

## Die Dissoziationswärmen.

Die folgende Tabelle läßt die Reihenfolge ersehen, in der die Säurereste die Haftfestigkeit des Ammoniaks am Kation begünstigen. Das Acetat, das nur ein Tetrammin bildet, müßte bei einer Anordnung nach der Affinitätsgröße natürlich am Schluß der Tabelle stehen.

Aus der Nernstschen Näherungsformel ergeben sich die folgenden Dissoziationswärmen (Q) für die beschriebenen Verbindungen beim Ammoniakdruck von einer Atmosphäre. Die Werte für Perchlorat, Chlorat und Hypophosphit sind extrapoliert, da sich die Kurven nicht bis Atmosphärendruck verfolgen lassen.

Verbindung	Absol. Temp. der Dissoziation	Bildungs- wärme Q
Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . .	518°	19.1 Kal.
NiJ <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . . . .	508.5°	18.9 »
NiBr <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . . . .	482°	17.7 »
Ni(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . .	478°	17.5 »
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . . .	465.5°	17.0 »
Ni(S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . .	459.5°	16.8 »
NiCl <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . . . .	449.5°	16.3 »
Ni(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4NH <sub>3</sub> . . .	418°	15.1 »
NiSO <sub>4</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . . . .	416.5°	15.1 »
NiS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5NH <sub>3</sub> . . . . .	415.5°	15.0 »
NiS <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . . . .	406.5°	14.7 »
Ni(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 5NH <sub>3</sub> . . . .	389.5°	13.8 »
Ni(H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . .	368°	13.3 »
Ni(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 4(?)NH <sub>3</sub>	356.5°	12.7 »
Ni(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . .	308.5°	10.8 »
Ni(CNS) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub> . . . .	307.5°	10.8 »

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

## 409. Kurt Heß: Zur Synthese des Hygrins. I.

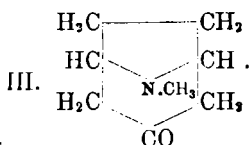
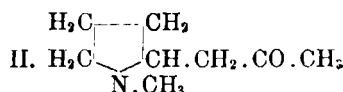
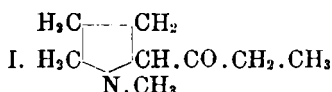
[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. September 1913.)

Obgleich die Cocaine, Hauptalkaloide der Tropinreihe verschiedener Copapflanzen und gewisser Solanaceen, durch Analyse und Synthese eine wohldefinierte Körperklasse geworden sind, erfreuten sich bisher die Hygrine, Schwester-Alkaloide der erstgenannten Gruppe, noch nicht der gleichen erfolgreichen Arbeit, die restlos die Frage nach ihrer Konstitution beantworten konnte. Von diesen Nebenalkaloiden des Cocains der Cusco- und Truxilloblätter ist das bis-

her am meisten untersuchte das Hygrin selber, mit dessen Synthese sich diese Arbeit auf Grund der bisher bekannten analytischen Daten befaßt.

Durch den oxydativen Abbau zu dem in  $\alpha$ -Stellung carboxylierten *N*-Methyl-pyrrolidin (Hygrinsäure)<sup>1)</sup> war von C. Liebermann<sup>2)</sup> der Grundcharakter dieses Alkaloids erkannt worden. War hierdurch die Lage der substituierenden Seitenkette am Pyrrolidinkern bestimmt, so konnte fernerhin durch ein Oxim<sup>3)</sup> bewiesen werden, daß dieser Kette eine Carbonylgruppe eigen ist. Ob es sich dabei um ein 1.2-Amino-keton (I) oder um das entsprechende 1.3-Derivat (II) handelt, konnte bisher nicht bewiesen werden.



Wenn auch die Willstättersche<sup>4)</sup> Interpretation als ein Keton, das dem Typus des Tropinons (III) nahesteht, sehr verlockend ist, so kann doch das Konstitutionsbild I von vornherein nicht von der Hand gewiesen werden, denn die unter gleichen Bedingungen ausgeführte Oxydation des Hygrins<sup>5)</sup> und Tropins<sup>6)</sup> bzw. Tropinons<sup>7)</sup> ergibt keine gleichwertigen Resultate. Aus Hygrin wäre bei analog verlaufender Oxydation nicht Hygrinsäure (IV) zu erwarten, sondern das der Tropinsäure (VI) entsprechende Essigsäure-Derivat der Formel V, wenn die Annahme der Formel II zu Recht bestehen soll. Es

<sup>1)</sup> 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 racemisches Material in Händen hatte, ist diese Abweichung leicht zu erklären. Immerhin steht die restlose Identifizierung, z. B. durch Racemisierung der natürlichen Hygrinsäure, noch aus.

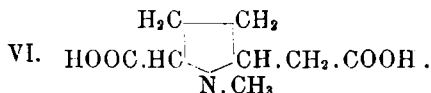
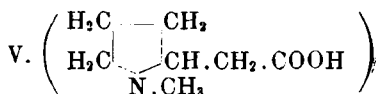
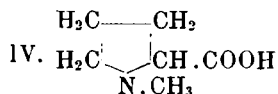
<sup>2)</sup> B. 24, 407 [1891]; 28, 582 [1895].    <sup>3)</sup> B. 26, 851 [1893].

<sup>4)</sup> B. 33, 1161 [1900].    <sup>5)</sup> B. 24, 409 [1891].

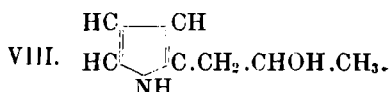
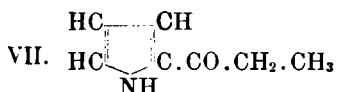
<sup>6)</sup> G. Merling, A. 216, 348 [1883].

<sup>7)</sup> R. Willstätter, B. 31, 1587 [1898].

steht also die Frage über die Lage der Carbonylgruppe in der Seitenkette noch offen.



Für die Synthese beider Formen (I, II) ergab sich folgender Weg, der seither bis zur Synthese der entsprechenden Hydramine (X, XI) verwirklicht werden konnte. Die beiden fraglichen Seitenketten wurden zunächst dem Pyrrolkern eingefügt und dann die so präformierten Grundskelette (VII, VIII) 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.

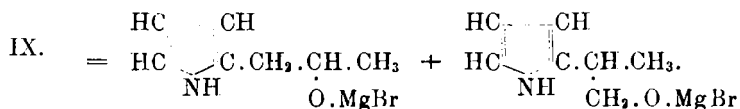
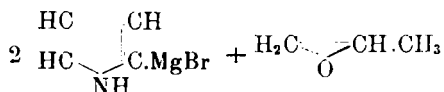
Doch könnte die Auffindung eines Methylpyrrolins in den Tabakpflanzen durch Pictet<sup>1)</sup> auch hier die Vermutung rechtfertigen, daß der den Pflanzen in so reichlicher Menge zur Verfügung stehende Pyrrolkern bei der Bildung Pyrrolidinringe enthaltender Alkaloide bedeutungsvoll ist.

Die Einführung des Propionylrestes konnte bequem nach B. Oddos<sup>2)</sup> Methode, Umsetzung des Pyrrol-magnesiumbromids mit Propionylchlorid, erreicht werden. Für die Bildung des anderen fraglichen Derivates lieferte das Propylen-oxyd ein vorzügliches Material, an das der Pyrrolkern als sein MgBr-Derivat angelagert werden konnte. Es entstand hierbei neben einer geringen Menge des isomeren Derivates das gewünschte 1- $\alpha$ -Pyrrol-propan-

<sup>1)</sup> A. Pictet und G. Court, B. **40**, 3775 [1907].

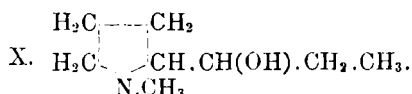
<sup>2)</sup> G. **39**, I, 649 [1909]; B. **43**, 1015 [1910].

2-ol, dessen Konstitution (IX) durch Abbau zum entsprechenden Propylderivat bewiesen werden konnte:



Die für die Reduktion des  $\alpha$ -Propionyl-pyrrols (1- $\alpha$ -Pyrrolpropan-1-on) notwendigen Studien wurden am leicht zugänglichen  $\alpha$ -Acetylpyrrol vorgenommen. M. Dennstedt und J. Zimmermann<sup>1)</sup> haben  $\alpha$ -Acetylpyrrol schon mit Natriumamalgam in wäßriger Lösung zu reduzieren versucht. Hierbei entsteht als ein von ihnen wohldefinierter Körper Methylpyrrol-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  $\alpha$ -Acetyl-pyrrol und  $\alpha$ -Propionyl-pyrrol in absolut-alkoholischer Lösung mit Natrium bis zu den entsprechenden Hydraminen der Pyrrolidin-Reihe reduzieren lassen. Durch Methylierung wurde das 1- $\alpha$ -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-1-ol (X) erhalten, das den zu Formel I zugehörigen Alkohol darstellt.

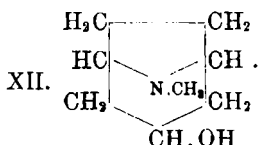
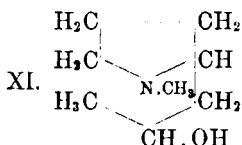


Die Reduktion des zweiten Pyrrolderivates (VIII) gelang durch Anlagerung von Wasserstoff mit Hilfe von Platinmoor und Eisessig, die verwirklicht werden konnte, nachdem die Notwendigkeit jeglichen Ausschlusses von Luft erkannt war. Genau wie Platinmoor katalytisch die Anlagerungen von Wasserstoff beschleunigt, beschleunigt es die Oxydation der Pyrrolderivate bei Gegenwart von Sauerstoff. Hierbei entstehen Pyrrolfarbstoffe, die sich auf das Platinmoor niederschlagen und durch diese Vergiftung jeden Versuch zur katalytischen Hydrierung dieser Pyrrol-Abkömmlinge vereiteln, ein Grund, der beim vergeblichen Versuch<sup>2)</sup> zur Reduzierung des Pyrrolkerns chalkon-artig gebauter Pyrrolderivate eine Rolle spielen mag. (Vergl. Experimentelles.) Auf diese Weise erhielt ich das entsprechende 1- $\alpha$ -Pyrrolidyl-propan-2-ol. Dieses ließ sich durch Methylierung in die zu

<sup>1</sup>) B. 19, 2204 [1886].

<sup>2)</sup> G. Bargellini und E. Martegiani, G. **42**, II, 427; C. **1913**, II, 295.

Formel II zugehörige Hydraminbase (XI) überführen, die in ihrer Konstitution dem Tropin (XII) ähnlich ist.



Da ich bei der Weiterführung der Synthese, Oxydation der Hydramine (X, XI) zu den Aminoketonen (I, II), für die endgültige Identifizierung das natürliche Hygrin benötige und die Beschaffung dieses einige Zeit in Anspruch nehmen wird, so habe ich den jetzigen Stand meiner Untersuchung hier mitgeteilt, um mir eine ungestörte Weiterarbeit zu sichern.

### 1- $\alpha$ -Pyrrol-propan-2-ol, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

In die ätherische Lösung der aus 12 g Magnesium, 60 g Bromäthyl und 34 g Pyrrol dargestellten Pyrrolmagnesium-Verbindung wurde eine mit dem doppelten Volumen absoluten Äthers verdünnte Lösung von 30 g Propylenoxyd unter starkem 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 abgehoben. Jetzt erst wurden die Magnesiumsalze mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Durch die vorzeitige Abtrennung der ätherischen Lösung der Hauptmenge des Reaktionsprodukts 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 solange 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 Rückstand<sup>1)</sup> nur unter Zersetzung der Substanz zu gewinnen waren, wodurch die Brauchbarkeit des Präparates für die katalytische Hydrierung selbst nach weiterem mehrmaligem 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<sub>2</sub>, 0.1188 g H<sub>2</sub>O. — 0.1584 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1722 g Sbst.: 16.0 ccm N (17°, 762 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO (125.10). Ber. C 67.15, H 8.86, N 11.20.

Gef. » 67.03, » 8.82, » 10.83, 10.83.

Fraktion II gibt Analysenwerte, die ebenfalls auf die Formel C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO stimmen.

0.1406 g Sbst.: 0.3447 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO (125.10). Ber. C 67.15, H 8.86.

Gef. » 66.86, » 8.88.

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

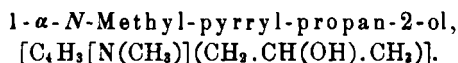
1- $\alpha$ -Pyrrol-propan-2-ol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges Öl von der Konsistenz des Glycerins und konnte selbst bei Anwendung niederer Temperaturen nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft färbt es sich zunächst gelblich, dann rot und geht nach mehrwöchentlichem Verbleiben in

<sup>1)</sup> 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.

einen dicken, roten Sirup 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 lebhafte 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  $\alpha$ -Propylpyrrol ging bei 70–71° und 17 mm Druck über und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Dennstedt und Zimmermann<sup>1)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Propylpyrrol überein.



Die Methylierung des Pyrrol-derivats mit Kalilauge und Jodmethyl in wäßriger Lösung ging nur sehr schlecht. Es war vielmehr notwendig, die Kaliumverbindung als solche zunächst darzustellen, 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 Pyrrol-derivates 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  $\frac{1}{2}$  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- $\alpha$ -N-Methyl-pyrrol-propan-2-ol siedet bei 116–117° und 18 mm Druck.

<sup>1)</sup> B. 25, 3636 [1892].

0.1426 g Subst.: 0.3624 g CO<sub>2</sub>, 0.1191 g H<sub>2</sub>O.

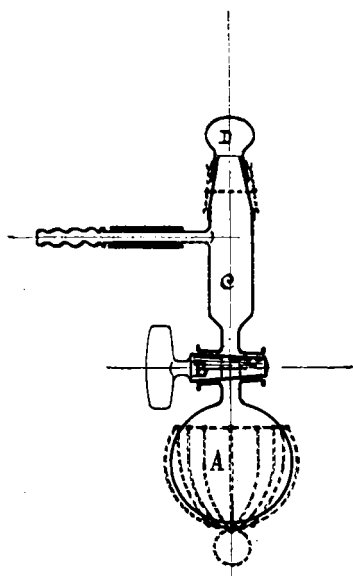
C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO (139.11). Ber. C 69.01, H 9.42.

Gef. » 69.31, » 9.35.

Die Substanz löst sich in Wasser. Leicht löst sie sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie zeigt im wesentlichen die typischen Pyrrolreaktionen. Während die sekundäre Base im reinen Zustand fast geruchlos ist, besitzt die methylierte Base einen ausgesprochenen blumigen Geruch, der sehr stark an den des Phenyl-methyl-carbinols erinnert. Hier ist also der Pyrrolkern nicht mehr in der Lage, den geruchchemisch so ausgesprochenen Charakter der Carbinolgruppe 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<sup>1)</sup> 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<sup>2)</sup> in der von Willstätter<sup>3)</sup> modifizierten Weise bereitete, frische Platinmohr zunächst in einer Suspension von Eisessig solange in einer Wasserstoff-Atmosphäre in Gefäß A geschüttelt, bis keine Volumenabnahme mehr erfolgte. Dann wurde durch Schließen des Hahnes B die Eisessiglösung der zu reduzierenden Substanz in Gefäß C durch wiederholtes Auspülen mit Wasserstoff von jeglicher Spur eingeschlossenen Sauerstoffs befreit. Wurde nun Ventil B ge-

öffnet, so konnte die Lösung leicht durch Erzeugung eines Über-

<sup>1)</sup> B. 41, 808 [1908].    <sup>2)</sup> O. Loew, B. 23, 289 (1890).

<sup>3)</sup> R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1472 [1912].



druckes<sup>1)</sup> 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 wachsende 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 Kubikcentimeter 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<sup>2)</sup> 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- $\alpha$ -Pyrrolidyl-propan-2-ol,  $C_4H_8N.CH_2.CH(OH).CH_3$ .

2.46 g Substanz in 10 ccm Eisessig gelöst nahmen in  $4\frac{1}{2}$  Tagen 920 ccm (20°, 755 mm) Wasserstoff auf (d. i. 851.5 ccm bei 0° und 760 mm), wozu

<sup>1)</sup> Um Eindringen von Luft während der Reduktion zu vermeiden, habe ich stets mit einem geringen Überdruck (10 cm Hg-Säule) gearbeitet. Um diesen Druck bequem halten zu können, war die Kapsel *D* mit Drähten in der angedeuteten Weise befestigt.

<sup>2)</sup> R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1477 [1912].

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 Hülfe eines Hempelschen Aufsatzes das 1- $\alpha$ -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 CO<sub>2</sub>, 0.1258 g H<sub>2</sub>O. — 0.1535 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 760 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NO (129.13). Ber. C 65.05, H 11.71, N 10.85.

Gef. » 65.08, » 11.75, » 10.60.

Die Substanz ist ein dickflüssiges Öl, das bisher nicht zum Krystallisieren gebracht 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 krystallinische Ausfällung. Permanganat wird sofort reduziert, ebenso wird der Körper durch Brom angegriffen.

1- $\alpha$ -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-ol,

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>3</sub>.

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 öligler Niederschlag, der das jodwasserstoffsäure Salz der Methylbase enthält. 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).

$C_8H_{17}NO$  (143.15). Ber. N 9.79. Gef. N 10.00.

1-Pyrrolidino-propan-2,3-diol,  
 $C_4H_8N.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ .

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

2 g Substanz, 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-gradigen 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  $CO_2$ , 0.1276 g  $H_2O$ .

$C_7H_{15}NO_2$  (145.13). Ber. C 57.88, H 10.42.

Gef. » 57.59, » 10.14.

Die Base liefert mit starker Kalilauge ein Kaliumsalz, das sich beim Übersättigen der wäßrigen Lösung mit Stangenkali krystallinisch 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- $\alpha$ -Pyrrolidyl-äthan-1-ol,  $C_4H_8N.CH(OH).CH_3$   
 ( $\alpha$ -Pyrrolidyl-methyl-carbinol).

22 g  $\alpha$ -Acetyl-pyrrol wurden in Portionen von ca. 5 g, die in 50 ccm 99.8-proz. 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, wäßrige Lösung vom abgeschiedenen Pyrrolharz abfiltriert, dann einige Male ausgeäthert und so unverändertes Ausgangsmaterial und Nebenprodukte entfernt. Der wäßrige Anteil wurde im Vakuum von 20–25 mm und 40° bis auf ein Volumen

von 50 ccm eingeengt. Nach wiederholtem Umrühren wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abgesssen 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—192° und 759 mm. Ausbeute an reinster Substanz 8 g (ca. 40 % der Theorie).

0.1470 g Subst.: 0.3386 g CO<sub>2</sub>, 0.1496 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO (115.11). Ber. C 62.55, H 11.38.

Gef. » 62.53, » 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- $\alpha$ -Pyrrolidyl-propan-1-ol, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>  
( $\alpha$ -Pyrrolidyl-äthyl-carbinol).

Diese Base wurde in gleicher Weise wie oben gewonnen. Das hierfür benötigte  $\alpha$ -Propionyl-pyrrol (1- $\alpha$ -Pyrrol-propan-1-on) wurde nach Oddos Angaben<sup>1)</sup> aus Pyrrol-magnesiumbromid und Propionylchlorid dargestellt. Die Ausbeute betrug 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 krystallinischer Form ab. So konnten aus 30 g Propionyl-pyrrol 72 g reinste Hydraminbase gewonnen werden. Durch Variieren der Alkohol-Konzentration wird sich die Ausbeute verändern lassen<sup>2)</sup>. Sdp. 95—98° (Ölbad 105—110°) und 17 mm. Sdp. 195—200° (mit freier Flamme) und 756 mm.

0.1781 g Subst.: 0.4267 g CO<sub>2</sub>, 0.1854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1143 g Subst.: 11.0 ccm N (22°, 763 mm).

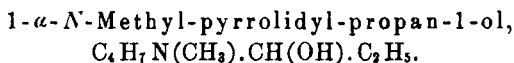
C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO (129.13). Ber. C 65.05, H 11.71, N 10.85.

Gef. » 65.34, » 11.65, » 11.00.

$\alpha$ -Pyrrolidyl-äthyl-carbinol ist eine schön krystallinische Base, die hygroskopisch ist und in ein Röhrchen gebracht, langsam erwärmt, bei 50° zu schmelzen beginnt. Aus dem Schmelzfluß erstarrt sie in stern-

<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> Vergl. J. N. Rakshit, C. 1913, I. 2021.

chenförmig angeordneten Krystallnadelchen, die an der Luft bald zerfließen. Sie hat einen starken, narkotischen Geruch, gibt als Nitrosamin die Liebermannsche Reaktion und hat ausgeprägte basische Eigenschaften.



Die Methylierung wurde in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, ausgeführt. Auch hier war die Ausbeute nur mäßig. Aus 4 g sekundärer Base wurden 1.2 g Methylbase erhalten. Zurzeit sind Versuche im Gange, die sekundären Basen mit Formaldehyd zu methylieren. Die Base siedet bei 92—95° (Ölbad 105—110°) und 17 mm. Sdp. 190—195° (mit freier Flamme) und 757 mm.

0.1233 g Sbst.: 0.3019 g CO<sub>2</sub>, 0.1298 g H<sub>2</sub>O. — 0.1307 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO (143.15). Ber. C 67.06, H 11.97, N 9.79.

Gef. » 66.78, » 11.78, » 9.88.

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

#### 410. Kurt Heß: Zur Kenntnis der Allyl-pyrrole.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. September 1913.)

Für synthetische Zwecke wurde das  $\alpha$ -Allyl-pyrrol benötigt, das das Kohlenstoff-Isomere des von G. Ciamician und M. Dennstedt<sup>1)</sup> schon beschriebenen *N*-Allyl-pyrrols ist. Aus den schönen Arbeiten Claisens<sup>2)</sup> über die auffallend leichte Verschiebbarkeit der Allylgruppe vom Phenol-Sauerstoffatom an das benachbarte Kohlenstoffatom konnte bei der mit Recht betonten großen Ähnlichkeit des Pyrrol- und Phenol-Kerns gefolgert werden, daß das gewünschte  $\alpha$ -Allyl-pyrrol durch eine ähnliche Umlagerung aus seinem Stickstoff-Isomeren entsteht. Doch zeigte sich das *N*-Allyl-pyrrol bei seiner großen Empfindlichkeit gegen brutalere Eingriffe für diese Zwecke nicht geeignet. Ein anderer Weg führte zum Ziel. Bringt man zu der ätherischen Lösung des Pyrrol-magnesiumbromids Allylbromid, so erfolgt unter ziemlich heftiger Reaktion die Bildung

<sup>1)</sup> B. 15, 2581 [1882].

<sup>2)</sup> B. 45, 3157 [1912].