

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1931, Nr. 2.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

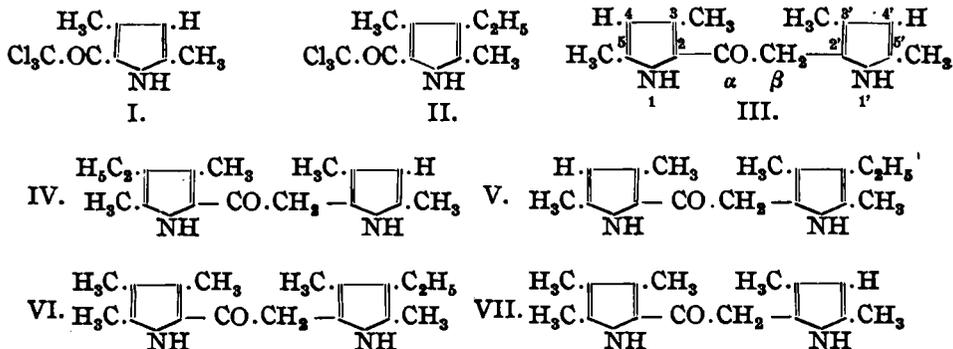
4. Februar.

28. H. Fischer und Pierre Viaud:
Synthese einiger Pyrrole und Dipyrrol-äthanone.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1930.)

Im Chlorophyll-Molekül, sowie im Uroporphyrin ist die Stellung einer bzw. mehrerer Carboxylgruppen umstritten. Diese Carboxylgruppen zeichnen sich durch leichte Abspaltbarkeit aus, können infolgedessen nicht als Propionsäure-Reste enthalten sein. Eine der Bindungs-Möglichkeiten wäre das Haften an den die Pyrrolkerne verbindenden Methingruppen, und es ergab sich daher die Aufgabe der Synthese an der Methingruppe carboxylierter Pyrrromethene. Die Möglichkeit, solche Körper zu synthetisieren, war u. a.¹⁾ gegeben durch Kondensation von Pyrrolen mit einer α -Trichlor-aceto-Seitenkette mit trisubstituierten Pyrrolen und sekundärer Verseifung der CCl_3 -Gruppe. Aus diesem Grunde synthetisierten wir eine Reihe derartiger Pyrrole durch Umsetzung von di- und trisubstituierten Pyrrolen mit Trichlor-acetonitril²⁾. 2,4-Dimethyl-pyrrol gibt so in guter Ausbeute den schön kristallisierten Körper I, der



aus dem Imin durch Verseifung leicht erhältlich ist. Daß dem Körper wirklich die angegebene Konstitution zukommt, wurde exakt bewiesen durch Reduktion mit Zinkstaub-Eisessig zum 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol. 2,4-Dimethyl-pyrrol wurde dann weiter mit Hilfe von Cyankohlen säure-ester in 2,4-Dimethyl-pyrrol-5-glyoxylsäure-ester

¹⁾ Über die Synthese eines 3,4,5,3',4',5'-Hexamethyl-carbäthoxy-pyrrromethens und des entsprechenden Methans wird demnächst mit Hrn. Hierneis berichtet.

²⁾ vergl. hierzu B. 55, 1943 [1922] bzw. 2390.

übergeliefert, der sich leicht zur freien Glyoxylsäure verseifen läßt, die gegen den Einfluß von Brom beständig ist. Bei der Bromierung tritt Brom in die β -Stellung ein, ohne daß Abspaltung des α -Glyoxylsäure-Restes eintritt. Bei der Behandlung von I mit Brom tritt das Halogen in den Kern ein.

Auch in Kryptopyrrol läßt sich der Trichlor-aceto-Rest in α -Stellung zum Pyrrol II einführen. Der Konstitutionsbeweis wurde wieder erbracht durch reduktive Erzeugung des Acetylkörpers, der durch Behandlung von Kryptopyrrol mit Eisessig bequem erhältlich ist, einer Methode, die schon früher zur Einführung des Acetylrestes ausgearbeitet war³⁾. Vor kurzem beobachtete Houben⁴⁾ die Spaltung von aromatischen Trichlor-acetimido-Verbindungen mit alkohol. Kali zu Nitrilen unter Chloroform-Abspaltung, und es lag nahe, auch hier diese Umsetzung zu versuchen. In der Tat gab das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-trichloraceto-pyrrol-imin-Chlorhydrat mit alkohol. Kali unter Chloroform-Abspaltung in guter Ausbeute das schon früher auf anderem Wege erhaltene α -Cyan-kryptopyrrol⁵⁾.

Aus 2.3.4-Trimethyl-pyrrol wurde gleichfalls die Trichlor-aceto-Verbindung, reduzierbar zu 2.3.4-Trimethyl-5-acetyl-pyrrol, gewonnen, während in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen der Acetylrest mit Acetonitril sich nicht einführen ließ. Dagegen tritt der Chlor-aceto-Rest nach der genannten Methode glatt ein; es entsteht 2.3.4-Trimethyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol⁶⁾. 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol gab ebenfalls eine schön krystallisierte Trichlor-aceto-Verbindung.

Leider gelang die Kondensation der Trichlor-aceto-Körper mit di- und trisubstituierten Pyrrolen bis jetzt nicht zu wohl definierten Produkten. Es entstanden Farbstoffe mit wenig charakteristischen Absorptions-Erscheinungen, die keine Neigung zur Krystallisation besaßen.

Beim Phylloporphyrin steht trotz Synthese noch nicht eindeutig die Verknüpfungsart zweier Pyrrolkerne fest. Zur Diskussion steht eine Gruppe $-\text{CH}:\text{CH}-$ oder $\text{>C}:\text{CH}_3$ zwischen zwei Pyrrolkernen⁷⁾. Durch Verwendung von Pyromethanen bzw. Pyromethenen, die an der verbindenden Methingruppe durch Alkylreste substituiert sind, wäre eine Entscheidung möglich gewesen, das war der Grund für die Gewinnung von Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl]-pyrro-äthyl-methan und des entsprechenden Propyl-Körpers. Diese entstehen schön krystallisiert durch Kondensation von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit den entsprechenden Aldehyden. Ihre Dehydrierung zu den entsprechenden Methenen ist bis jetzt nicht gelungen, wenigstens wurde kein krystallisiertes Material erhalten.

Weiterhin bearbeiteten wir das Gebiet der Äthanone⁸⁾, weil die Verknüpfung zweier Pyrrolkerne durch eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CO}-$ im Chlorophyll möglich ist. Zu diesem Zweck führten wir zunächst den Chlor-acetyl-Rest in 2.4-Dimethyl-pyrrol⁹⁾, in 2.3.4-Trimethyl-pyrrol und in Kryptopyrrol-

³⁾ H. Fischer, Halbig u. Walach, A. **452**, 276 [1927].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **123**, 316 [1929].

⁵⁾ H. Fischer, Halbig u. Walach, A. **452**, 296 [1927].

⁶⁾ H. Fischer, Walach, A. **450**, 123 [1926].

⁷⁾ H. Fischer u. Helberger, A. **480**, 235 [1930].

⁸⁾ H. Fischer u. W. Kutscher, A. **481**, 199 [1930]. Die Nomenklatur der Äthanone ist aus der vorstehenden Formel zu ersehen.

⁹⁾ H. Fischer, B. Weiß u. M. Schuberth, B. **56**, 1197 [1923].

carbonsäure ein, zu Körpern, die durch gute Krystallisations-Fähigkeit ausgezeichnet sind. 2.4-Dimethyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol nimmt in β -Stellung leicht ein Brom-Atom auf. Zur näheren Charakterisierung wurden alle 3 Chlor-aceto-Körper mit Anilin zu den entsprechenden gut krystallisierten Aniliden umgesetzt. Die Chlor-aceto-Körper setzten wir dann mit der Grignard-Verbindung von di- und trisubstituierten Pyrrolen um. Gewonnen wurden die Äthanone III—VII. Ihre Umsetzung mit α, α' -gebromten Pyromethenen führt zu Farbstoffen, die bis jetzt nicht in krystallisiertem Zustande gewonnen werden konnten, die Versuche werden aber fortgesetzt.

Nahe lag es, die Chlor-aceto-Körper der Einwirkung von Sulfurylchlorid zwecks Abbaus der in α -Stellung befindlichen Methylgruppe zum Formylrest oder zur Carboxylgruppe zu unterwerfen, von denen zunächst der Chlor-aceto-Körper des Kryptopyrrols einer näheren Untersuchung unterzogen wurde. Erhalten wurden ein schön krystallisiertes Mono- und Dichlor-Derivat. Der Dichlor-Körper läßt sich leicht zum 4-Methyl-3-äthyl-5-[chlor-aceto]-2-formyl-pyrrol umsetzen. Der Aldehyd ist reaktionsfähig und soll noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

Beschreibung der Versuche.

2.4-Dimethyl-5-[trichlor-acetyl]-pyrrol (I).

Bei 0° wird eine Lösung von 10 ccm 2.4-Dimethyl-pyrrol¹⁰⁾ und 15.5 ccm Trichlor-acetonitril in 45 ccm trockenem Chloroform unter Kühlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Stehen über Nacht saugt man das wenig gefärbte Ketimin-Chlorhydrat ab und hydrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur. Ausbeute 22 g schön krystallisiertes Material. Zur Analyse wird mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 108—109°.

4.098 mg Sbst.: 5.995 mg CO₂, 1.235 mg H₂O. — 3.520 mg Sbst.: 0.174 ccm N (17°, 719 mm).

C₈H₈ONCl₃ (240.5). Ber. C 39.84, H 3.32, N 5.71. Gef. C 40.09, H 3.39, N 5.50.

2.4-Dimethyl-5-[trichlor-acetyl]-pyrrol ist gegen Alkohol beständig; auch nach 4-stdg. Kochen in absol. Alkohol erhält man das unveränderte Ausgangsmaterial. Mit Zinkstaub-Eisessig entsteht beim 45 Min. langen Kochen das schön krystallisierte 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol. Der Misch-Schmp. des bei 119—120° schmelzenden Körpers gab mit dem bekannten Pyrrol vom Schmp. 121° keine Depression.

2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-[trichlor-acetyl]-pyrrol.

In eine Suspension von 3 g 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol und 5 ccm Trichlor-acetonitril in einem Gemisch von 10 ccm absol. Äther und 10 ccm Chloroform wird trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung bei 0° eingeleitet. Nach Stehen über Nacht wird das abgeschiedene Ketimin-

¹⁰⁾ Bei der Gewinnung des 2.4-Dimethyl-pyrrols wurde als Nebenprodukt ein krystallisierter Körper vom Schmp. 121—123° beobachtet (in der Fraktion 150—170° bei 12 mm Druck), der beim Misch-Schmp. mit 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol eine erhebliche Depression gab, dieses also nicht sein kann. Nach der Analyse handelt es sich um einen Körper mit vermutlich einem Sauerstoffatom. Gef. C 70.64, H 7.98, N 11.43 (Mol.-Gew. 197).

Chlorhydrat mit Alkohol und Wasser zerlegt und das neue Keton aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Schmp. 173—174°. Ausbeute 60—70%.

4.582 mg Sbst.: 9.510 mg CO₂, 2.720 mg H₂O. — 8.900 mg Sbst.: 12.14 mg AgCl.
C₁₂H₁₂O₃NCl₃ (324.5). Ber. C 42.23, H 3.84, Cl 34.08. Gef. C 42.14, H 4.56, Cl 33.74.

2.4-Dimethyl-3-brom-5-[trichlor-acetyl]-pyrrol.

Eine Suspension von 10 g 2.4-Dimethyl-5-[trichlor-acetyl]-pyrrol in 5 ccm Eisessig wird mit 36 ccm einer 25-proz. Lösung von Brom in Eisessig übergossen, wobei alsbald heftige Bromwasserstoff-Entwicklung eintritt. Man hält die Temperatur auf 30—40°, läßt nach $\frac{3}{4}$ Stdn. abkühlen und bekommt eine schöne Krystallisation von 11.5 g Bromkörper. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt der Körper bei 145—146°.

4.840 mg Sbst.: 5.385 mg CO₂, 0.990 mg H₂O. — 3.240 mg Sbst.: 0.135 ccm N (16°, 720 mm).

C₉H₇ONCl₃Br (319.5). Ber. C 30.14, H 2.20, N 4.39. Gef. C 30.34, H 2.29, N 4.66.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[trichlor-acetyl]-pyrrol (II).

Eine Lösung von 2 ccm Kryptopyrrol und 2.8 ccm Trichlor-acetonitril in 6 ccm Chloroform wird mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt; nach Stehen über Nacht wird das abgeschiedene Ketimin-Chlorhydrat abgesaugt und mit 200 ccm Wasser umgesetzt. Ausbeute: 4 g. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt das Keton bei 101—102°.

4.078 mg Sbst.: 6.670 mg CO₂, 1.710 mg H₂O.

C₁₀H₁₂ONCl₃ (268.5). Ber. C 44.68, H 4.47. Gef. C 44.65, H 4.69.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-acetyl-pyrrol.

Durch Behandlung mit Zinkstaub-Eisessig läßt sich der eben beschriebene Trichlor-aceto-Körper leicht zu dem obigen Pyrrol reduzieren. Schmp. 111—112°. Ausbeute etwa 70%. Der Körper wurde identifiziert durch Misch-Schmp. mit 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-acetyl-pyrrol, das durch 2-stdg. Kochen von 1 ccm Kryptopyrrol mit 5 ccm Eisessig gewonnen war. Die Reaktionsmasse wird in 30 ccm Chloroform gegossen, mit Wasser zur Entfernung des Eisessigs mehrmals ausgeschüttelt; die getrocknete Chloroform-Lösung hinterläßt nach Abdampfen ein Öl, das auf Zugabe von Petroläther bald krystallinisch erstarrt. Schmp. 111—112°. Misch-Schmp. ohne Depression.

4.123 mg Sbst.: 10.960 mg CO₂, 3.350 mg H₂O. — 2.490 mg Sbst.: 0.191 ccm N (16°, 724 mm).

C₁₀H₁₆ON (165). Ber. C 72.72, H 9.36, N 8.48. Gef. C 72.50, H 9.03, N 8.63.

Einwirkung von 20-proz. methylalkohol. Kali auf 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[trichlor-acetimin]-pyrrol-Chlorhydrat: 0.5 g Ketimin-Chlorhydrat werden bei 0° mit 3 ccm methylalkohol. Kali übergossen und 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Man gießt in Eiswasser (man beobachtet Chloroform-Geruch); der entstandene Niederschlag wird aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute: 0.12 g farbloses, krystallisiertes Material vom Schmp. 132—134°. Der Misch-Schmp. mit Material¹¹⁾ anderer Gewinnung gab keine Depression.

2.254 mg Sbst.: 0.372 ccm N (17°, 711 mm).

C₉H₁₂N₂ (148). Ber. N 18.91. Gef. N 19.03.

¹¹⁾ A. 452, 296 [1927].

2.3.4-Trimethyl-5-[trichlor-acetyl]-pyrrol.

Es wird nach dem eben beschriebenen Verfahren gewonnen, umkrystallisiert aus Ligroin. Schmp. 114—115°. Ausbeute: 90% d. Th.

4.671 mg Sbst.: 7.340 mg CO₂, 1.675 mg H₂O.

C₉H₁₀ONCl₃ (254.5). Ber. C 42.43, H 3.91. Gef. C 42.80, H 3.91.

Der Trichlor-acetyl-Körper läßt sich mit Zinkstaub-Eisessig zum bekannten 2.3.4-Trimethyl-5-acetyl-pyrrol reduzieren. Schmp. 135—136°. Misch-Schmp. ohne Depression.

2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-[trichlor-acetyl]-pyrrol.

2 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol, 2.8 ccm Trichlor-acetonitril und 5 ccm Chloroform werden in der beschriebenen Weise zum Ketimin-Chlorhydrat umgesetzt. Durch Verseifung mit Wasser erhält man in ausgezeichneter Ausbeute die Trichlor-acetyl-Verbindung, die nach Umkrystallisieren aus Benzin bei 145—146° schmilzt.

5.017 mg Sbst.: 7.855 mg CO₂, 1.540 mg H₂O. — 3.780 mg Sbst.: 0.161 ccm N (18°, 710 mm).

C₁₀H₁₀O₂NCl₃ (282.5). Ber. C 42.48, H 3.54, N 4.95. Gef. C 42.70, H 3.43, N 4.67.

2.4-Dimethyl-3-brom-5-[chlor-acetyl]-pyrrol.

2.4-Dimethyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol¹²⁾ (durch Arbeiten in Chloroform-Lösung wurde die Ausbeute auf 84% gesteigert) nimmt bei der Bromierung leicht ein Brom-Atom in den Kern auf und gibt das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 184—186° schmelzende 2.4-Dimethyl-3-brom-5-[chlor-acetyl]-pyrrol.

4.910 mg Sbst.: 0.245 ccm N (20°, 713 mm).

C₉H₁₀ONBrCl (250.4). Ber. N 5.55. Gef. N 5.45.

2.4-Dimethyl-pyrrol-5-glyoxylsäure-ester.

2 ccm 2.4-Dimethyl-pyrrol, 2 ccm Cyan-kohlensäure-ester in 7 ccm Chloroform werden mit trockenem Chlorwasserstoff bei 0° gesättigt. Nach 24 Stdn. wird im Vakuum eingedampft, der ölige Rückstand wird 3-mal mit 100 ccm Eiswasser behandelt und von wenig Harz abfiltriert. Nach 1-tägigem Stehen wird die ausgeschiedene Krystallisation abgesaugt und durch Umlösen aus Alkohol-Wasser gereinigt. Schmp. 60—61°.

5.425 mg Sbst.: 12.200 mg CO₂, 3.005 mg H₂O. — 2.961 mg Sbst.: 0.200 ccm N (19°, 711 mm).

C₁₀H₁₈O₃N (195). Ber. C 61.53, H 6.60, N 7.17. Gef. C 61.33, H 6.29, N 7.38.

Durch Verseifen mit 10-proz. NaOH läßt sich die freie Glyoxylsäure gewinnen, die bei 164—165° unt. Zers. schmilzt. Aus Wasser umkrystallisierbar.

3.145 mg Sbst.: 6.615 mg CO₂, 1.545 mg H₂O. — 2.379 mg Sbst.: 0.182 ccm N (18°, 712 mm).

C₈H₈O₃N (167). Ber. C 57.48, H 5.98, N 8.37. Gef. C 57.66, H 5.45, N 8.40.

¹²⁾ B. 56, 1197 [1923].

Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl]-pyrro-äthyl-methan.

10 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol werden mit 4 g Propionaldehyd versetzt und am Rückflußkühler ein Tropfen konz. Salzsäure zugefügt. Sofort beginnt lebhaftere Reaktion, die nach Abklingen durch 10 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbade bei 60° zu Ende geführt wird. Die ganze Masse erstarrt zum Krystallbrei. Nach Abkühlen wäscht man gründlich mit Äther aus und erhält 10.5 g = 87% d. Th. des gewünschten Methans vom Schmp. 200—202°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol geht der Schmp. auf 208—209° in die Höhe.

5.500 mg Sbst.: 14.670 mg CO₂, 4.020 mg H₂O.

C₁₉H₂₆O₂N₂ (314). Ber. C 72.85, H 7.99. Gef. C 72.75, H 8.18.

Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl]-pyrro-propyl-methan.

Die Kondensation wird in der gleichen Weise wie eben beschrieben mit Hilfe von *n*-Butyraldehyd durchgeführt. Der erhaltene Körper wird aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 213—214°.

4.600 mg Sbst.: 12.155 mg CO₂, 3.555 mg H₂O. — 3.200 mg Sbst.: 0.241 ccm N (18°, 721 mm).

C₂₀H₂₈N₂O₂ (328). Ber. C 73.20, H 8.53, N 8.53. Gef. C 73.07, H 8.64, N 8.38.

In analoger Weise wurde die Gewinnung des Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl]-pyrro-propenyl-methans versucht. In der Tat entsteht mit Crotonaldehyd und Spuren von Chlorwasserstoff ein schön krystallisierter Körper vom Schmp. 236—238°, dessen Analysen aber mit der Theorie keine völlige Übereinstimmung gaben. Es bleibt deswegen noch dahingestellt, ob dem Körper tatsächlich die eben genannte Konstitution zukommt.

Dipyrrol-äthanone.

[3.4.5-Trimethyl-pyrrol]-[3'.5'-dimethyl-pyrrol]-2.2'-äthanon (α).

Zu einer Grignard-Lösung aus 0.8 g Magnesium, 2.5 ccm Bromäthyl in 7 ccm Äther gießt man 3 g 2.4-Dimethyl-pyrrol und 3 g 2.3.4-Trimethyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol in 20 ccm Äther hinzu. Sofort beginnt lebhaftere Reaktion, die durch 4-stdg. Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade beendet wird. Mit Hilfe von konz. Chlorammonium-Lösung wird die ätherische Lösung zerlegt, und man erhält durch Umlösen aus Alkohol eine schöne Krystallisation vom Schmp. 168°.

4.087 mg Sbst.: 11.090 mg CO₂, 3.065 mg H₂O. — 3.665 mg Sbst.: 0.392 ccm N (19°, 720 mm).

C₁₆H₂₁N₂O (245). Ber. C 73.77, H 8.20, N 11.48. Gef. C 74.00, H 8.39, N 11.85.

[3.5-Dimethyl-pyrrol]-[3'.5'-dimethyl-4'-äthyl-pyrrol]-2.2'-äthanon (α).

Der Körper wird gewonnen durch Vereinigung von 2.4-Dimethyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol mit Kryptopyrrol entsprechend angegebener Vorschrift. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Schmp. 162 bis 163°.

4.704 mg Sbst.: 12.785 mg CO₂, 3.620 mg H₂O. — 3.920 mg Sbst.: 0.377 ccm N (17°, 730 mm).

C₁₆H₂₃ON₂. Ber. C 74.37, H 8.59, N 10.85. Gef. C 74.03, H 8.61, N 10.87.

In einem Versuch wurde durch Extraktion mit Benzol als Nebenprodukt eine gut krystallisierte Verbindung vom Schmp. 229° (korr.) gewonnen. Sie hat dieselbe Zusammensetzung:

4.995 mg Sbst.: 13.665 mg CO₂, 3.680 mg H₂O. — 2.900 mg Sbst.: 0.274 ccm N (18°, 729 mm).

Gef. C 74.61, H 8.24, N 10.63.

Vielleicht handelt es sich um ein dimeres Produkt.

[3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolyl]-[3'.5'-dimethyl-pyrrolyl]-2.2'-äthanon (α).

Wird nach dem gleichen Verfahren durch Umsetzung von 2.4-Dimethylpyrrol mit [Chlor-acetyl]-kryptopyrrol¹³⁾ gewonnen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 156°.

4.402 mg Sbst.: 11.450 mg CO₂, 3.400 mg H₂O. — 2.920 mg Sbst.: 0.279 ccm N (18°, 711 mm).

C₁₈H₂₂ON₂ (258). Ber. C 74.37, H 8.59, N 10.85. Gef. C 74.03, H 8.64, N 10.48.

Der Misch-Schmp. mit obigem Isomeren gab eine erhebliche Depression.

[3.4.5-Trimethyl-pyrrolyl]-[3'.5'-dimethyl-4'-äthyl-pyrrolyl]-2.2'-äthanon (α).

Der Körper wird gewonnen durch Umsetzung von 2.3.4-Trimethyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol mit Kryptopyrrol in der beschriebenen Weise. Die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol reine Substanz schmilzt bei 157°.

5.598 mg Sbst.: 15.485 mg CO₂, 4.375 mg H₂O. — 3.800 mg Sbst.: 0.355 ccm N (19°, 720 mm).

C₁₇H₂₄ON₂ (272). Ber. C 74.97, H 8.86, N 10.29. Gef. C 75.44, H 8.75, N 10.35.

Bis-[3.5-dimethyl-pyrrolyl]-2.2'-äthanon (α).

Mit 1.6 g Magnesium, 7 g Bromäthyl und 20 ccm absol. Äther wird eine Grignard-Lösung bereitet. Man gießt hierzu 6 ccm 2.4-Dimethyl-pyrrol und eine Suspension von 10 g 5-[Chlor-acetyl]-2.4-dimethyl-pyrrol in 20 ccm Äther. Sofort beginnt lebhafte Reaktion, die durch 5-stdg. Kochen auf dem Wasserbade unter Rückfluß beendet wird. Mit konz. Chlorammonium-Lösung wird die ätherische Lösung zerlegt, wobei sich etwas Harz abscheidet, und man erhält nach dem Umlösen aus Alkohol ein schön krystallisiertes Produkt vom Schmp. 175°. Zur Analyse wurde durch Benzol-Extraktion umkrystallisiert. Schmp. 179° (korr.).

4.147 mg Sbst. (im Vak. bei 80° getrockn.): 11.160 mg CO₂, 2.805 mg H₂O. — 4.595 mg Sbst.: 12.250 mg CO₂, 3.175 mg H₂O. — 3.490 mg Sbst.: 0.392 ccm N (20°, 705 mm). — 3.950 mg Sbst.: 0.441 ccm N (20°, 717 mm).

C₁₄H₁₈ON₂. Ber. C 73.00, H 7.88, N 12.17.

Gef. „ 73.39, 72.71, „ 7.57, 7.73, „ 12.14, 12.27.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol¹⁴⁾.

a) 1 Mol.: Man suspendiert 1 g obigen Pyrrols in 20 ccm Äther und gibt langsam bei 0° 0.68 g Sulfurylchlorid in 3 ccm Äther zu. Nach Stehen

¹³⁾ B. 56, 1208 [1923].

¹⁴⁾ B. 56, 1208 [1923].

über Nacht saugt man die Krystallisation ab. Durch Umlösen aus Äther erhält man Nadeln, die bei 123—125° schmelzen.

3.565 mg Sbst.: 0.191 ccm N (16°, 718 mm). — 3.163 mg Sbst.: 4.03 mg AgCl.

$C_{10}H_{13}ONCl_2$ (234). Ber. N 5.98, Cl 30.4. Gef. N 5.98, Cl 31.4.

b) 2 Mol.: Beim Umsatz der gleichen Menge 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol mit der doppelten Menge Sulfurylchlorid wurde nach 2 Tagen die Lösung mit Eiswasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum verdampft. Aus Äther wurden schön krystallisierte, weiße Nadeln vom Schmp. 113—114° erhalten, die auf Grund der Analyse bereits der 3-Äthyl-4-methyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol-2-aldehyd waren. Der Körper läßt sich leicht aus Wasser umkrystallisieren.

3.380 mg Sbst.: 8.015 mg CO₂, 1.935 mg H₂O. — 3.395 mg Sbst.: 0.195 ccm N (16°, 725 mm). — 10.16 mg Sbst.: 6.82 mg AgCl.

$C_{10}H_{12}O_2NCl$ (213.5). Ber. C 56.13, H 5.61, N 6.57, Cl 16.6.

Gef. „ 56.34, „ 5.58, „ 6.47, „ 16.61.

[Chlor-acetyl]-kryptopyrrol-carbonsäure.

0.3 ccm Chlor-acetonitril in 2 ccm Chloroform werden mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt; man fügt dann 0.6 g 2.4-Dimethyl-pyrrol-3-propionsäure hinzu und leitet noch einige Minuten Chlorwasserstoff durch. Nach 12-stdg. Stehen im Eisschrank ist Krystallisation eingetreten; diese wird abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Die Krystallisation, sowie der Rückstand gibt, mit Wasser umgesetzt, den Chlor-aceto-Körper, der zur Analyse aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 212 bis 213°. Ausbeute 0.56 g.

4.776 mg Sbst.: 9.475 mg CO₂, 2.490 mg H₂O. — 3.010 mg Sbst.: 0.154 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{11}H_{14}O_3NCl$ (243.5). Ber. C 54.20, H 5.75, N 5.75. Gef. C 54.11, H 5.83, N 6.11.

2.3.4-Trimethyl-5-[anilino-acetyl]-pyrrol: Wird gewonnen durch Umsetzung von 2.3.4-Trimethyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol mit Anilin in der Kälte. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 194—196°.

4.068 mg Sbst.: 0.420 ccm N (16°, 723 mm).

$C_{15}H_{18}ON_2$ (242). Ber. N 11.57. Gef. N 11.62.

2.4-Dimethyl-5-[anilino-acetyl]-pyrrol wird gewonnen durch Umsetzung von 2.4-Dimethyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol mit Anilin in der Kälte. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 207°.

3.875 mg Sbst.: 0.422 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2$ (228). Ber. N 12.28. Gef. N 12.19.

2.4-Dimethyl-3-brom-5-[anilino-acetyl]-pyrrol ist erhältlich aus 2.4-Dimethyl-3-brom-5-[chlor-acetyl]-pyrrol mit Anilin. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmp. 205—210° (unt. Zers.).

4.605 mg Sbst.: 0.368 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{14}H_{18}ON_2Br$ (307). Ber. N 9.12. Gef. N 8.95.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[anilino-acetyl]-pyrrol: 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[chlor-acetyl]-pyrrol, in analoger Weise mit Anilin umgesetzt, gibt den Körper obiger Konstitution. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 181—183°.

4.935 mg Sbst.: 0.494 ccm N (20°, 718 mm).

$C_{16}H_{20}ON_2$ (156). Ber. N 10.93. Gef. N 11.02.