

der Luminescenz der Zähne kürzlich⁸⁾ beschrieben haben. In Hydroxyl-Apatit eingelagerte Eiweiß-Substanzen sind hier Ursache der Luminescenz-Effekte. Die gleichen organischen Verbindungen ergaben, in Monocalciumphosphat eingebettet, keine Wirkung, die in Parallele hätte gesetzt werden können. Wir untersuchten schließlich noch, ob etwa metallische Zugaben in kleinster Konzentration im Monophosphat Luminescenz-Wirkungen auslösen können. Wie erwartet, wurden keinerlei Effekte beobachtet, als wir Kupfer, Wismut und auch Mangan als bekannte Phosphorogene erprobten. Das mit Kupfer versetzte Phosphat nahm eine bläuliche Eigenfarbe bei stärkerem Erhitzen an, während Kupferspuren im Hydroxyl-apatit zu rötlich gefärbten Produkten führen, die wir vor kurzem in einer Untersuchung über den Kupfer-Gehalt der Zähne⁹⁾ eingehend beschrieben haben. Wir benutzen die Gelegenheit vorliegender Arbeit, um ergänzend zu unsern erwähnten Versuchen nachzutragen, daß bereits der englische Forscher Henry Basset¹⁰⁾ im Jahre 1917 die zufällig bei Gebrauch eines Autoklaven beobachtete Rotfärbung geglühten Oxy-apatits unter Erwähnung der Gabrielschen Angaben auf Kupfer zurückführen konnte. Mit dem Kupfer-Gehalt der Zähne hat sich Basset nicht befaßt.

Unsere Versuche über Monocalciumphosphat als Grundlage von Organophosphoren werden fortgesetzt. Wir hoffen, besonders auch durch Übertragung der neu gefundenen Präparations-Bedingungen auf die anderen Erdalkalimonophosphate und die Prüfung einer größeren Anzahl organischer Verbindungen, allgemein wichtige neue Erkenntnisse auf dem in Rede stehenden Gebiet gewinnen zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir wieder für die dauernde materielle Unterstützung.

29. Adolf Sonn: Über die Konstitution der Pyrroline.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1934.)

Die aus Pyrrol und seinen *N*-Alkyl- und *C*-Alkyl-Derivaten durch Hydrierung mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure entstehenden Dihydride werden im Sinne der Thieleschen Hypothese als Δ^3 -Pyrroline (II) aufgefaßt. Die isomeren Δ^1 - und Δ^2 -Pyrroline (Ia = Ib), die sich ohne Zweifel chemisch nicht unterscheiden, lassen sich aus γ -bromierten Ketonen durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen gewinnen. Nach den bisherigen Erfahrungen unterscheiden sich diese Basen darin, daß die Δ^2 -Pyrroline im Gegensatz zu den durch direkte Hydrierung erhaltenen Pyrrolinen sich an der Luft bräunen und unter gewöhnlichem Druck sich nicht unzersetzt destillieren lassen.

Für eine bequemere als die eben angegebene Darstellung von Δ^2 -Pyrrolinen erwiesen sich die nach Kohler¹⁾ durch Anlagerung von Nitroparaffinen

⁸⁾ B. 67, 1988 [1934].

⁹⁾ B. 67, 1992 [1934].

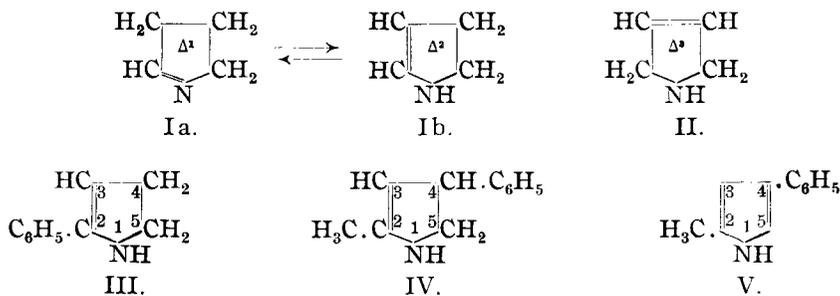
¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 111, 630 [1917]. Im Chem. Zentralblatt 1918 I, 605 sind diese Versuche nicht erwähnt. Wir haben auch hier Hrn. H. Basset jun. für frdl. Hinweis bestens zu danken.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 38, 889 [1916].

an α,β -ungesättigte Ketone zu erhaltenden γ -Nitro-ketone als sehr geeignetes Ausgangsmaterial. Durch Reduktion mit Zinkstaub oder Eisen und Essigsäure oder Salzsäure gehen sie in Δ^2 -Pyrroline über. So ergab das aus Phenyl-vinyl-ke-ton²⁾ und Nitro-methan nach der Methode von Kohler¹⁾ dargestellte Phenyl- $[\gamma$ -nitro-*n*-propyl]-keton, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.NO_2$, bei der Hydrierung 2-Phenyl-pyrrolin (III), das sich mit der von Gabriel und Colman³⁾ durch Hydrolyse des γ -Phthalimido-butyrophenons gewonnenen Base als identisch erwies. Ebenso stimmte das 2,4-Diphenyl-pyrrolin (vergl. IV), durch Reduktion von Phenyl- $[\beta$ -phenyl- γ -nitro-*n*-propyl]-keton, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NO_2$, entstanden, mit der Base überein, die Rupe und Gisiger⁴⁾ durch katalytische Hydrierung von α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäurenitril, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CN).C_6H_5$, erhalten hatten.

Diese beiden Δ^2 -Pyrroline konnten wir mit den entsprechenden Basen, welche durch direkte Hydrierung von 2-Phenyl-pyrrol und 2,4-Diphenyl-pyrrol entstehen sollten, noch nicht vergleichen, da uns diese Pyrrole bisher noch nicht in genügender Menge zur Verfügung standen. Dagegen ließ sich der Vergleich durchführen bei dem 2-Methyl-4-phenyl-pyrrolin (IV) aus Methyl- $[\beta$ -phenyl- γ -nitro-*n*-propyl]-keton, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NO_2$, und der aus 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol (V) durch direkte Reduktion erhaltenen Base; es zeigte sich, daß diese beiden Pyrroline identisch waren. Auch die Pikrate und die Benzoylderivate, welche in diesem Falle die durch Ringaufspaltung und Anlagerung von 1 Mol. Wasser entstandenen Benzamido-ketone darstellten, zeigten keine Depression beim Misch-Schmelzpunkt. Danach hatte das 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol (V) bei der Reduktion die beiden Wasserstoffatome nicht wie erwartet in 2.5-Stellung, sondern in 4.5-Stellung aufgenommen. Es kann dies wohl auf den Einfluß der Doppelbindung im Benzolkern, die zu der Doppelbindung in 4.5-Stellung des Pyrrols konjugiert ist, zurückgeführt werden. Es wird der Verlauf der partiellen Reduktion von Pyrrolinen wahrscheinlich abhängen von der Natur der vorhandenen Substituenten. Es wäre hier auch daran zu erinnern, daß bei der Dien-Synthese nach Diels und Alder⁵⁾ mit Pyrrol die Anlagerung nicht wie beim Furan in 2.5-Stellung, sondern unter Verschiebung von Wasserstoff erfolgt.

Die Versuche zum Vergleich der nach den verschiedenen Methoden zu erhaltenden Pyrroline werden fortgeführt.



²⁾ Mannich u. Heilner, B. **55**, 356 [1922].

³⁾ B. **41**, 517 [1908].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **8**, 339 [1925].

⁵⁾ A. **486**, 211 [1931].

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von R. Podschus, K. Schützler und G. Stephani.)

[γ -Nitro-*n*-propyl]-phenyl-ke-ton, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$.

Zu einer Lösung von 14 g Phenyl-vinyl-ke-ton⁶⁾ und 6 g Nitro-methan in 30 ccm Methylalkohol gibt man allmählich eine aus 2 g Natrium und 20 ccm Methylalkohol bereitete Natriummethylat-Lösung. Man neutralisiert nach kurzer Zeit mit Eisessig und fällt durch Wasser das Reaktionsprodukt als rotgelbes Öl aus. Durch mehrfaches Umlösen des erstarrten Öles aus Alkohol erhält man farblose Krystalle, die bei 102° unt. Zers. schmelzen. Ausbeute 12 g.

0.0843 g Sbst.: 5.0 ccm N (18°, 764 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{10}H_{11}O_3N$ (193). Ber. N 7.25. Gef. N 7.0.

2-Phenyl-pyrrolin-(2)⁷⁾ (III).

12 g [γ -Nitro-*n*-propyl]-phenyl-ke-ton wurden mit Zink und Eisessig durch Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert. Nach dem Erkalten machte man alkalisch und destillierte das entstandene Amin mit Wasserdampf über. Nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges des Destillats blieben 7 g eines in Wasser schwer löslichen, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Öles zurück. Es reagierte alkalisch, besaß einen eigentümlich ammoniakalischen Geruch und lieferte ein Pikrat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 198° unt. Zers. schmolz. Beim Schütteln des Amins mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge entstand das schon von Gabriel und Colman⁸⁾ beschriebene γ -Benzamido-propio-phenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, vom Schmp 126°.

0.1698 g Sbst.: 0.4762 g CO₂, 0.1004 g H₂O. — 0.234 g Sbst.: 9.5 n_{10}^{20} -HCl (Kjeldahl).

$C_{17}H_{17}O_2N$ (267). Ber. C 76.40, H 6.37, N 5.3.

Gef. „ 76.48, „ 6.61, „ 5.7.

2-Methyl-4-phenyl-pyrrolin-(2)⁹⁾ (IV).

Methyl-[β -phenyl- γ -nitro-*n*-propyl]-ke-ton¹⁰⁾ reduziert man durch Erwärmen in Eisessig mit Zink. Die Wasserdampf-Destillation der stark alkalisch gemachten Reduktionslösung liefert ein Öl, das ausgeäthert und getrocknet wird. Sdp.₁₅ 135°. Mit alkohol. Pikrinsäure entsteht das Pikrat der Base, das aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 149—150° kry-stallisiert.

0.1077 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 767 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{17}H_{16}O_7N_4$ (388). Ber. N 14.4. Gef. N 14.3.

Methyl-[β -phenyl- γ -benzamido-*n*-propyl]-ke-ton.

Das Pyrrolin wurde nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt. Die anfangs ölige Masse erstarrte beim Ab-

⁶⁾ Mannich u. Heilner, B. 55, 556 [1932].

⁷⁾ Schützler, Dissertat., Königsberg 1925.

⁸⁾ B. 41, 513 [1908].

⁹⁾ Schützler, Dissertat. Königsberg 1925 u. Stephani, Dissertat. Königsberg 1933.

¹⁰⁾ Kohler u. Drake, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2147 [1923].

kühlen. Aus Alkohol krystallisierten Prismen, die nach vorhergehendem Sintern bei 124° schmolzen.

0.2073 g Sbst.: 0.5842 g CO₂, 0.1336 g H₂O.

C₁₈H₁₉O₂ (267). Ber. C 76.89, H 6.76.

Gef. „ 76.86, „ 7.21.

Aus dem nach Knorr und Lange¹¹⁾ aus Nitroso-acetophenon und Acetessigester dargestellten 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol-3-carbonsäure-ester wurde durch Verseifen und Abspalten von Kohlensäure das 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol (V) als Öl erhalten, das bei 15 mm Druck von 178—181° übergang. 6 g dieses Pyrrols verdünnte man mit etwas Äther, versetzte mit 6 g Zinkstaub und fügte allmählich konz. Salzsäure hinzu. Zur Beendigung der Reaktion erwärmte man einige Zeit auf dem Wasserbade. Man machte alkalisch und destillierte das entstandene Pyrrolin, das den Geruch des 2-Methyl-4-phenyl-pyrrolins besaß, mit Wasserdampf über. Das Pikrat schmolz bei 150—151°. Die aus der Base nach Schotten-Baumann erhaltene Benzoylverbindung hatte den Schmp. 122—123°. Die Misch-Schmelzpunkte der Pikrate und der Benzamido-ketone der nach den beiden Verfahren gewonnenen Pyrroline zeigten keine Depression.

2.4-Diphenyl-pyrrolin-(2)¹²⁾.

Phenyl-[[β-phenyl-γ-nitro-*n*-propyl]-keton¹³⁾ wird durch mehrstündiges Erwärmen mit Zinkstaub oder Eisen-Feilspänen und Eisessig reduziert. Aus Petroläther krystallisiert das Pyrrolin in Nadeln, die bei 48—49° schmelzen¹⁴⁾. Die Ausbeute betrug 42% d. Th.

0.2073 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 763.5 mm).

C₁₈H₁₆N (225). Ber. N 6.2. Gef. N 6.4.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Täfelchen und schmilzt bei 155—156° (Rupe und Gisiger fanden den Schmp. 156°).

0.2107 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 767 mm).

C₂₂H₁₈O₇N₄ (450). Ber. N 12.4. Gef. N 12.0.

Das Phenyl-[[β-phenyl-γ-benzamido-*n*-propyl]-keton, C₆H₅.CO .CH₂.CH(C₆H₅).NH.CO.C₆H₅, wurde nach Schotten-Baumann und durch Benzoylieren in Pyridin-Lösung hergestellt. Die aus Alkohol erhaltenen Nadelchen zeigten den Schmp. 180—181°¹⁵⁾.

0.1763 g Sbst.: 6.3 ccm N (15°, 764 mm).

C₂₈H₂₁O₂N (343). Ber. N 4.08. Gef. N 4.24.

¹¹⁾ B. 35, 2998 [1902].

¹²⁾ Podschus, Dissertat. Königsberg 1922 u. Stephani, Dissertat. Königsberg 1933.

¹³⁾ Kohler u. Drake, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2149 [1923].

¹⁴⁾ Rupe u. Gisiger, Helv. chim. Acta 8, 346 [1925], geben den Schmp. 50° an.

¹⁵⁾ Rupe und Gisiger (a. a. O.) beschreiben das Benzoylierungsprodukt ihres Diphenyl-pyrrolins, für das sie auch den Schmp. 180° angegeben haben, als *N*-Benzoyl-diphenyl-pyrrolin.