

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

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

(Eingegangen am 29. September 1915.)

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

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

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

²⁾ A. 400, 96 [1913].

³⁾ B. 47, 1427 [1914].

Druck unterworfen, sondern im Vakuum aus dem Wasserbad von 50–60° destilliert. Mit den Wasserdämpfen ging ein Öl über, das sich an den Wandungen der gut gekühlten Vorlage zu herrlichen, schneeweißen Krystallen kondensierte, die in ihrer Form an Naphthalin erinnern. Sie wurden scharf abgenutscht, auf Ton verrieben und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 zum Trocknen gebracht. Nach ungefähr 5 Minuten zerfiel die Substanz unter leichter Explosion und Bildung von Kohle in eine schwarze Masse. Auch konnten Dämpfe von Bromwasserstoff hierbei nachgewiesen werden, so daß wir annehmen können, daß auch hier die Zerfallsreaktion in ähnlicher Weise, wie wir damals beim Chlorpyrrol angegeben haben, verläuft. Eine Probe des schneeweißen, feuchten Präparates in die Nähe einer Bunsen-Flamme gebracht zersetzte sich unter explosionsartiger Verpuffung, wobei Bromwasserstoffdämpfe, Kohle und Bromammonium auftreten. Es war uns nicht möglich, wegen der überaus großen Empfindlichkeit der Substanz diese in ganz trockenem und damit analysenreinem Zustande zu erhalten. Alle ausgeführten Analysen ergaben einen zu geringen Bromgehalt. Ebenso wenig gelang es, analysenreine Präparate durch Auflösen in Äther und Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium zu erhalten. Dunstete man nämlich den Äther vorsichtig ab, so trat sofort heftigste Zersetzung ein, bevor man noch die Substanz zur Wägung bringen konnte. Trotzdem zweifeln wir nicht, daß in dem krystallisierten Präparat Brompyrrol vorliegt, so wie es die Analogie zur Bildung des Chlorpyrrols fordert. Dagegen gelang es, ein Zersetzungsprodukt des Brompyrrols zur Analyse zu bringen, wenn man das nach der Grignardierung durch Zerlegung mit Eiswasser vom Äther befreite Reaktionsprodukt nicht im Vakuum, sondern beim gewöhnlichen Atmosphärendruck mit Wasserdämpfen destillierte. Dabei trat nach kurzer Zeit im Destillationskolben unter Abscheidung von kohligen Massen eine erhebliche Zersetzung ein, während die Wasserdämpfe ein süßlich riechendes, leicht flüchtiges, helles Öl mit sich führten. Da das Destillat von einigen mitgerissenen Teilchen der entstandenen harzigen Massen noch verunreinigt war, haben wir es nochmals im Vakuum destilliert und erhielten nun eine wäßrige Suspension eines klaren, öligen Produktes. Es konnte bequem vom Wasser, über dem es stand, im Scheidetrichter abgetrennt werden. Nach öfterem Ausschütteln mit Wasser, wodurch evtl. beigemengte Teile von unverändertem Pyrrol entfernt wurden, und nachfolgendem Trocknen des abgetrennten Öles mit Chlorcalcium erhielten wir ein stark nach Chloroform riechendes, leicht zersetzliches, stark lichtbrechendes, helles Öl, dessen Analysen auf

$$2 \text{ (pyrrolidin-2-yl)Br} \rightarrow \left(\text{pyrrolidin-2-yl} \right)_2 \text{Br} + \text{HBr}.$$

0.2711 g Sbst.: 0.2430 g AgBr. — 0.2102 g Sbst.: 0.1960 g AgBr. —
0.1120 g Sbst.: 0.1006 g AgBr.

Bei Zugabe von Jod zur Pyrrolmagnesiumlösung trat sofort eine weitgehende Zersetzung ein, so daß es uns hier nicht gelang, trotz tiefer Kühlung ein Reaktionsprodukt zu fassen. Genau wie Chlorpyrrol ist auch Brompyrrol eine Substanz, mit der uns bisher keinerlei Umsetzungen geglückt sind. Während beim Halogenindol das Halogenatom leicht beim Behandeln mit Alkalien durch Hydroxyl zu ersetzen ist, blieb der Versuch beim Halogenpyrrol erfolglos, denn es traten weitgehende Zersetzungen ein.

Wenn auch diese Substanzen durch ihre überaus große Zersetzlichkeit unsere Hoffnungen, mit ihnen weitere Umsetzungen vorzunehmen, nicht erfüllt haben, so glauben wir doch wegen ihres eigentümlichen Verhaltens noch einmal darauf zurückkommen zu dürfen.

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

(Eingegangen am 29. September 1915.)

Vor kurzer Zeit⁴⁾ wurde über eine Beobachtung Mitteilung gemacht, nach der sich sekundäre Hydramine der Pyrrolidinreihe durch die Einwirkung von Formaldehyd in tertiäre Aminoketone umzu-

1) Die Bestimmungen sind von drei verschiedenen Präparaten ausgeführt worden.

²⁾ Hr. cand. chem. Fritz Merck hat die Einwirkung von Formaldehyd auf 1-(α -Pyrrolidyl)-äthan-1-ol und auf 1-(α -Piperidyl)-äthan-2-ol ausgeführt, während Frl. Dr. Uibrig mich bei der Ausführung der anderen Reaktionen unterstützt hat. Hess.

³) B. 46, 3113, 4104 [1913].