

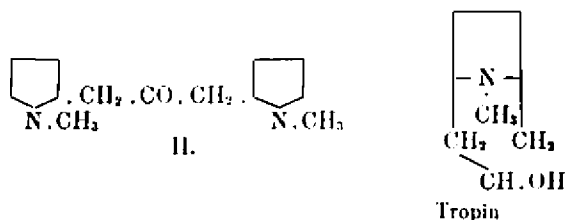
**286. Kurt Hess und Heinrich Fink: Über die Einwirkung von Derivaten der Drei-Kohlenstoff Reihe auf Pyrrol.**

(II. Mitteilung<sup>1)</sup> (vorläufig).)

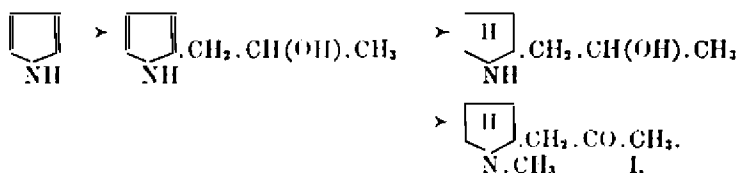
<sup>1</sup>Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 29. September 1915.)

Die Erkenntnis der Konstitution des Hygrins (I), Cuskygrins (II) und der Alkaloide der Tropinreihe hat gelehrt, daß diese Pflanzenbasen den Pyrrolidinring enthalten, der durch Abkömmlinge der Drei-Kohlenstoff-Reihe substituiert ist:



Unter Benutzung der Erfahrung, daß der Pyrrolkern in hervorragender Weise befähigt ist, nach den verschiedensten Methoden Substituenten aufzunehmen, haben wir durch die Synthese des Hygrins einen Weg gekennzeichnet, der vom Pyrrol ausgehend durch Substitution der Isopropylalkohol-Gruppe in die Reihe der Hygrin-Alkaloide führt:



Dadurch war die Gelegenheit zu weiteren Synthesen gegeben, die Cuskygrin, das bisher nicht synthetisch gebildet worden ist, und auch wenn möglich Tropin liefern konnten. Wir geben im Folgenden die bisherigen noch nicht abgeschlossenen Ergebnisse unserer Arbeit wieder, die sich mit der Substitution des Pyrrolkerns durch Derivate der Drei-Kohlenstoff-Reihe befaßt, und die durch den Eintritt des einen von uns in das Heer für die nächste Zeit unterbrochen werden mußte<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> I. Mitt. siehe K. Hess, B. **46**, 3113 [1913].

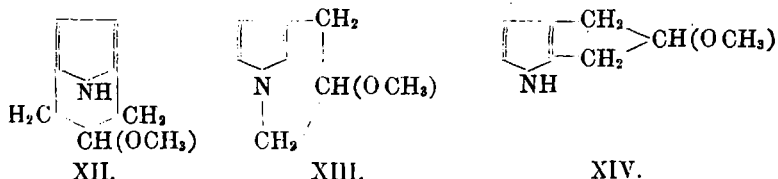
<sup>2)</sup> Hr. Dr. H. Fink ist im März in das Heer eingetreten.

Durch Einwirkung von Pyrrol-kalium auf Epichlorhydrin erhielten wir unter Chlorkalium-Austritt das 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2.3-oxyd (IV), das das Ausgangsmaterial für eine Reihe von Umwandlungen wurde (s. Experimentelles). Durch Anlagerung von Salzsäure entstand daraus das 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-ol-3-chlorid (V), das durch Methylierung in den Methyläther (VI) übergeführt werden konnte. Erst nachdem die Hydroxylgruppe in dieser Weise geschützt war, trat durch Einwirkung von Ätzkali unter Chlorwasserstoff-Austritt Ringschlußbildung wahrscheinlich in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff ein (VII, vorbehaltlich). Der größte Teil des Materials setzte sich aber unter Austausch des Chloratoms gegen die Hydroxylgruppe um und lieferte den Monomethyläther (VIII) eines 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2.3-diols (IX), das wir durch Anlagerung von Wasser an das oben erwähnte 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2.3-oxyd gewonnen haben. Es wurden daher eine Reihe alkalischer Mittel zur Erzielung einer besseren Ausbeute an Ringkörper auf das 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-methoxy-3-chlorid zur Einwirkung gebracht und dabei die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß sich Pyrrolkalium hierfür ausgezeichnet eignet. Man ist geneigt anzunehmen, daß hier die Halogenwasserstoff-Abspaltung durch Vermittlung etwa vorhandener Feuchtigkeit erfolgt, daß also das durch Wasserwirkung aus Pyrrolkalium entstandene Alkali für die Reaktion verantwortlich zu machen ist. Dem ist aber nicht so, da absolut wasserfreies Pyrrolkalium zumal in der im experimentellen Teil angegebenen Versuchsanordnung bessere Wirkung hat. Bei der Reaktion bildet sich aus dem Pyrrolsalz freies Pyrrol und Kaliumchlorid<sup>1)</sup>. Neben dem bicyclischen Ringkörper entsteht durch direkten Umsatz unter Eintritt eines zweiten Pyrrolrings eine Base von der Form X, die einen gewissen Zusammenhang mit dem Cuskygrin erkennen läßt. Wir sind bemüht, sie durch Umlagerung weiter für synthetische Zwecke nutzbar zu machen.

In der Erkenntnis der Halogenwasserstoff abspaltenden Wirkung des Pyrrolkaliums haben wir dieses auf den hierzu bereiteten Methyläther des symmetrischen Dichlorhydrins (XI) einwirken lassen und dabei in guter Ausbeute denselben bicyclischen Ringkörper erhalten, wie durch intramolekulare Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 1-(*N*-Pyrrol)-

<sup>1)</sup> Auch in anderen Fällen wurde diese Wirkung beobachtet. Läßt man Pyrrolkalium in indifferenten Suspensionsmitteln auf Brom-acetessigester einwirken, so erfolgt nicht Substitution des Pyrrolkerns durch das Acetessigester-Radikal, sondern es entsteht durch Halogenwasserstoff abspaltende Wirkung des Pyrrolkaliums Succinyl-bernsteinsäureester.

propan-2-methoxy-3-chlorid. Daneben gewannen wir eine neue isomere Base, für deren Konstitution die drei Möglichkeiten in Betracht kamen:



Daß die Substanz noch lebhaft mit Kalium reagiert, scheint die Konstitutionformel XIII auszuschließen. Gründe, die sich aus den Resultaten einer anderen Versuchsreihe ergeben haben, und über die wir auch berichten werden, machen die Form XII sehr wahrscheinlich, zumal dieses bicyclische Ringsystem die den  $\beta$ -Stellungen gegenüber bevorzugte Reaktionsfähigkeit der  $\alpha$ -Wasserstoffatome illustriert und die sich außerdem am Modell leicht ergibt, ohne daß dieses letztere Argument die Berechtigung hätte, stichhaltig zu sein. Wir sind damit beschäftigt, die beiden erhaltenen isomeren bicyclischen Ringbasen in dem eingangs angedeuteten Sinn weiter umzuwandeln. — Wir haben weiterhin den Essigester des symmetrischen Dichlorhydrins auf Pyrrolkalium einwirken lassen und insofern einen überraschenden Reaktionsverlauf aufgedeckt, als durch den Ester Acylierung des Pyrrolkerns unter Entstehung eines neuen Acetylpyrrols (XIII) neben der Bildung von 1-(N-Pyrrol)-propan-2.3-oxyd erfolgt war. (Reaktionsbilder siehe im experimentellen Teil.)

Über die Einwirkung von Epichlorhydrin auf Pyrrolmagnesiumbromid werden wir demnächst berichten.

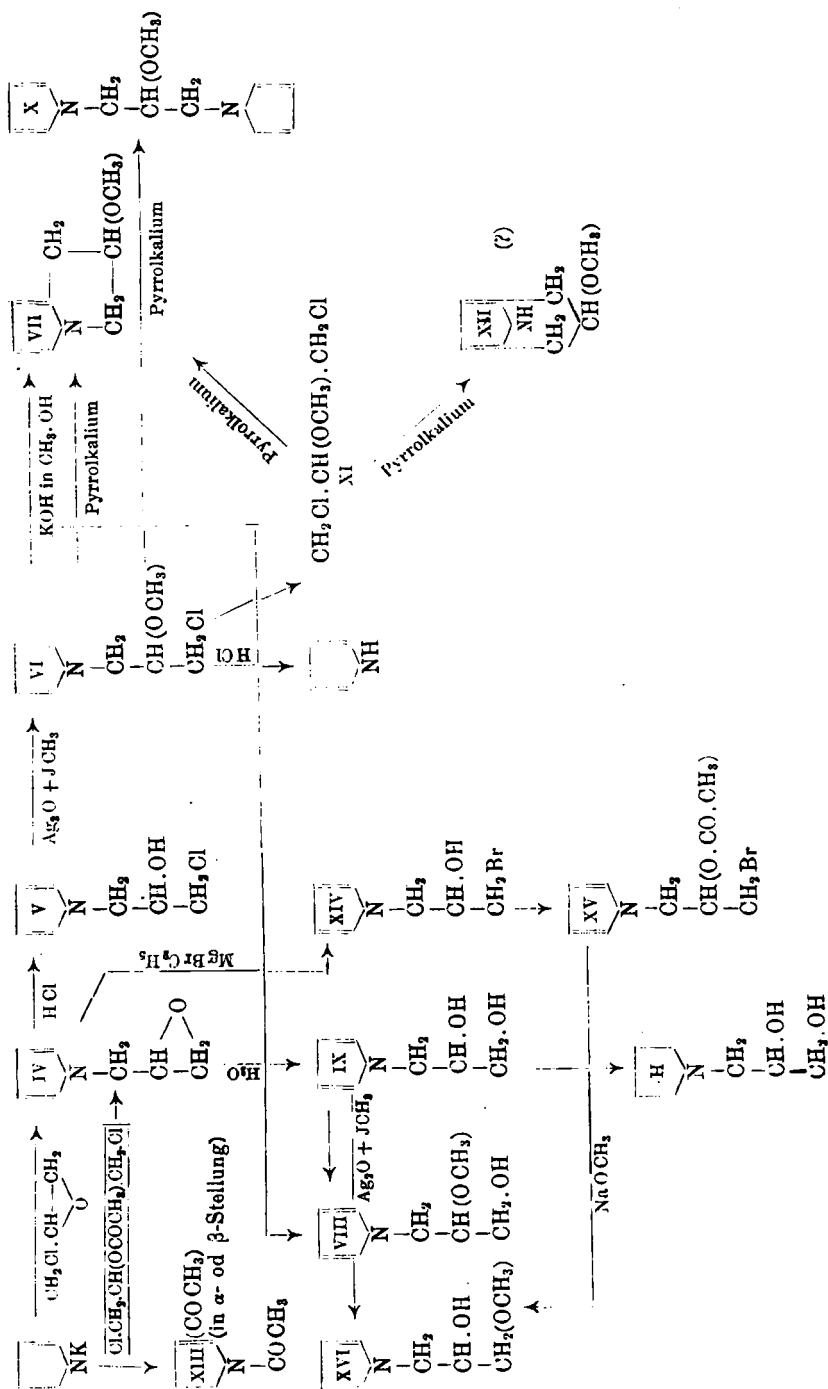
### Experimentelles.

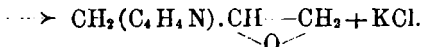
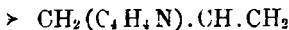
#### Einwirkung von Epichlorhydrin auf Pyrrol-kalium.



Die Umsetzung von Epichlorhydrin und Pyrrolkalium in wasserfreien Medien scheint in ähnlicher Weise zu erfolgen, wie sie von Wilhelm Traube<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Epichlorhydrin auf Natrium-malonester und ähnlichen Verbindungen beobachtet wurde. Auch in unserem Fall reagierte das Chloratom des Epichlorhydrins nicht primär mit dem Kaliumatom am Pyrrolkern. Es addiert sich vielmehr zunächst Pyrrolsalz an die Äthylenoxyd-Gruppe und erst wenn

<sup>1)</sup> W. Traube und E. Lehmann, B. 32, 720 [1899]; 34, 1971 [1901].



$$\text{CH}_2 \text{---} \underset{\text{O}}{\text{CH}_2} \text{---} \text{CH}_2 \text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_4\text{NK} \longrightarrow \text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}) \cdot \text{CH}(\text{OK}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$$

$$2\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$$


In einem dreifach tabulierten Kolben mit Rührer und intensiv wirkendem Rückflußkühler wurden durch ein Ölbad von 40° Temperatur 305 g Epichlorhydrin in 400 ccm ganz trockenem Äther gelöst, erwärmt und dann im Laufe von 3½ Stunden unter energischem Rühren allmählich 250 g fein gepulvertes Pyrrolkalium durch den dritten Tubus zugegeben. Hierbei trat zunächst besonders bei Zugabe der ersten Portionen eine recht lebhaft Reaktion ein, die durch jeweilige Unterbrechung der Zugabe zu regulieren ist. Nachdem die ganze Menge Pyrrolkalium in Reaktion gebracht ist, wird noch 5 Stdn. unter weiterem Turbinieren so erwärmt, daß die Lösung eben im Sieden verbleibt. Danach wurde das abgeschiedene Chlorkalium durch Schütteln mit ca. 400 ccm Wasser in Lösung gebracht und nach dem Abheben die wäßrig-alkalische Lösung angesäuert, wozu meist 20—30 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure genügten. Die sauer reagierende Lösung setzte etwas Harz ab, das durch Filtrieren entfernt wurde. Nachdem der Lösung dann durch zweimaliges Ausschütteln mit 50 ccm Äther noch weitere Anteile an Reaktionsprodukten entzogen waren, wurden die vereinigten ätherischen Anteile mit Wasser neutral gewaschen und durch frisch geglühte Pottasche energisch getrocknet. Man

kann durch Verdünnen der trocknen Lösung mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers nach längertägigem Stehen noch etwas Harz abscheiden und eine kaum gefärbte, ungetrübte Lösung erhalten. Doch zogen wir meist wegen Zeitersparnis die sofortige Aufarbeitung der Lösung vor. Aus dem nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltenen dunkler gefärbten Rückstand wurde im Vakuum zunächst das im Überschuß verwandte Epichlorhydrin abdestilliert. Es wurden so 80—90 g zurückgewonnen.

Dann erhielten wir von 88—96° (Ölbad 115—170°) bei 11 mm Druck das schon recht reine Rohprodukt des Propylenoxyd-Derivates in einer Ausbeute von 136—140 g, das bei nochmaliger Destillation ganz einheitlich siedete: Sdp. 93—94° (F. g. i. D., Ölbad 116—120°) bei 11 mm Druck. Der Kolbenrückstand betrug 95 g und stellte einen braun-gefärbten durchsichtigen Sirup dar. Aus ihm gewannen wir durch Destillation im Hochvakuum<sup>1)</sup> das dimere Produkt, das bei nachfolgender Destillation unter gewöhnlichem Druck bei 195—200° (Ölbad 115—120°) und 16 mm siedete (Ausbeute 22 g).

#### 1-(N-Pyrrol)-propan.2.3-oxyd.

0.1505 g Sbst.: 0.3766 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O. — 0.1496 g Sbst.: 0.3726 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O. — 0.1468 g Sbst.: 14.5 ccm N (19°, 755 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO (123.09). Ber. C 68.24, H 7.38, N 11.38.  
Gef. • 68.29, 67.93, • 7.40, 7.39, • 11.35.

Die Substanz ist ein leicht flüssiges, wasserklares Öl, das beim Stehen allmählich gelb wird. Sie hat einen ausgesprochenen senfölgartigen Geruch. Mit Pikrinsäure gibt sie keine Fällung, im übrigen zeigt sie Pyrrolcharakter. Die Propylenoxyd-Gruppe reagiert wie im Nachfolgenden gezeigt ist, den bekannten Reagenzien gegenüber normal.

#### Dimeres Produkt.

0.1130 g Sbst.: 0.2791 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O. — 0.1148 g Sbst.: 0.2840 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (246.18). Ber. C 68.24, H 7.38.  
Gef. • 67.36, 67.47<sup>2)</sup>, • 7.53, 7.42.

<sup>1)</sup> Die Destillation wurde unterbrochen, wenn das Destillat begann dickflüssig und gelb gefärbt überzugehen und sich Anzeichen einer beginnenden Zersetzung bemerkbar machten.

<sup>2)</sup> Trotz oft wiederholter Destillation gelang es nicht, Präparate zu gewinnen, die einen besseren Kohlenstoffwert gaben. Sie enthielten immer eine geringe Spur Magnesium, das sich nicht, ohne das Präparat zu zerstören, entfernen ließ.

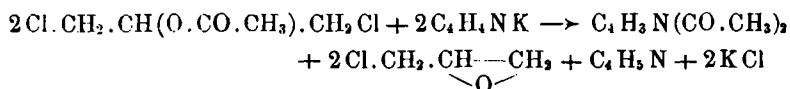
Molekulargewichtsbestimmung: 0.3251 g Sbst. ergaben in 10 g Naphthalin<sup>1)</sup> eine Depression von 1.00°. — 0.3155 g Sbst. ergaben in 10 g Naphthalin eine Depression von 0.90°.

Mol.-Gew. Ber. 246. Gef. I. 227, II. 245.

Die Substanz ist ein dickflüssiges, farbloses, geruchloses Öl, das sich leicht etwas gelb färbt. In kaltem und warmem Wasser löst sie sich schwer und reagiert darin gegen Lackmus indifferent; in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Xylol löst sie sich spielend. Das Öl läßt sich bei gewöhnlichem Druck destillieren. Das Derivat zeigt eine starke Fichtenspanreaktion. Gegen konzentrierte Salzsäure zeigt es sich recht beständig. Es löst sich in der Kälte darin mit gelber Farbe auf und gibt selbst beim Kochen keine Dunkelfärbung, die auf Verharzung schließen lassen könnte. In verdünnter Salzsäure ist die Substanz unlöslich.

Einwirkung von symmetrischem Dichlorisopropyl-essig-ester auf Pyrrol-kalium.

1-(N-Pyrryl)-propan-2.3-oxyd entsteht auch bei der Einwirkung von symmetrischem Acetodichlorhydrin auf Pyrrolkalium in indifferenten Lösungsmitteln. Wie ein nebenher entstehendes Produkt zeigt, ein (neues, noch nicht bekanntes) Diacetylpyrrol, geht diesem Alkylierungsprozeß eine Acetylierung voraus, wobei das Aceto-dichlorhydrin vermutlich intermediär in Epichlorhydrin und Acetylchlorid zerfällt. Die Reaktionen würden sich in folgender Weise abspielen:



Ob diese Umwandlungen sich gleichzeitig oder nach einander vollziehen, vermögen wir nicht bestimmt zu sagen. Möglicherweise tritt auch die Acetylgruppe unmittelbar mit Pyrrolwasserstoff in Reaktion, und durch Abspaltung von Salzsäure aus dem entstandenen Dichlorhydrin wird Epichlorhydrin gebildet, das dann weiter reagiert. Gemäß diesen Gleichungen haben wir die Mengenverhältnisse so gewählt, daß auf 1 Molekül Aceto-dichlorhydrin 2 Moleküle Pyrrolsalz kamen und haben so nahezu quantitative Umsetzungen erhalten. Auch hier entstanden nicht unbedeutende Mengen an dimerem Propylenoxyd-

<sup>1)</sup> E. Baumann und E. Fromm, B. 24, 1431 [1889]; vergl. auch Lehrbuch der analytischen Chemie von W. v. Miller und H. Kiliani, 4. Aufl., S. 586.

derivat. Das entstandene Diacetylpyrrol ist mit dem bisher bekannten  $\alpha, \alpha'$ -Diacetylpyrrol (Schmp. 161—162°)<sup>1)</sup> nicht identisch. Wir sind beschäftigt, die fragliche Konstitution aufzuklären.

43 g Ester wurden allmählich unter starkem Turbinieren zu einer am Rückflußkühler siedenden Suspension von 52 g frisch dargestelltem Pyrrolkalium in 100 ccm absolutem Benzol gegeben. Dabei trat lebhafte Reaktion ein. Während weiterer 4 Stunden wurde die Reaktionslösung unter Turbinieren im Sieden erhalten. Die erhaltene Reaktionsmasse wurde dann im Vakuum vom Benzol befreit und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Aus dem Äther wurde durch Fraktionieren 1-(*N*-Pyrryl)-propan-2.3-oxyd gewonnen, das mit einem Präparat nach der vorher beschriebenen Darstellungsweise identifiziert wurde. Sdp. 96—97° (Ölbad 118—121°), 19 mm Druck, Ausbeute 20—25 g. Außerdem wurden 7—9 g dimeres Derivat gewonnen. Sdp. 196° (Ölbad 215—220°), 16 mm Druck. Der beim Ausziehen mit Äther hinterbliebene, feste, gelbbraunliche Rückstand war das Gemenge von Chlorkalium und dem Kaliumsalz des Diacetylpyrrols. Die staubtrockne Masse wurde mit kaltem Wasser eben in Lösung gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert. Dabei schied sich das Diacetylpyrrol in schönen Prismen ab. Nach dem Abnutschen wurde noch eine kleine Menge durch Ausziehen mit Äther gewonnen. Die noch nicht ganz weiße Krystallmasse konnte durch Destillation im Vakuum gereinigt werden.

Sdp. 105° (Ölbad 115—120°) bei 16—17 mm Druck. Dabei erstarrte das Präparat bald in schönen, rechteckigen, prismatischen Tafeln, die aus warmem Petroläther, in dem sie recht erheblich löslich sind, beim Abkühlen in großen Prismen herauskommen und bei 55° schmelzen.

0.1020 g Subst.: 0.2364 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.1295 g Subst.: 11.1 ccm N (23°, 740 mm, über H<sub>2</sub>O abgelesen).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 63.53, H 6.00, N 9.27.

Gef. • 63.21, » 6.08, • 9.35.

In kaltem und warmem Wasser ist die Substanz schwer löslich. Diese Suspensionen reagieren auf Lackmus schwach sauer. In Alkalien löst sie sich leicht auf und scheidet sich durch Säurezusatz wieder ab. Durch Kochen mit Säuren entsteht durch Abspaltung der Acetylgruppe Essigsäure. In Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol löst sich das Derivat spielend, schwer dagegen in kaltem Ligroin und Petroläther. Eine alkoholische Auflösung gibt mit Eisenchloridlösung eine tief

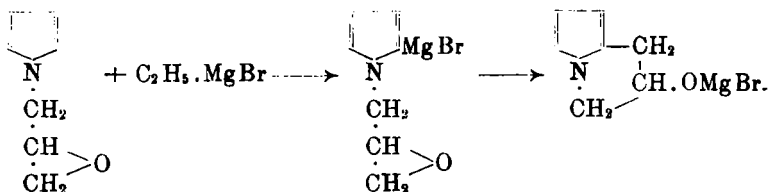
<sup>1)</sup> G. Ciamician und M. Dennstedt, B. 17, 2953 [1884].



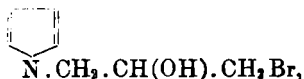
dunkelrote Färbung. Das Diacetylpyrrol-Derivat gibt ein schön krystallisiertes Kaliumsalz. Wir werden über diese Verbindung noch weiter berichten.

### Einwirkung von Grignard-Reagens auf 1-(*N*-Pyrryl)-propan-2.3-oxyd.

Die Erfahrungen, die uns bei der Einwirkung von Pyrrolmagnesiumbromid auf Äthylenoxyd<sup>1)</sup> und Propylenoxyd<sup>2)</sup> die Bildung von Pyrrolalkoholen gelehrt hatten, sollten auf das beschriebene *N*-Pyrrylpropylenoxyd übertragen werden, wobei nachfolgende Umsetzungen erwartet werden konnten:



Allein diese intramolekulare Umsetzung erfolgte nicht. Die Ringbildung konnte erst auf dem im Nachfolgenden beschriebenen Umwege erzielt werden. Die Einwirkung von Grignard-Reagens auf unser Oxyd ergab ohne die geringste Äthan-Entwicklung, was wir in der auf S. 1969 angegebenen Weise bestimmen konnten, zunächst unter lebhafter Reaktion ein Additionsprodukt<sup>3)</sup>, das bei Aufnahme mit Wasser wieder zerfiel, wobei aus den basischen Magnesiumsalzen von der Oxydgruppe Bromwasserstoff aufgenommen wurde, und das 1-(*N*-Pyrryl)-propan-2-ol-3-bromid,



lieferte, wobei zu bemerken ist, daß die Bildung des Bromhydrins nicht erst nach dem Ansäuern der Reaktionslösung mit Schwefelsäure erfolgte, also nicht auf die Entstehung von freiem Bromwasserstoff zurückgeführt werden kann.

Neben diesem Bromhydrin wurde, wenn bei etwas erhöhter Temperatur in Benzollösung gearbeitet wurde, als Nebenprodukt ein neuer Pyrrol-Alkohol gewonnen, dem nach dem Analysenresultat und dem

<sup>1)</sup> B. 48, 1891 [1915].

<sup>2)</sup> K. Hess, B. 46, 3116 [1913].

<sup>3)</sup> Das Additionsprodukt ergab weder beim Kochen in benzolischer Lösung, noch durch Behandeln mit überschüssigem Grignard-Reaktiv die ange-deutete Reaktion.

wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus folgende Konstitution zukommt:



Zu einem Grignard-Reagens aus 2.4 g Magnesium und 12 g Bromäthyl in 50 ccm Äther wurden in der üblichen Weise 12.3 g Propylenoxyd-Base tropfenweise gegeben. Es trat bei jedem Tropfen unter bald erfolgreicher Abscheidung eines festen weißen Niederschlages energische Reaktion ein, die nötigenfalls durch Eiskühlung zu mäßigen ist. Nach Beendigung der Operation, die 20—25 Minuten erfordert, wurde noch 1—2 Stunden am Rückfluß erwärmt (Ölbad 60°) und nach dem Aufgießen auf Eis der ätherische Anteil abgehoben und mit Äther die wäßrige Emulsion der Magnesiumsalze durch Digerieren wiederholt ausgewaschen. Jetzt erst haben wir den wäßrigen Anteil mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung nochmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Pottasche hinterließ der Äther ein farbloses sirupöses Öl, das nach der ersten Destillation analysenrein war. Sdp. 137—139° (Ölbad 160—170°) bei 14—15 mm. Es tritt bei der Destillation eine ganz geringe Zersetzung ein, wie ein geringer Harzrückstand im Kolben andeutet. Bei der Destillation größerer Mengen war daher das Siedeintervall etwas größer: 136—144° (Ölbad 160—195°), ohne daß dabei die Reinheit des Präparates zu wünschen übrig ließ; aus 12.3 g Propylenoxyd-Base wurden 15 g Bromhydrin gewonnen.

0.1186 g Subst.: 0.1795 g CO<sub>2</sub>, 0.0544 g H<sub>2</sub>O. — 0.1278 g Subst.: 7.4 ccm N (17°, 757 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>NOBr (204.01). Ber. C 41.17, H 4.94, N 6.87.

Gef. » 41.28, » 5.13, » 6.71.

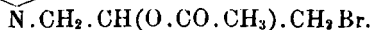
Wird dagegen nach der Bereitung des Grignard-Reagens in möglichst wenig Äther, und darauffolgender Zugabe von 100 ccm wasserfreiem Benzol, das Pyrrol-propylenoxyd in Benzol gelöst (1:1) zugegeben und dann 9 Stunden am Rückfluß gekocht, so ist eine teilweise Aufspaltung der Propylenoxydgruppe im Sinne der Bildung des vorstehenden homologen Pyrrol-Alkohols erfolgt. Man erhält nach der eben beschriebenen Aufarbeitung bei der Vakuumdestillation einen Vorlauf (1.5—2 g), der nach wiederholter Destillation halogenfrei war und den Sdp. 115—117° (130—135° Ölbad) bei 14 mm Druck zeigte. Die Substanz ist ein wasserhelles, etwas dickflüssiges Öl von schwachem Geruch, das sich in seinen Eigenschaften denen der anderen von uns beschriebenen Pyrrol-Alkohole streng anschließt.

0.1371 g Subst.: 0.3538 g CO<sub>2</sub>, 0.1202 g H<sub>2</sub>O. — 0.1427 g Subst.: 11.9 ccm N (22°, 760 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO (153.13). Ber. C 70.53, H 9.87, N 9.15.

Gef. » 70.83, » 9.81, » 9.63.

# Einwirkung von Acetylchlorid auf 1-(*N*-Pyrryl)-propan-2-ol-3-bromid,



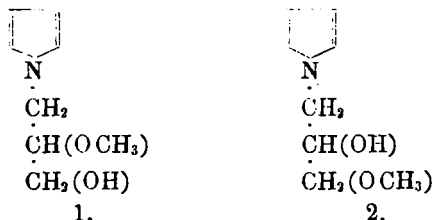
68.1 g Bromhydrin wurden in 100 ccm Äther gelöst und allmählich unter Kühlung mit einem Grignard-Reaktiv aus 8 g Magnesium und 40 g Bromäthyl versetzt. Unter starker Äthan-Entwicklung bildete sich das Alkoholat. Dieses wurde mit der berechneten Menge Acetylchlorid, d. i. 25.2 g reinem Acetylchlorid in 30 ccm Äther, versetzt. Die Umsetzung ist recht lebhaft und wird durch Umrühren und Durchmischen mit einem Glasstab unterstützt. Nach der Reaktion hat sich das Magnesiumsalz in fein verteiltem, körnigem Zustand abgeschieden, während sich der Essigsäure-Ester in der farblosen Lösung befindet. Nach der Aufnahme und Durchschütteln des sauren Reaktionsproduktes mit Wasser bis zur neutralen Reaktion wurde der ätherische Anteil über Pottasche getrocknet und der Äther vorsichtig abgedunstet. Es blieb ein völlig farbloser, etwas dickflüssiger Sirup von angenehmem, leicht aromatischem Geruch, der das Acetylderivat des Bromhydrins darstellt, wie sich aus den nachfolgend beschriebenen Reaktionen ergibt.

Der Ester ist sehr empfindlich. Beim Stehen an der Luft färbt er sich rosa und verharzt nach einiger Zeit vollends. Es war uns nicht möglich, ihn zu destillieren, da bei 125° Sdp. und 160° Ölbadtemperatur und 11 mm Druck vollständige Zersetzung eintrat. So haben wir ihn nicht zur Analyse gebracht, aber durch die Darstellung des schön krystallisierten entsprechenden Esters der *p*-Nitrobenzoesäure, der treffliche Analysendaten gab, seine Existenz sichergestellt. Er sollte uns als Material für die Darstellung des bicyclischen Ringsystems dienen. Doch verliefen mannigfach ausgeführte Reaktionen, welche die Abspaltung von Bromwasserstoff bezweckten, stets andersartig.

## Einwirkung von Natriumäthylat auf 1-(*N*-Pyrryl)-propan-2-acetylol-3-bromid.

Die Acetylverbindung aus 58 g Bromhydrin wurde in eine Auflösung von 6.6 g Natrium in ganz trockenem Methylalkohol gegeben. Es trat in der Kälte nur ganz langsam Bromnatrium-Abscheidung ein, die sich bei 15 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade auf 80° schnell vermehrte. Nach 12stündigem Stehen wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt und nach der Aufnahme mit 150 ccm Wasser mit Äther gründlich durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Pottasche hinterließ die ätherische Lösung nach dem Abdunsten 31.4 g halogenfreies Öl. Dieses Öl bestand aus mehreren Reaktionsprodukten, von denen wir bisher nur eines isoliert haben. Nach mehrmaligem fraktioniertem Destillieren ergab sich eine Hauptfraktion Sdp. 143° (Ölbad 160—165°) bei 12 mm Druck. Sie stellt den Monomethyläther des 1-(*N*-Pyrryl)-propan-2,3-diols dar und

ist wahrscheinlich durch Abspaltung von Acetyl bromid und Anlagerung von Natriummethylat entstanden.



Die Auswahl zwischen den beiden möglichen Isomeren (1, 2) vermögen wir durch den Vergleich mit dem aus dem 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-methoxy-3-chlorid durch Umsatz mit methylalkoholischem Ätzkali erhaltenen Methyläther-glykol zugunsten der Verbindung 2 zu entscheiden (vergl. S. 2002). Die Präparate sind bezüglich ihres Siedepunktes so verschieden, daß eine Verwechslung nicht möglich ist. Ein Gemisch der beiden Isomeren liegt in dem bei der Methylierung des 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-3-glykols mit Jodmethyl und Silberoxyd vor (vergl. S. 1999).

0.2075 g Sbst.: 0.4733 g CO<sub>2</sub>, 0.1549 g H<sub>2</sub>O. — 0.1367 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 749 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 61.90, H 8.45, N 9.03.

Gef. » 62.21, » 8.35, » 8.91.

Außerdem wurde noch die Bildung eines kohlenstoffreicheren Derivates beobachtet, das wir aber bis jetzt nicht in reinem Zustand dargestellt haben.

#### Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid auf 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-ol-3-bromid.

8.4 g Nitro-benzoylchlorid wurden zu dem Magnesiumbromidsalz aus 10 g 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-ol-3-bromid, das in der vorher beschriebenen Weise erhalten wurde, gegeben und das Reaktionsprodukt durch Aufnahme mit Wasser, Ausäthern, Ausschütteln des Äthers mit Alkali zur Entfernung der Nitro-benzoesäure, Trocknen der gut gewaschenen ätherischen Lösung und Abdunsten des Äthers isoliert. Der sirupöse Rückstand erstarrte bald zu einem Krystallkuchen. Nach mehrmaligem Umlösen der Krystalle aus Äthylalkohol, wobei die Verunreinigungen schwer löslich waren, schmolzen diese bei 79–80°.

0.1164 g Sbst.: 0.2050 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O. — 0.1180 g Sbst.: 0.2070 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br (353.04). Ber. C 47.59, H 3.71.

Gef. » 48.03, 47.84, » 3.79, 3.74.

Die Substanz löst sich in kaltem Äthylalkohol schwer, 1.7 g davon lösen sich in 20 ccm heißem absolutem Alkohol. Beim langsamen Abkühlen erscheint sie daraus in Drusen undeutlicher Krystallformen. Beim langsamen Abdunsten einer ätherischen Auflösung krystallisiert sie in quadratischen Würfeln.

Einwirkung von Wasser auf 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2.3-oxyd  
(1-[*N*-Pyrrol]-propan-2.3-diol),



Ebenso leicht wie Salzsäure lagert das Propylenoxyd-Derivat auch Wasser an. Für die Anlagerung war nachfolgende Vorschrift am günstigsten:

Eine Emulsion von 40 g Pyrrol-derivat und 200 ccm Wasser wurde 15 Stunden im Rohr im Emil Fischerschen Schüttelbad auf 100° erhitzt. Es empfiehlt sich, die Reaktion in einer Stickstoff-Atmosphäre vorzunehmen. Nach der Reaktion war der Rohrinhalt eine klare, nur wenig gelblich gefärbte Lösung, die sich auch auf Zusatz weiterer Mengen Wasser nicht trübte. Im Vakuum (15 mm) wurde bei 30—35° das Wasser entfernt und dann der Kolbenrückstand fraktioniert.

Das entstandene Glykol ist ein dickflüssiges, wasserklares Öl, das bei 15 mm Druck zwischen 167° und 168° bei einer Ölbad-Temperatur von 185—200° unzersetzt siedete<sup>1)</sup>. Ausbeute 40.5 g. Im Kolben blieben 7.5 g eines sirupösen Harzes zurück.

0.1210 g Sbst.: 0.2648 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1639 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 762 mm, über 33-prozentiger Kalilauge abgelesen).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (141.10). Ber. C 59.53, H 7.86, N 9.93.

Gef. » 59.68, » 7.89, » 9.81.

Das Öl ist vollkommen geruchlos und von bitterem Geschmack. In Äther und Wasser ist es gleich gut löslich. Ebenso löst es sich in Benzol, in Toluol dagegen schwer, in Xylol ist es fast unlöslich. Bringt man das Glykol unter Abkühlung in überschüssige Schwefelsäure und läßt man die Mischung dann allmählich auf Zimmertemperatur kommen, so tritt nach kurzer Zeit unter schwacher Rosafärbung gelinde Erwärmung ein. Nachdem das Reaktionsprodukt noch einige Zeit sich selbst überlassen war, wurde vorsichtig unter Kühlen mit Wasser verdünnt und nach dem Alkalisieren mit Natronlauge

<sup>1)</sup> Das Glykol wurde mit Platinmohr und Wasserstoff in Eisessiglösung zum Pyrrolidinderivat reduziert, worüber schon berichtet wurde. K. Hess, B. 46, 3123 [1913].

durch Wasserdampf-Destillation in fast quantitativer Ausbeute 1-(*N*-Pyrryl)-propan-2.3-oxyd erhalten.

Durch Einwirkung von Silberoxyd und Jodmethyl auf das Pyrrol-Glykol sollte die Bildung des Dimethyläthers erreicht werden. Eine Auflösung von 11.2 g Glykol und 23 g Jodmethyl in 10 ccm absolutem Methylalkohol wurde unter Umschütteln nach und nach mit 20 g frisch gefälltem Silberoxyd behandelt. Es trat allmählich unter Erwärmung lebhafte Reaktion ein, die nachher noch durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt wurde. Nach dem Abfiltrieren und gründlichen Auswaschen des Halogensilbers mit warmem Methylalkohol wurde eingedunstet und im Vakuum fraktioniert. Zwischen 110—123° (Ölbad 135—140°) und 17 mm Druck ging die Hauptmenge über. Der Siedepunkt konnte trotz wiederholter Fraktionierung nicht einheitlich erhalten werden. Die Fraktion besitzt, wie die Analyse zeigt, die Zusammensetzung eines Monomethyläthers des Glykols. Dem unscharfen Siedepunkt sowie den bei der Destillation beobachteten Schlieren nach handelt es sich um ein Gemisch von beiden möglichen Monomethyläthern, die beide einheitlich noch auf anderem Wege erhalten werden konnten (s. S. 1996 und S. 2002).

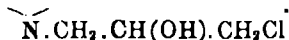
Wir haben zunächst darauf verzichtet, etwa durch nochmalige Behandlung dieser Fraktion mit Jodmethyl und Silberoxyd die Methylierung bis zum Dimethyläther durchzuführen.

0.1335 g Sbst.: 0.9034 g CO<sub>2</sub>, 0.1041 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (155.11). Ber. C 61.89, H 8.45.

Gef. „ 61.98, „ 8.73.

Einwirkung von Salzsäure auf 1-(*N*-Pyrryl)-propan-2.3-oxyd,



Das Pyrryl-propanoxyd lagert glatt Salzsäure an, ohne dabei wesentlich zu verharzen, wenn man in ätherischer Lösung unter Eiskühlung arbeitet.

131 g frisch destillierte Pyrrolbase wurden in Portionen von 20—30 g in 100—125 ccm absolutem Äther mit einem langsamen Strom trockner Salzsäure unter Eiskühlung solange behandelt, bis die Lösung nichts mehr absorbierte; dies kann man bequem durch Geruch feststellen. Es ist wichtig, daß man nicht unnötig länger Salzsäure einleitet, da sonst weitgehende Verharzung eintritt. Während der Absorption wird Wärme frei. Die Lösung färbt sich gelb und scheidet ein wenig Harz ab. Nach der Reaktion wurde sofort mit je 20—30 ccm Wasser gut durchgeschüttelt, wobei die Verunreinigungen in dem wasserlöslichen Anteil verblieben, und die Ätherlösung ganz farblos wurde. Die ver-

einten ätherischen Lösungen wurden über Pottasche getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert.

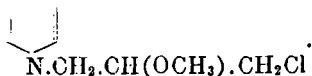
Das 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-ol-3-chlorid ging sofort analysenrein über. Sdp. 109—110° (Ölbad 140—160°) bei 12 mm Druck; Sdp. 122.5° (F. b. 100° i. D.) (Ölbad 160°) bei 19—20 mm Druck. Ausbeute 156 g, d. i. 93 % der Theorie.

0.0940 g Sbst.: 0.1806 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O. — 0.1937 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 745 mm, über Wasser abgelesen).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ONCl (159.55). Ber. C 52.65, H 6.32, N 8.78.

Gef. » 52.40, » 6.60, » 8.49.

Methylierung des 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-ol-3-chlorids,



Nach vielfältigen Variationen ergab sich für die Methylierung die Methode mit Jodmethyl und Silberoxyd. Wir haben im ganzen 150 g Chlorhydrin verarbeitet.

Portionen von 30 g Substanz wurden mit 30 g (d. i. 1½ Mol., Theorie verlangt 20 g) trockenem Silberoxyd und 45 g Jodmethyl (Theorie verlangt 24.5 g) 48 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei das Silberoxyd in Portionen so zugegeben wird, daß am ersten Tage die Hälfte der angegebenen Menge, im Laufe des nächsten Tages in zwei Portionen die andere Hälfte benutzt wird. Da die Halogenabspaltung auch zum gewissen Betrag im Pyrrolmolekül stattfindet und dabei zur Bildung des Propylenoxyd-Derivates führt, haben wir nach dem Abnutschen und gründlichen Auswaschen des Halogensilbers mit Äther die getrocknete ätherische Lösung mit trockener, gasförmiger Salzsäure behandelt, um das Propylenoxyd in das Chlorhydrin überzuführen, denn letzteres läßt sich vom entstandenen Methyläther leichter durch Destillation trennen, als das Oxyd. Hierbei ist wichtig, daß die Salzsäure unter Eis-Kochsalz-Kühlung bei fortwährendem Umschütteln und in nicht mehr Reaktionsprodukt eingeleitet wird, als 20—30 g Ausgangsmaterial entsprechen, wobei die Lösung am günstigsten ist, wenn auf 20 g ursprüngliches Chlorhydrin etwa 100—120 ccm Äther kommen. Unterbleibt eine dieser Maßregeln, so tritt starke Verharzung ein. Der Salzsäurestrom wird sofort unterbrochen, wenn Geruch nach Salzsäure in der Lösung auftritt. Dann wird rasch die überschüssige Salzsäure durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Nachdem die Hauptmenge Äther durch vorsichtige Destillation mit Hempel-Aufsatz abgedunstet war, wurde der Rückstand im Wasserdampfstrom destilliert, um eine Trennung beider Reaktionsprodukte vorzubereiten. Bei einem Reaktionsöl, das sich aus 80 g Chlorhydrin ergab, destillierten wir etwa ¾ Stunden, bis ca. 1½ l Destillat erhalten waren, das dann die Hauptmenge an Methylätherderivat enthielt, während die Hauptmenge Chlorhydrin noch zurückgeblieben war. Beide Anteile wurden ausgesalzen und erschöpfend mit möglichst wenig Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung

von Methylätherderivat über Pottasche und vorsichtigem Abdunsten des Äthers wurde neben einem kleinen Vorlauf, auf den wir später noch zurückkommen, das Reaktionsprodukt im Siedeintervall 104—107.5° (Ölbad 130—135°) bei 12 mm herausdestilliert. Die Anteile, die über 107.5° destillieren, bestanden aus dem Gemisch von Reaktionsprodukt und Ausgangsmaterial und wurden zusammen mit den bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebenen Anteilen einer abermaligen Methylierung unterworfen, wobei im oben angegebenen Verhältnis Jodmethyl und Silberoxyd so berechnet werden, als ob das Produkt reines Chlorhydrin sei. Diese Nachmethylierung wird nun so oft wiederholt, als es die Mengen an bei der Wasserdampfdestillation zurückgewonnenem reinem Chlorhydrin und an Destillat vom Siedepunkt über 107.5° (Ölbad 135°) bei 12 mm Druck verlohnen. Auf diese Weise wurden aus 150 g Ausgangsmaterial 113—118 g der Fraktion von 104—107.5° erhalten. Durch weitergehende Fraktionierung, die bei diesen Mengenverhältnissen jetzt recht einfach verlief, wurden 105—115 g analysenreines Material erhalten. Sdp. 103.5—105° (Ölbad 125—132°) bei 20 mm.

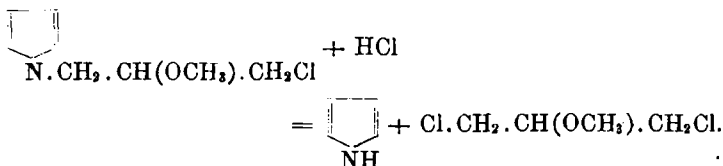
0.1237 g Sbst.: 0.2513 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O. — 0.1644 g Sbst.: 12 ccm N (22°, 742 mm, über Wasser abgelesen). — 0.1430 g Sbst.: 9.95 ccm N (18°, 746 mm, über Wasser abgelesen). — 0.1420 g Sbst.: 0.1190 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NOCl (173.566). Ber. C 55.31, H 6.97, N 8.01, Cl 20.43.

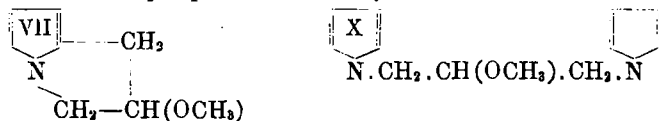
Gef. » 55.40, » 6.86, » 8.03, 7.90, » 20.73.

Der Chloräther ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl von angenehmem, blumigem Geruch.

Der bei der Aufarbeit erhaltene Vorlauf siedete nach mehrmaligem Destillieren bei 48—50° (Ölbad 75°) bei 19 mm Druck und war mit dem im Nachfolgenden beschriebenen 1.3-Dichlor-2-methoxy-propan identisch. Die Ausbeute aus dem verarbeiteten Ausgangsmaterial betrug 0.9 g. Durch die Einwirkung der Salzsäure war also eine teilweise Spaltung im Sinne folgender Gleichung eingetreten:



Über die Einwirkung von Pyrrolkalium auf 1-(N-Pyrryl)-propan-2-methoxy-3-chlorid.



In einem Becherglas, das mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und einem verkorkbaren weiten Röhrchen versehen war, wurden 30 g Pyrrol, das



mit Pottasche getrocknet und frisch destilliert war, im Glycerinbad von 140° unter Umrühren erhitzt und allmählich 3.4 g metallisches Kalium durch das Röhrchen eingetragen. Als alles Kalium umgesetzt war, wurde ein langsamer, gut getrockneter Wasserstoffstrom durch das Röhrchen über die Flüssigkeit geleitet und dann 15 g Methyläther-Derivat durch den Tropftrichter zugegeben. Während 2½ Stunden wurde die Suspension bei 120—130° gehalten, wobei Pyrrolkalium in Umsetzung trat und Chlorkalium sich ausschied. Das Reaktionsprodukt wurde mit 50 ccm Wasser versetzt und mit  $\frac{1}{1}$ -Schwefelsäure neutralisiert. Hierzu waren 18 ccm erforderlich, was 0.7 g unverbrauchtem Kalium entspricht. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung durch Pottasche entwässert und nach dem Abdunsten des Äthers das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert.

Dabei wurden ca. 14 g Pyrrol zurückgewonnen, außerdem erhielten wir zwei Hauptfraktionen:

1. 74—84° (90—140° Ölbad) bei 20 mm (Ausbeute 4.6—5 g).

2. 106—152° (140—180° Ölbad) bei 20 mm (Ausbeute 5 g), aus denen nach mehrmaligem Fraktionieren zwei schöne, einheitliche Öle zu gewinnen waren: das niedersiedende Derivat war chlorfrei und stellte seinen Analysen nach ein intramolekulares Salzsäure-Abspaltungsprodukt des Ausgangsmaterials dar, aller Wahrscheinlichkeit nach das in  $\alpha$ -Stellung kondensierte bicyclische Ringsystem (VII). Sdp. 73—74° (Ölbad 100—104°) bei 20 mm (Ausbeute 2—2.5 g).

0.1012 g Sbst.: 0.2598 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O. — 0.1375 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 739 mm, über Wasser abgelesen).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO (136.098). Ber. C 70.02, H 8.09, N 10.22.

Gef. • 70.02, H 8.34, » 10.07.

Der Äther ist ein leicht bewegliches Öl von höchst intensivem, nicht unangenehmem Geruch.

Das höher siedende Derivat ist das intermolekulare Reaktionsprodukt (X) zwischen Chloräther-Derivat und Pyrrolkalium. Sdp. 149.5—150.5° (Ölbad 180—185°) bei 20 mm (Ausbeute 2.8—3.5 g).

0.1058 g Sbst.: 0.2727 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O. — 0.1239 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 744 mm, über Wasser abgelesen).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (204.148). Ber. C 70.54, H 7.90, N 13.72.

Gef. • 70.29, • 7.89, • 13.66.

Das 1.3-(*N*-Pyrrol)-2-methoxy-propan ist ein farb- und geruchloses, dickflüssiges, recht beständiges Öl, das als Material zur Umlagerung in die entsprechende Pyrrol-Verbindung geeignet sein dürfte. Wir behalten uns die Ausarbeitung vor.

Über die Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf  
1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-methoxy-3-chlorid.

Wir haben die Chlorwasserstoff-Abspaltung zum bicyclischen Ringkörper auch durch methylalkoholisches Kali erreicht. Doch ist

die Ausbeute an dieser Base schlecht. Der größte Teil des Chlorides wird durch Austausch der Chlorgruppe gegen die Hydroxylgruppe verändert. 5 g Substanz wurden mit 12 ccm 20-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge und 10 ccm Methylalkohol 4½ Stunden im Rohr auf 130—135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und nach dem Aussalzen wiederholt mit Äther durchgeschüttelt, der Äther und Methylalkohol im Vakuum abgedunstet und nach nochmaliger Aufnahme mit Äther und Trocknen der ätherischen Lösung über Pottasche der Rückstand fraktioniert destilliert. Nach öftmalig wiederholtem Destillieren gewannen wir zwei einheitliche Fraktionen.

1. Siedepunkt 79—82° (Ölbad 103—107°) bei 26 mm Druck. Das Präparat wurde mit dem bicyclischen Ringkörper (VII) identisch befunden. (Ausbeute 1—1½ g.)

2. Sdp. 105—108° (Ölbad 130—140°) bei 26 mm Druck. (Ausbeute 1.3—1.6 g.) Die Substanz war das Methyläther-glykol der Konfiguration



0.1418 g Sbst.: 0.3236 g CO<sub>2</sub>. — 0.1837 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 732 mm, über Wasser abgelesen).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (155.12). Ber. C 61.89, H 8.45, N 9.03.

Gef. „ 62.24, „ 8.69, „ 9.00.

Die Substanz ist ein wasserklares Öl von etwas dickflüssiger Konsistenz, fast geruchlos, leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser.

Über die Darstellung des symmetrischen Dichlor-propanhydrin-methyläthers, Cl.CH<sub>2</sub>.CH(OCH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.Cl.

In die Lösung von 50 g Dichlorhydrin und 85 g Jodmethyl wurden in Portionen 45 g Silberoxyd so eingetragen, daß diese zunächst aus ca. 2—3 g bestanden und später vergrößert wurden. Nach Zugabe jeder Portion wurde geschüttelt und wenn sich zu starke Erwärmung bemerkbar machte, am Brunnen gekühlt. Deutlich sichtbar war die Bildung von Jodsilber. Wenn sich nur noch wenige Anteile Silberoxyd in der gelben Masse zeigten, wurde die nächste Portion Oxyd zugesetzt. Die Operation nahm ca. einen Arbeitstag in Anspruch. Wir ließen noch über Nacht stehen und nutschten dann den Schlamm von Halogensilber und überschüssigem Silberoxyd an der Pumpe ab. Der Silberbestand wurde in der Reibschale durch mehrmaliges Verreiben mit Äther erschöpfend ausgelaugt, wobei die benutzte Äthermenge jedesmal energisch abgesaugt wurde. Waschäther und Hauptmenge des Reaktionsproduktes wurden vereinigt und zur Überführung von nebenher durch Salzsäureabspaltung entstandenem Epichlorhydrin in Dichlorhydrin die Lösung

mit Salzsäuregas eben gesättigt. Nach dem Durchschütteln der salzsäurehaltigen Lösung mit Wasser, Trocknen über Pottasche und sehr vorsichtigem Abdunsten des Äthers aus einem Wasserbad von 38—44° mit Hempelaufsatz wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Neben dem Methyläther wurde Dichlorhydrin gewonnen, das sich besser von ersterem trennen läßt, als das fast gleich hoch siedende Epichlorhydrin.

Nach mehrmaligem Fraktionieren erhält man 40—45 g reinsten *symm.*-Dichlor-propanhydrin-methyläther vom Sdp. 47.5° (Wasserbad 65°) bei 20 mm. F. g. i. D., während die Theorie 55.4 g erfordert (Sdp. 159—159.5° bei 740 mm, Faden bis 20° im Dampf.) Außerdem wurden 5—7 g Dichlorhydrin zurückerhalten.

0.1617 g Sbst.: 0.1980 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O. — 0.1505 g Sbst.: 0.3045 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub> (142.99). Ber. C 33.57, H 5.64, Cl 49.60.

Gef. » 33.41, » 5.54, » 50.06.

Der neue Äther ist eine leichtflüssige, stark lichtbrechende, sehr erfrischend riechende Substanz von großer Flüchtigkeit. Es empfiehlt sich, bei der Destillation im Vakuum das Destillat intensiv zu kühlen.

Einwirkung von Kaliumacetat auf *symm.*-Dichlor-aceton,  
Cl·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·O·CO·CH<sub>3</sub>.

30 g symmetrisches Dichlor-aceton werden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit einer Auflösung von 30 g entwässertem Kaliumacetat (für den Ersatz von 1 Atom Chlor berechnen sich 23.2 g) in ca. 100 ccm absolutem Eisessig 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dabei schieden sich 18 g Chlorkalium ab, während sich für den Ersatz von 1 Atom Chlor 17.5 g berechnen. Trotz des Überschusses an Acetat ist also nur ein Chloratom in Reaktion getreten. Die Reaktionslösung wurde unter guter Kühlung mit konzentrierter Sodalösung neutralisiert, wobei die Temperatur von 5° nicht überschritten wurde. Die schwach alkalische Lösung wurde dann im Kempfschen Äther-Extraktionsapparat ausgiebig behandelt (12 Stdn. Extraktionsdauer) und nach dem Trocknen über Pottasche der Ester aus der ätherischen Lösung durch Destillation isoliert. Sdp. 112—114° (Ölbath 140—145°) bei 16 mm Druck. Ausbeute 16—17 g.

0.1213 g Sbst.: 0.1786 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O (nach Dennstedt). — 0.1874 g Sbst.: 0.1778 g AgCl (Carius).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl (150.52). Ber. C 39.87, H 4.69, Cl 23.56.

Gef. » 40.16, » 4.92, » 23.47.

Über die Einwirkung von *symm.*-Dichlor-propanhydrin-methyläther auf Pyrrolkalium (in Benzollösung).

59 g Pyrrolkalium, das kurz vorher im Reaktionsgefäß in der gleichen Weise, wie oben beschrieben wurde, bereitet war, wurden in

60 ccm trockenem Benzol suspendiert und unter Erwärmen (Glycerinbad 90°) bei Rückflußkühlung im Wasserstoffstrom allmählich 40 g Dichlorisopropylmethyläther zutropfen lassen. Nach Beendigung der Reaktion, was nach ca. 1 Stunde der Fall war, wurde noch  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bei 90° turbinert, um nach Möglichkeit alles Pyrrolkalium umzusetzen. Die schwach verfärbte Reaktionslösung wurde mit 50 ccm Wasser solange durchgeschüttelt bis das entstandene Chlorkalium in Lösung gegangen war und dann ausgeäthert. Der wäßrige Anteil wurde mit  $\frac{1}{1}$ -Schwefelsäure neutralisiert, wozu 120 ccm notwendig waren, was einer Menge von 12.6 g unverbrauchtem Pyrrolkalium entspricht, und dann wiederholt nach vorhergehendem Aussalzen mit Kochsalz ausgeäthert. Die ätherischen Anteile wurden über Pottasche getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers und Benzols im Vakuum, fraktioniert destilliert. Nach oftmals wiederholtem Destillieren konnten zwei einheitliche analysenreine Fraktionen gewonnen werden.

1. Fraktion: Sdp. 73.5—75° (105—130° Ölbad) bei 11 mm Druck. Die Substanz zeigte sich in allen ihren Eigenschaften identisch mit der bicyclischen Ringbase aus 1-(*N*-Pyrrol)-propan-2-methoxy-3-chlorid, was auch noch durch die Analysen dreier verschiedener Präparate bestätigt gefunden wurde.

1. Präparat: 0.1444 g Subst.: 0.3688 g CO<sub>2</sub>, 0.1041 g H<sub>2</sub>O.
2. » : 0.1367 g Subst.: 0.3490 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O.
3. » : 0.1217 g Subst.: 0.3125 g CO<sub>2</sub>, 0.0899 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO (137.098). Ber. C 70.02, H 8.09.  
Gef. » 69.60, 69.63, 70.03, » 8.11, 7.96, 8.27.

Außer diesem Körper entsteht ein Isomeres vom Sdp. 104.5—106° (Ölbad 140—150°) bei 11 mm Druck, dem vielleicht die in dem einleitenden Teil angegebene Form (XII) zukommt. Diese Substanz ist beträchtlich empfindlicher als die vorerwähnte. Unverändert hält sie sich nur in geschlossenen Gefäßen. Sie destilliert im Wasserstoffstrom farblos über, wird aber an der Luft schnell dunkel. Sie ist dickflüssig und hat einen schwachen Pyrrolgeruch.

0.1313 g Subst.: 0.3358 g CO<sub>2</sub>, 0.0938 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO (137.098). Ber. C 70.02, H 8.09.  
Gef. » 69.74, » 7.99.