird sofort reduziert, ebenso wird der Körper durch Brom angegriffen.

Fernerhin wurde dieses Pyrrolidinderivat mit einem Platinpräparat reduziert, das etwas anders, als LEOW-WILLSTÄTTER angeben, präpariert war. Ich habe nämlich gefunden, daß man viel wirksamere Platinpräparate erhält, wenn man nach dem Dekantieren mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit dem Lösungsmittel nachwäscht, in dem man die Hydrierung vorzunehmen wünscht, d. h. in diesem Fall mit Eisessig. Hierdurch wird eine unnötige Berührung des Katalysators mit dem Luftsauerstoff vermieden, die stets eintritt, wenn man, wie WILLSTÄTTER angibt, den abgesaugten Niederschlag sofort in den Vakuumexsikkator bringt, dort trocknen läßt und vor dem Gebrauch durch Öffnen des Exsikkatorhahnes Luft hinzutreten läßt. Dabei ist Erwärmung des Katalysatormaterials nie zu vermeiden, das dann zusammenbackt und in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt wird. Mit dem so präparierten Platinmohr konnte eine bedeutend schnellere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden.

3,60 g Pyrrolbase (Sdp. 137—141° [F. g. i. D.], Ölbad 160—165°, 14 mm Druck) nahmen in 16 Stunden 1166 ccm Wasserstoff auf (15—17°, 756 mm), während 1254,2 ccm berechnet sind (0°, 760 mm), wozu 0,5 g Mohr notwendig waren.

Außerdem wurde die Hydrierung mit Palladium-Mohr unternommen. Durch Anwendung der in der letzten Mitteilung beschriebenen Apparatur ist eine quantitative Verfolgung des Hydrierungsprozesses bei Anwendung von Palladium recht wohl möglich, die bekanntlich in der PAAL'schen Ente wie in der WILLSTÄTTER-WASER'schen Birne wegen der Absorption des Wasserstoffs durch das Palladium selbst nicht möglich war. Bei der Hydrierung mit Palladium-Mohr bleibt die Reaktion jedoch nicht bei der Hydrierung des Pyrrol-Kerns stehen, sondern sie erstreckt sich auch nebenher auf die Isopropylalkohol-Gruppe, die zur Propyl-Gruppe reduziert wird. Die Reaktion lieferte ein Gemisch beider Körper, von denen auch das α -Propylpyrrolidin als die Muttersubstanz des Hygrins in diesem Zusammenhang Interesse beansprucht.

1- α -Pyrrolidyl-propan.

9,8 g Pyrrolbase, in 15 ccm Eisessig gelöst, nahmen in 25—30 Stunden 2760 ccm Wasserstoff auf (15—17°, 756 mm), während die Theorie für die Hydrierung des Pyrrolkerns 3558 ccm (0° und 760 mm) erfordert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Lauge alkalisiert und die Basen mit Wasserdampf abgetrieben; dabei ist schon leicht eine Fraktionierung zu erreichen, da α -Propylpyrrolidin bedeutend leichter mit Wasserdampf übergeht, als das Hydramin, während unverändertes Pyrrol-Derivat mit den Dämpfen kaum flüchtig ist. Aus der Destillation wurden die Basen in bekannter Weise aufgearbeitet.

Das 1- α -Pyrrolidyl-propan ist ein leicht bewegliches wasserhelles Öl von piperidinartigem, stark narkotischem Geruch, das in seinen sonstigen Eigenschaften den homologen Pyrrolidinen gleicht. Es siedet unter 765 mm Druck bei 145—150° (mit freier Flamme).

0,1012 g Sbst.: 0,2750 g CO₂, 0,1188 g H₂O

0,1271 g „ 12,2 ccm N (16°, 765 mm)

C₇H₁₆N (113, 13). Ber.: C 74,25, H 13,36, N 12,38

Gef.: C 74,11, H 13,14, N 12,22.

Das Hydramin konnte mit einem nach der Platin-Methode dargestellten Präparat identifiziert werden.

1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-ol.

Die Methylierung erfolgte mit Jodmethyl und Kalilauge nur mit mäßiger Ausbeute. Brachte man 2,8 g (1 Mol) der Substanz mit der gleichen (1 Mol) Menge Jodmethyl in absolut-ätherischer Lösung zusammen, so bildete sich bald darauf ein öliger Niederschlag, der das jodwasserstoffsäure Salz der Methylbase enthielt. Mit wässrigem Alkali wurde die freie Base erhalten, die durch mehrmaliges Ausäthern gesammelt wurde. Unveränderte sekundäre Base wurde in bekannter Weise mit salpetriger Säure entfernt. Die tertiäre Base ergab, über Bariumoxyd destilliert, den Sdp. 98—103° bei 16 mm Druck. Über die Eigenschaften des Benzoyl- und Tropasäureesters wird bald berichtet.

0,1368 g Sbst.: 12,0 ccm N (21°, 757 mm)

C₈H₁₇NO (143, 15). Ber.: N 9,79

Gef.: N 10,00.

1-Pyrrolidino-propan-2,3-diol.



Das Pyrrolderivat wurde durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Pyrrolsalze erhalten. Hierüber soll in einem anderen Zusammenhang berichtet werden. Ich beschränke mich hier nur auf die Wiedergabe der experimentellen Daten für die Hydrierung.

2 g Sbst., in ca. 10 ccm Eisessig gelöst, nahmen in 13 Stunden 701,0 ccm Wasserstoff (20°, 755 mm) auf (d. i. 648,7 ccm bei 0° und 760 mm), während hierfür 623 ccm (0°, 760 mm) berechnet sind. Zu diesem Zweck waren 0,25 g Platin notwendig. Die Eisessiglösung wurde im Vakuum (50°, 20 mm) eingedunstet, der Rückstand bis zur alkalischen Reaktion mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und wiederholt ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Pottasche oder geriebenem Ätzkali und Abdunsten des Äthers aus einem 40-gradigem Wasserbad erhält man das 1-Pyrrolidino-propan-2,3-diol, das bei 145—150° (Ölbad 160—170°) und 18 mm siedet. Ausbeute 1,9 g.

0,1408 g Sbst.: 0,2973 g CO₂, 0,1276 g H₂O

C₇H₁₅NO₂ (145, 13). Ber.: C 57,88, H 10,42

Gef. C 57,59, H 10,14.

Die Base liefert mit starker Kalilauge ein Kaliumsalz, das sich beim Übersättigen der wässerigen Lösung mit Stangenkali kristallinisch abscheidet. Es ist stark hygroskopisch und zerfällt mit Wasser zum Teil in Kaliumhydrat und freie Base, die sich aus der alkalischen Lösung leicht ausäthern läßt. Die Substanz löst sich spielend in Wasser, Alkohol und Äther. Mit Pikrinsäure und Platinchlorid konnten keine Ausfällungen erhalten werden.

1- α -Pyrrolidyl-äthan-1-ol, C₄H₈N · CH(OH) · CH₃.

(α -Pyrrolidyl-methyl-carbinol.)

22 g α -Acetyl-pyrrol wurden in Portionen von ca. 5 g, die in 50 ccm 99,6%igem Alkohol gelöst waren, mit dem dreifachen Gewicht Natrium so reduziert, daß in die siedende Lösung möglichst schnell das Natrium in Portionen eingetragen wurde. Die gesammelten Reaktionsflüssigkeiten wurden zunächst mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter guter Kühlung mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Lackmus neutralisiert. Mit Wasserdampf wurde der Alkohol abgeblasen, die dunkelgefärbte wässerige Lösung von abgeschiedenem Pyrrolharz abfiltriert, dann

einige Male ausgeäthert und so unverändertes Ausgangsmaterial und Nebenprodukte entfernt. Der wässerige Anteil wurde im Vakuum von 20—25 mm und 40⁰ bis auf ein Volumen von 50 ccm eingeengt. Nach wiederholtem Umrühren wurde von ausgeschiedenem Kochsalz abgegossen und das dunkelrote Filtrat in der Kälte mit überschüssigem Kali versetzt. Auf Zusatz von Stangenkali schied sich die Base ab, die durch energisches, mehrmaliges Durchschütteln mit Äther gesammelt wurde. Nach dem Trocknen über gepulvertem Kali, vorsichtigem Abtreiben des Äthers mit Hempel-Aufsatz wurde die Base bei gewöhnlichem Druck über Bariumoxyd destilliert. Sdp. 187—192⁰ und 759 mm. Ausbeute an reinster Substanz 8 g (ca. 40 % der Theorie).

0,1470 g Subst.: 0,3386 g CO₂, 0,1496 g H₂O

C₆H₁₃NO (115, 11). Ber.: C 62,55, H 11,38

Gef.: C 62,53, H 11,39.

Die Base besitzt einen höchst unangenehmen, an Acetamid erinnernden, starken basischen Geruch. Sie ist ein klares, farbloses Öl, das begierig Kohlensäure und Wasser aus der Luft aufnimmt. In Wasser sowie den organischen Lösungsmitteln löst sich die Substanz leicht auf und läßt sich mit Wasserdampf aus wässrigen Lösungen abtreiben.

1- α -Pyrrolidyl-propan-1-ol, [C₄H₈N·CH(OH)·CH₂CH₃].

(α -Pyrrolidyl-äthyl-carbinol.)

Diese Base wurde in gleicher Weise wie oben gewonnen. Das hierfür benötigte α -Propionyl-pyrrol (1- α -Pyrrol-propan-1-on) wurde nach ODDO's Angaben aus Pyrrol-Magnesiumbromid und Propionylchlorid dargestellt. Die Ausbeute bedrug durchschnittlich 50 % vom angewandten Gewicht des Pyrrols. Die Reduktion unterschied sich nicht von der oben angegebenen. Bei der Darstellung größerer Portionen empfahl es sich, die Base aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf abzutreiben und in bekannter Weise aufzuarbeiten. Mit Stangenkali schied sich die Base aus ihrer wässrigen Lösung in kristallinischer Form ab. So konnten von 30 g Propionyl-pyrrol 7,2 g reinste Hydraminbase gewonnen werden. Durch Variieren der Alkohol-Konzentration wird sich die Ausbeute verändern lassen. Sdp. 95—98⁰ (Ölbad 105—110⁰) und 17 mm. Sdp. 125—200⁰ (mit freier Flamme) und 756 mm.

0,1781 g Sbst.: 0,4267 g CO₂, 0,1854 g H₂O
 0,1143 g „ 11,0 ccm N (22°, 763 mm)
 C₇H₁₅NO (129, 13). Ber.: C 65,05, H 11,71, N 10,85
 Gef.: C 65,34, H 11,65, N 11,00.

α-Pyrrolidyl-äthyl-carbinol ist eine schön-kristallinische Base, die hygroskopisch ist und, in ein Röhrchen gebracht, langsam erwärmt, bei 50° zu schmelzen beginnt. Aus dem Schmelzfluß erstarrt sie in sternchenförmig angeordneten Kristallnadelchen, die an der Luft bald zerfließen. Sie hat einen starken, narkotischen Geruch gibt als Nitrosamin die LIEBERMANN'sche Reaktion und hat ausgeprägte basische Eigenschaften.

1-α-N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-ol.



Die Methylierung wurde in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, ausgeführt. Auch hier war die Ausbeute nur mäßig. Aus 4 g sekundärer Base wurden ca. 2 g Methylbase erhalten. Die Base siedet bei 92—93° (Ölbad 105—110°) und 17 mm. Sdp. 190—195° (mit freier Flamme) und 757 mm.

0,1233 g Sbst.: 0,3019 g CO₂, 1,1298 g H₂O
 0,1307 g „ 11,4 cmm Druck (22°, 756 mm)
 C₈H₁₇NO (143, 15). Ber.: C 67,06, H 11,97, N 9,79
 Gef.: C 66,78, H 11,78, N 9,88.

Die Base ist sehr hygroskopisch, beginnt bei 45° zu schmelzen. Aus dem Schmelzfluß erstarrt sie in feinen Nadelchen.

1-α-N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-on.

5,6 g 1-Pyrrolidyl-propan-1-ol wurden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit konzentrierter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und nach Zugabe von 5 ccm 40% iger wässriger Formaldehydlösung im Rohr 4 Stunden auf 115—120° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion war der Rohrinhalt gelblich geworden. Das Rohr enthielt keinen Druck. Es wurde dann mit überschüssiger Lauge alkalisiert und das basische Öl durch Ausschütteln mit Äther gesammelt. Nach dem Trocknen über Bariumoxyd und vorsichtigem Abtreiben des Äthers mit HEMPEL-Aufsatz wurde der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ölbad (90—95°), Sdp. 70—75° (F. g. i. D.), Druck 12 mm, über Bariumoxyd destilliert.

Ölbad (85—90°), Sdp. 69—74° (F. g. i. D.), Druck 14 mm
 (95—100°), 80—82° (F. g. i. D.), 21

Ausbeute 5,4 g.

0,1395 g Sbst.: 0,3457 g CO₂, 0,1351 g H₂O
 0,1672 g „ 14,4 ccm N (17°, 752 mm)
 C₈H₁₅NO (141, 13). Ber.: 68,02, H 10,71, N 9,93
 Gef.: 67,59, H 10,84, N 9,91.

Die Base ist ein klares, wasserhelles leicht bewegliches, stark hygroskopisches Öl von unangenehmem, starkem basischem und narkotischem Geruch, das sich nach mehrwöchentlichem Stehen im verkorkten Röhrchen am Licht etwas gelblich färbt. Sie löst sich spielend im Wasser und den übrigen organischen Lösungsmitteln. Die überhitzten Dämpfe färben einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan deutlich rot an.

In schwefelsaurer Lösung ist die Base gegen Permanganat beständig, mit Lauge tritt sofort Zersetzung ein. Fügt man zu der gelinde erwärmten Base einen Tropfen einer konzentrierten Silbernitratlösung, so entsteht sofort ein kräftiger Silberspiegel. Ebenso scheidet die Base aus neutraler Goldchloridlösung sofort Gold ab. Fügt man dagegen zu der wässrigen salzsauren Lösung der Base Goldchloridlösung, so entsteht eine schöne kristallinische Fällung des Aurats, die unter dem Mikroskop als Kristallanhäufungen gelber, oftmals verfilzter Nadelchen erscheint. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser ganz unlöslich. Nach dem Abnutschen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum zeigt es den Schmp. 106° (korr.).

Mit Wasserdampf ist die Substanz sehr flüchtig und kann bequem aus ihrer wässrigen Lösung abgetrieben werden. Die Base ist bei gewöhnlichem Druck destillierbar (Reagenzglas-Versuch).

Oxim des 1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-ons.

1,4 g Substanz, 0,7 g salzsaures Hydroxylamin und 0,6 g Kaliumhydroxyd wurden mit ca. 20 ccm Wasser versetzt, so daß beim Erhitzen eine klare Lösung entstand; diese wurde 3 1/2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann im Vakuum von 14 mm bei 40° zur Trockne verdampft. Nach mehrmaligem Ausziehen des Rückstandes mit heißem, absolutem Alkohol und schließlich mit Chloroform wurde der bräunliche, sirupöse Rückstand im Vakuum (Sdp. 140° bei 16 mm — ungenau —) destilliert, wobei er als ein wasserheller Sirup von ganz schwach basischem Geruch

unzersetzt übergang und bisher noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. In diesem Zustande wurde das Oxim analysiert.

0,1445 g Sbst.: 0,3270 g CO₂, 0,1282 g H₂O

C₈H₁₆N₂O (156, 15). Ber.: C 61,48, H 10,32

Gef.: C 61,72, H 9,93.

Das Oxim ist trotz des hohen Siedepunktes verhältnismäßig leicht flüchtig.

Das Oxim bildet kein charakterisierbares Pikrat. 0,10 g Substanz wurden mit einer kalten Auflösung von 0,13 g Pikrinsäure in 2,2 ccm absolutem Alkohol versetzt. Es trat keine Ausscheidung ein. Auch beim Einengen der Lösung usf. konnten keine Kristalle erhalten werden. Der Rückstand nach dem Abdunsten des Alkohols war ein rötlichbrauner Sirup.

Pikrat des 1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-ons.

0,7 g Base wurden zu einer kalten Auflösung von 1,1 g Pikrinsäure in 22 ccm 99,8% igem Äthylalkohol gegeben. Sofort entstand eine ölige Ausfällung des Pikrats, die beim Einstellen in Eiswasser zu einem leuchtend gelben Kristallmagma erstarrte. Die Kristalle wurden abgenutscht und aus heißem Alkohol umkristallisiert. 1,5 g Pikrat lösten sich in 10 ccm heißem, 99,8% igem Alkohol. Aus der langsam erkaltenden Lösung erschien das Pikrat in schönen langen, gelben Nadeln, die oft gruppenförmig angeordnet waren. Beim schnellen Abkühlen fällt es zunächst als Öl aus, das bei Berühren mit einem Glasstab sofort zu Kristallen erstarrt. Die Ausbeute an Pikrat ist quantitativ. Nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum (1,5 mm) über P₂O₅ sintert die Substanz bei ca. 95° (korr.) zusammen und schmilzt bei 103° (korr.) scharf zu einer klaren, gelbbraunlich gefärbten Flüssigkeit. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht.

0,1614 g Sbst.: 0,2680 g CO₂, 0,0696 g H₂O

0,1186 g „ 15,8 ccm N (17°, 757 mm)

C₁₄H₁₈N₄O₈ (370, 18). Ber.: C 45,38, H 4,90, N 15,13

Gef.: C 45,18, H 4,83, N 15,43.

1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-on.

2,5 g 1- α -Pyrrolidyl-propan-2-ol wurden in 5 ccm Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit 6 ccm 40% iger Formaldehyd-Lösung im Rohr 4 Stunden auf 115—120° erhitzt. Nach der

Reaktion herrschte kein Druck im Rohr; sein Inhalt war bräunlich gefärbt; er wurde nach dem Alkalisieren durch Lauge mit Wasserdampf abgetrieben und in bekannter Weise aufgearbeitet. Die aus ihrer wässerigen Lösung durch Stangenkali abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und über Bariumoxyd getrocknet. Die Destillation ergab folgende Resultate:

Ölbad (90—100 °), Sdp. 79—83 ° (F. g. i. D.), Druck 14 mm
(über Bariumoxyd).

Ölbad (100—110 °), Sdp. 89—92 ° (F. g. i. D.), Druck 21—22 mm.

Ausbeute 2 g.

0,1196 g Sbst.: 0,2974 g CO₂, 0,1130 g H₂O

0,1179 g „ 10,2 ccm N (18 °, 760 mm)

C₈H₁₅NO (141, 13). Ber.: C 68,02, H 10,71, N 9,93

Gef.: C 67,82, H 10,57, N 9,88.

Die Base stellt ein farbloses, wasserklares Öl dar, das nicht dickflüssig, aber auch nicht so leicht beweglich wie sein Isomeres ist. Am Licht verfärbt es sich kaum und kann wochenlang im verkorkten Röhrchen aufgehoben werden, ohne sich zu verändern. Die dem natürlichen Hygrin zugeschriebene Empfindlichkeit gegen Licht, indem es sich schnell gelb färbt, scheint also auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Die überhitzten Dämpfe färben einen mit konzentrierter Salzsäure getränkten Fichtenspan deutlich rot an. Eine wässerige, salzsaure Lösung verhält sich dagegen völlig indifferent, so daß eine Vermutung, die Pyrrol-Reaktion wäre der Verunreinigung durch Ausgangsmaterial zuzuschreiben, widerlegt ist. Der Geruch der Base ist mohnartig und zeigt Verwandtschaft mit dem des Piperidins, doch ist er keineswegs so stark und unangenehm, wie der ihrer isomeren Verbindung.

In verdünnter schwefelsaurer Lösung ist die Base gegen Permanganat beständig, während in alkalischer Lösung sofort Zersetzung eintritt. Mit Silbernitrat-Lösung entsteht sofort eine schwarze Ausfällung von Silberoxyd, die beim Erwärmen einen Silberspiegel gibt. In kaltem Wasser ist die Base nicht leicht löslich, wie ihr Isomeres. Erhält man beim Vermischen gleicher Mengen des 1,2-Aminoketons und Wasser unter sofortiger Auflösung eine deutlich merkbare Wärmetönung, so liefert das 1,3-Aminoketon im gleichen Fall eine Emulsion, die erst nach Zusatz weiterer Mengen Wassers in eine klare Lösung übergeht. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Derivat dagegen spielend löslich. Mit

Goldchlorid-Chlorwasserstoffsäure konnte nur eine ölige Ausfällung erhalten werden, die nicht erstarrte.

Die Substanz ist auch bei gewöhnlichem Druck destillierbar (Reagenzglas-Versuch).

Pikrat des 1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-ons.

Zu 0,35 g Base wurde eine kalte Auflösung von 0,57 g Pikrinsäure in 12 ccm 99,8%igem Alkohol gegeben. Sofort entstand ein kristallinischer Niederschlag, der sich beim Einstellen in Eiswasser vermehrte. Unter dem Mikroskop erschienen die Kristalle als kleine, derbe Nadeln. Die Löslichkeit des Pikrats in kaltem Alkohol ist nur sehr gering. Selbst in heißem Alkohol löst es sich bedeutend schwerer auf, als das Pikrat der isomeren Base. Zum Umkristallisieren von ca. 0,8 g Substanz waren 40 ccm Alkohol notwendig. Die Löslichkeiten der beiden Pikrate stehen also im Verhältnis 1 : 8. Auch aus heißem Wasser läßt sich das Salz auflösen, doch ist es in kaltem Wasser noch recht beträchtlich löslich. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung kommt das Pikrat in feinen gelben Nadeln heraus; die abgenutzte und im Vakuum getrocknete Kristallmasse hat ein gelbes grünstichiges Aussehen, während die ebenso behandelten Kristalle des isomeren Salzes etwas rötlich erscheinen. Die Substanz beginnt bei 160° langsam zu sintern (162° korr.) und schmilzt bei 174° (176° korr.) einheitlich zu einer klaren braunen Flüssigkeit zusammen.

0,1015 g Sbst.: 0,2129 g CO₂, 0,0561 g H₂O

0,1015 g „ 13,45 ccm N (18°, 758 mm)

C₁₄H₁₈N₄O₈ (370, 18). Ber.: C 45,38, H 4,90, N 15,13

Gef.: C 45,19, H 4,90, N 15,32.

C. LIEBERMANN gibt den Schmelzpunkt des Pikrats aus natürlichem Hygrin ohne weitere Angaben zu 148° an. Vergleicht man die dort gegebenen Analysenzahlen des Pikrates, so muß man zu der Überzeugung kommen, daß es sich hier um ein unreines Material gehandelt hat, dem aller Wahrscheinlichkeit nach Pikrate höher siedender Hygrin-Fractionen (Kuskygrin) anhafteten.

Ber.: C 45,40, H 4,87, N 15,13

Gef.: C 46,17, H 5,57, N 14,97.

Später wurden reinere Präparate des natürlichen Hygrins gewonnen, wie aus einem niedrigeren Siedepunkt (111—113° bei 50 mm statt 128—131° bei 50 mm) zu schließen ist. Dem überaus liebens-

würdigen Entgegenkommen des Herrn Geheimrats LIEBERMANN verdanke ich ein Pröbchen dieses reineren Präparates; ich möchte auch hier dafür meinen besten Dank sagen. Dieses Präparat ergab folgende Daten:

Ölbad (90—95°), Sdp. 79—81° (F. g. i. D.), Druck 11—12 mm (über Bariumoxyd destilliert). $D^{20} = 1,2$. Das Präparat ist mit kaltem und warmem Wasser mischbar.

0,1320 g Sbst.: 0,3295 g CO₂, 0,1295 g H₂O
 0,1255 g „ 11,2 ccm N (18°, 744 mm)
 C₈H₁₅NO (141, 13). Ber.: C 68,02, H 10,71, N 9,93
 Gef.: C 68,08, H 10,98, N 10,54.

Wie der etwas zu hoch ausgefallene Stickstoffwert zeigt, scheint noch eine geringe Menge Kuskhygrin in dem Präparat enthalten zu sein. Aus diesem Präparate wurde ferner das Pikrat dargestellt, genau wie bei der Bildung des Pikrats von N-Methylpyrrolidyl-propan-2-on wurden 0,35 g Base mit einer kalten Auflösung von 0,57 g Pikrinsäure in 12 ccm 99,8% igem Alkohol zusammengebracht. Sofort schied sich ein leuchtend gelbes Kristallmagma aus, das in seinen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen usw. dem vorerwähnten Körper zum Verwechseln ähnlich ist. Nach dem Umlösen aus kaltem Alkohol, woraus es in Gruppen angeordneten Nadeln kristallisierte, zeigte es den Schmp. 156° (158° korr.).

0,1150 g Sbst.: 0,2581 g CO₂, 0,0684 g H₂O
 0,1439 g „ 18,3 ccm N (18°, 774 mm)
 C₁₄H₁₈N₄O₈ (370, 18). Ber.: C 45,38, H 4,90, N 15,13
 Gef.: C 45,41, H 4,94, N 15,02.

Oxim des 1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-ons.

Die Darstellung des Oxims erfolgte in genau der vorher angegebenen Weise. Nach der Destillation im Vakuum erstarrte das Oxim zu einer kristallinischen Masse, die sich aus siedendem Ligroin oder Äther umlösen läßt. Schmp. 125° (korr.), während C. LIEBERMANN und O. KÜHLING 116—120° angeben. Im übrigen zeigt das Oxim die dort angegebenen Eigenschaften.

Diacetomamin.

Die Base stellte ich mir nach der Vorschrift von HEINTZ dar. Hier ist angegeben, daß die Substanz beim Destillieren zum Teil

Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften des natürlichen Hygrins und der beiden Aminoketone.

	Hygrin	1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-on	1- α -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-on
Siedepunkt	193–195°, gewöhnl. Druck ¹⁾ 128–131°, 50 mm ¹⁾ 111–113°, 50 mm ²⁾ 92–94°, 20 mm ²⁾ 79–81° (Ölbad 90–95°) 11–12 mm ⁴⁾ (über BaO)	70–75° (über BaO), 12 mm 69–74° (Ölbad 85–90°), 14 mm 80–82° (Ölbad 95–100°), 21 mm	79–83°, (Ölbad 90–100°), 14 mm 89–92° (Ölbad 100–110°) 21–22 mm
Pikrat	Schmp. 148 ¹⁾ Schmp. 156° (158° korr.) ⁴⁾	sintert bei 95° (korr.); Schmp. 103° (korr.)	sintert bei 160° (162° korr.); Schmp. 174° (176° korr.)
Aurat	konnte nicht erhalten werden ¹⁾	schöne Nadeln; Schmp. 106° (korr.)	mit Goldchlorwasserstoffsäure ölige Ausfällung, die nicht erstarrte
Oxim	Schmp. 116–120° ³⁾	Öl; Sdp. 140°, 14 mm (ungenau) (analytisiert)	Schmp. 125° (korr.)
Pikrat des Oxims	Schmp. 160° ³⁾	es konnte kein charakterisierbares Pikrat erhalten werden	Schmp. 160° (162° korr.)
Verhalten gegen Permanganat	in saurer Lösung gegen Permanganat beständig ⁴⁾	in saurer Lösung gegen Permanganat beständig	in saurer Lösung gegen Permanganat beständig
Verhalten gegen Silbernitrat	mit konz. wärriger AgNO ₃ -Lösung eine schwarze Ausfällung von Ag ₂ O, die beim Erwärmen einen Silberspiegel gibt ⁴⁾	mit konzentrierter wärriger AgNO ₃ -Lösung sofort ein kräftiger Silberspiegel	mit konzentrierter wärriger AgNO ₃ -Lösung eine schwarze Ausfällung von Ag ₂ O, die beim Erwärmen einen Silberspiegel gibt
optisches Verhalten	[α] _D ²⁰ = 1,2° ⁴⁾	—	—

1) C. LIEBERMANN, B. 22, 676, 677 [1889].

2) C. LIEBERMANN und G. CYBULSKI, B. 28, 578, 579 [1895].

3) C. LIEBERMANN und O. KÜHLING, B. 26, 852 [1893].

4) Diese Bestimmung wurde mit dem von Hrn. LIEBERMANN geschenkten Präparat ausgeführt.

in Ammoniak und Mesityloxyd zerfällt, wodurch niemals stimmende Analysen-Resultate erhalten werden konnten. Man mußte daher verzichten, den Körper als solchen rein darzustellen. Ich habe ihn an der Ölpumpe im hohen Vakuum destilliert und konnte feststellen, daß er dabei unzersetzt übergeht und gute Analysen-Resultate liefert.

Ölbad 50°, Sdp. 25° (konstant), Druck 0,14 mm

0,1302 g Sbst.: 0,2994 g CO₂, 0,1331 g H₂O

0,1314 g „ 13,16 ccm N (18°, 759 mm)

C₆H₁₃NO (115, 11). Ber.: C 62,54, H 11,38, N 12,17

Gef.: C 62,71, H 11,44, N 11,98.

Diaceton-methylamin.

Das Diacetonalkamin wurde nach KAHAN'S Vorschrift durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser dargestellt. Ebensogut und schneller läßt es sich durch Natrium und absoluten Alkohol aus Diacetonamin bereiten, wobei man nur einen guten (drei- bis vierfachen) Überschuß von Natrium anwenden muß. Während die Reaktion nach KAHAN 2 Tage dauert, erhält man im letzteren Falle in guter Ausbeute das Hydramin in 1—2 Stunden.

Ölbad 100°, Sdp. 70—75°, Druck 16 mm.

5,7 g dieser Substanz wurden in 10 ccm Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit 13 ccm 40% iger Formalin-Lösung 4 Stunden bei 115—120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in ähnlicher Weise wie vorher angegeben aufgearbeitet. Das Diacetonmethylamin ist ein basisches Öl, das bei 50—53° (Ölbad 70—80°) und 15 mm Druck siedet. Die Ausbeute betrug 4,5—5 g. Die Base ist farblos, leichtbeweglich und löst sich spielend in jedem Verhältnis im Wasser. Sie hat einen eigentümlichen, metholartigen Geruch und erzeugt bei starkem Einatmen Schwindel und Kopfschmerzen. Auf ein Uhrgläschen gebracht, verdampft sie schnell.

0,1132 g Sbst.: 0,2689 g CO₂, 0,1184 g H₂O

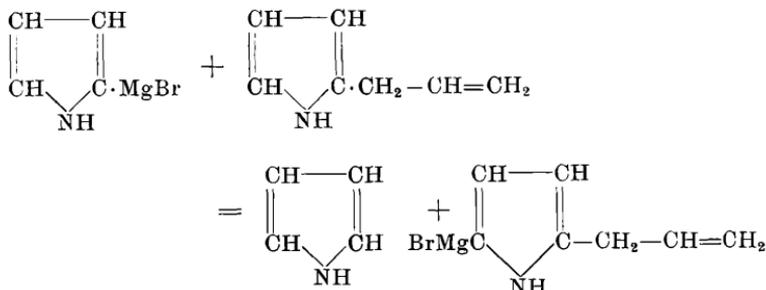
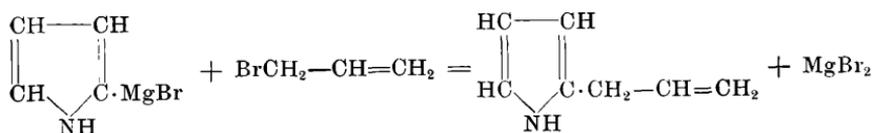
C₇H₁₅NO (129, 13). Ber.: C 65,04, H 11,71

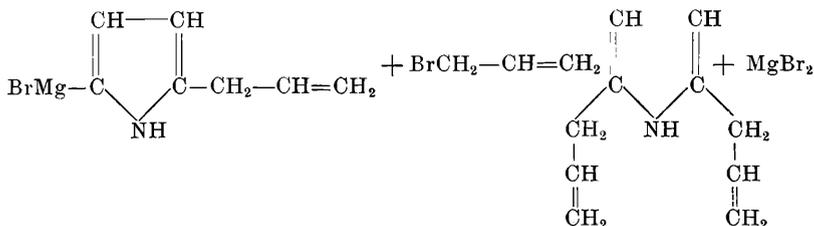
Gef.: C 64,79, H 11,97.

Über weitere Verwandlungen dieses Aminoketons soll bald berichtet werden. —

Wie in dem theoretischen Teil bemerkt ist, wurde die Einführung der Acetongruppe in die α-Stellung des Pyrrolkerns auf verschiedenste Weise versucht. Es war u. a. auch gedacht, durch

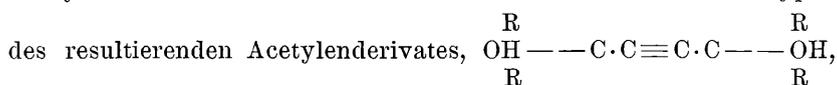
Synthese des α -Allyl-pyrrols ein geeignetes Material für weitere Verwandlungen zu erhalten. Dieses Pyrrolderivat wurde synthetisiert. Es zeigte sich aber für die beabsichtigten Zwecke unbrauchbar. Das α -Allyl-pyrrol stellt das Kohlenstoff-Isomere des von G. CIAMICIAN und M. DENNSTEDT schon beschriebenen N-Allyl-pyrrols dar. Aus den schönen Arbeiten CLAISEN's über die auffallend leichte Verschiebbarkeit der Allylgruppe von Phenol-Sauerstoffatom an das benachbarte Kohlenstoffatom konnte bei der mit Recht betonten größeren Ähnlichkeit des Pyrrol- und Phenolkerns gefolgert werden, daß das gewünschte α -Allyl-pyrrol durch eine ähnliche Umlagerung aus seinen Stickstoff-Isomeren entsteht. Doch zeigte sich das N-Allyl-pyrrol bei seiner großen Empfindlichkeit gegen brutālere Eingriffe für diese Zwecke nicht geeignet. Ein anderer Weg führte zum Ziel. Bringt man zu der ätherischen Lösung des Pyrrolmagnesiumbromids Allylbromid, so erfolgt unter ziemlich heftiger Reaktion die Bildung zweier neuer Pyrrol-Homologen, von denen das eine die gewünschte Verbindung ist. Merkwürdigerweise entsteht neben diesem in ungefähr gleicher Ausbeute das entsprechende α, α' -Diallyl-pyrrol. Der Reaktionsverlauf dieser Umsetzung bietet nun ein gewisses Interesse. Für die Erklärung der Bildung des α, α' -Diallyl-pyrrols konnte einmal die obenerwähnte CLAISEN'sche Beobachtung zugezogen werden, indem das Monoallyl-pyrrol durch Wanderung einer Allyl-Gruppe in Pyrrol und Diallyl-pyrrol zerfällt. Diese Wanderung wurde indessen bei dem Versuch am Allyl-pyrrol selbst bei höheren Temperaturen nicht beobachtet. Dagegen konnte folgender Reaktionsmechanismus experimentell bewiesen werden:





Läßt man nämlich Monoallyl-pyrrol auf Pyrrolmagnesiumbromid einwirken und bringt diese Mischung mit Kohlensäure zusammen, so entsteht gemäß dieses Reaktionsschemas Allyl-pyrrol-carbonsäure, wodurch mithin auch die Bildung des Diallyl-pyrrols erklärt ist. Diese Beobachtung lehrt also, daß die Basizität des Pyrrolkerns von seinem Substituenten abhängt und zwar besitzt in diesem Fall das α -Allyl-pyrrol saurere Eigenschaften als das Pyrrol. Die Beobachtung mag bei der Art der Bindung des Magnesiums in den aus verschiedenartig substituierten Pyrrolkernen zusammengesetzten Chlorophyll- und Blutfarbstoff-Komponenten Interesse beanspruchen, weshalb sie hier mitgeteilt sei.

Ähnlich wie bei den sauren Wasserstoffatomen des Pyrrolkerns liegen die Verhältnisse bei denen des Acetylen. JOTSICH hat durch Einwirkung von Acetylen auf Halogenmagnesiumalkyl eine Acetylen-Magnesiumverbindung erhalten, die durch Einwirkung von Aldehyden und Ketonen zu sekundären bzw. tertiären Glykolen der Acetylenreihe führten. JOTSICH schloß vom entstandenen Typus



auf eine ursprüngliche Bildung des Diamagnesiumsalzes des Acetylen, $\text{HlgMg} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{MgHlg}$.

B. ODDO konnte durch Einwirkung von Acetylen auf Phenylmagnesiumbromid eine Acetylenverbindung erhalten, die bei der Einwirkung von Benzaldehyd ein Acetylderivat ergab, das eine nur einseitig substituierte Acetylengruppe enthielt. Demgemäß schloß ODDO auch auf die Bildung eines entsprechenden Monomagnesiumsalzes des Acetylen.

Im Lichte der eben erörterten Verhältnisse, bei der Bildung der Allylpyrrole erscheint jetzt sowohl die Bildung der JOTSICH'schen Glykole als auch die ODDO'sche Beobachtung hinreichend verständlich. Die ätherischen Lösungen von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenid liefern nach dem Umsatz mit Acetylen nur das Mono-

magnesiumsalz des Acetylens, $\text{HlgMg} \cdot \text{C} \text{ CH}$, wie dies auch völlig der verschiedenen Bindungsweise des Mononatrium- und Dinatriumsalzes des Acetylens entspricht. Die Entstehung von Mono- oder Disubstitutionsprodukten des Acetylens hängt nun völlig von dem Charakter der Komponenten ab, die auf das Acetylsalz zur Einwirkung gebracht werden, indem das resultierende Acetylenpräparat je nach seiner Basizität mit Acetylen-magnesiumhalogenid eine Umsetzung erfährt oder nicht. So konnten auch bei bestimmten aliphatischen Komponenten vorwiegend Derivate von ODDO'schem Typus erhalten werden. Hierüber wird des weiteren bald berichtet werden.

α -Allyl-pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{ CH}_2$.

In eine Pyrrolmagnesiumbromid-Lösung, die aus 12 g Magnesium, 60 g Bromäthyl und 33 g Pyrrol bereitet war, wurde unter Turbinieren die auf 1 Mol berechnete Menge (38 g) Allylbromid allmählich eingetragen. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, die durch Kühlung nicht gemäßigt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückfluß erwärmt. Das mit Wasser zersetzte Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf abgeblasen und nach dem Trocknen des ätherischen Anteils mit Pottasche und vorsichtigem Abtreiben des Äthers das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. So ließ sich zunächst Monoallyl-pyrrol isolieren, das bei $82-83^\circ$ und 24 mm siedet. $d_4^{24} = 0,9376$. Die Ausbeute betrug 7 g.

0,1093 g Subst.: 0,3134 g CO_2 , 0,0850 g H_2O

0,1521 g 16,7 ccm N (18° , 762 mm)

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (107, 08). Ber.: C 78,44, H 8,47, N 13,08

Gef.: C 78,20, H 8,70, N 12,76.

Das α -Allyl-pyrrol ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die sich an der Luft sehr schnell gelb, dann rot färbt und bald vollkommen in eine rote, amorphe Masse übergeht. In kaltem Wasser löst sich die Base schlecht, etwas besser in heißem Wasser und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther löst sie sich leicht auf. Mit ätherischer Pikrinsäurelösung bildet das Pyrrol-derivat eine rote Färbung. Doch ließ sich kein charakteristisches Pikrat erhalten. Im übrigen zeigt die Base die Pyrrol-Eigenschaften. Gegen chemische Eingriffe ist der Körper sehr empfindlich. So gelang es bisher nicht, ihn für weitere synthetische Zwecke zu benutzen.

α, α' -Diallyl-pyrrol, $C_4H_3N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)_2$.

Das α, α' -Diallyl-pyrrol entstand in ungefähr der gleichen Menge wie das Monoderivat. Es siedete bei $110-115^\circ$ und 17 mm. $d_4^{24} = 0,9321$.

0,1126 g Subst.: 0,3342 g CO_2 , 0,0894 g H_2O

0,1525 g „ 12,3 ccm N (18° , 764 mm)

$C_{10}H_{13}N$ (147, 11). Ber.: C 81,57, H 8,90, N 9,50

Gef.: C 80,95, H 8,89, N 9,40.

Das Pyrrol-Derivat zeigt in seinen Eigenschaften große Verwandtschaft mit dem Monoallyl-pyrrol. Auch hier konnte kein charakteristisches Pikrat erhalten werden.

α -Allyl-pyrrol- α' -carbonsäure, $C_4H_3N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)(COOH)$.

In eine Pyrrolmagnesium-Lösung, bereitet aus 0,96 g Magnesium, 5 g Bromäthyl und 2,86 g Pyrrol wurden unter Umrühren 4,28 g Monoallylpyrrol zugegeben. Hierbei trat ein auffallender Farbumschlag von Grau nach Dunkelgrün ein. Das Reaktionsgemisch blieb unter Luftabschluß $\frac{1}{2}$ Stunde sich selbst überlassen und wurde nun während einer weiteren halben Stunde mit einem kräftigen Strom trockener Kohlensäure behandelt. In bekannter Weise aufgearbeitet, mit Eis und Wasser zerlegt, schwach angesäuert und mehrmals ausgeäthert, ergab der Ätherrückstand die α -Allylpyrrol- α' -carbonsäure in fester Form, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ligroin (Siedp. 90°) rein erhalten werden konnte. Die Kristalle waren selbst unter dem Mikroskop nur undeutlich. Die Säure zeigt in ihrem Aussehen den Charakter der bekannten höher homologen Carbopyrrolsäuren. Sie beginnt bei $108-109^\circ$ zu sintern und schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei $117-118^\circ$. Für die Analyse wurde die Substanz bei 15 mm Druck über Schwefelsäure getrocknet.

0,1973 g Subst.: 0,4609 g CO_2 , 0,1558 g H_2O

0,1941 g „ 15,8 ccm N (22° , 763 mm)

$C_8H_9NO_2$ (151, 08). Ber. C 63,54, H 6,01, N 9,27

Gef.: C 64,71, H 6,00, N 9,31.

Wenn sich auch schon die Carbopyrrolsäure beim Umlösen aus heißem Wasser nicht unbedeutend zersetzt, so gilt dies für die Allylpyrrol-carbonsäure in noch höherem Maße. Schon beim Kochen der Säure in Ligroin tritt eine teilweise Zersetzung unter Bildung rosavioletter Farbstoffe ein. Im Glühröhrchen zerfällt die Substanz beim Erhitzen in Kohlensäure und Allyl-pyrrol, das durch seinen Geruch deutlich zu erkennen war.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [21](#)

Autor(en)/Author(s): Hess K.

Artikel/Article: [Synthese des Hygrins 271-302](#)