

die Abscheidung eines orangeroten Kaliumsalzes erfolgt. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank wird der Kolbeninhalt zur Zerlegung des Kaliumsalzes mit 120 ccm 2-*n*. Essigsäure verrieben und der vorhandene Äther durch einen Luftstrom entfernt. Man erhält so den freien α -Keto- δ -(benzoxazolyl-2)- γ , δ -pentensäure-äthylester als gelbes Pulver, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol 19.4 g (75%) goldgelbe, derbe Nadeln vom Zers.-Punkt 146—148° liefert.

19.2 mg Sbst.: 45.7 mg CO₂, 8.6 mg H₂O. — 21.3 mg Sbst.: 1.03 ccm N (24°, 755 mm).

C₁₄H₁₃O₄N. Ber. C 64.84, H 5.06, N 5.41. Gef. C 64.92, H 5.01, N 5.52.

Die alkohol. Lösung des Stoffes wird bei Zusatz von EisenIII-chlorid rotbraun.

365. Adolf Sonn: Zur Kenntnis der Pyrroline.

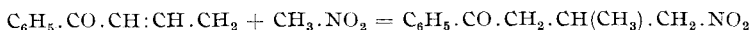
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 20. November 1939.)

Nach der Thieleschen Theorie der ungesättigten Verbindungen sollte die partielle Hydrierung von Pyrrol zum Δ^3 -Pyrrolin (I) führen. Das ist in der Tat der Fall; durch Ozonabbau des Pyrrolins zur Iminodiessigsäure NH(CH₂·CO₂H)₂ konnten A. Treibs und D. Dinelli¹⁾ dafür den Nachweis liefern.

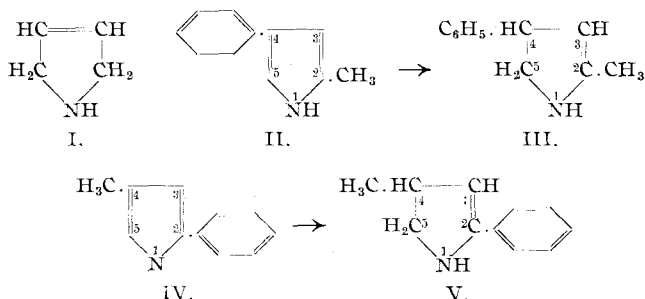
Dagegen wurde bei der Reduktion von 2-Methyl-4-phenylpyrrol (II) mit Zinkstaub und Salzsäure das Δ^2 -Pyrrolin der Formel III erhalten²⁾.

Es wurde nunmehr das 2-Phenyl-4-methyl-pyrrol (IV) reduziert, und zum Vergleich mit dem entstandenen Pyrrolin führten wir das aus Crotonylbenzol durch Anlagerung von Nitromethan dargestellte Phenyl- $[\gamma$ -nitro-isobutyl]-keton:



durch Reduktion mit Eisenpulver, Essigsäure und Salzsäure in das Pyrrolin (V) über. Es zeigte sich, daß das Pikrat des Pyrrolins aus dem Pyrrol der Formel IV identisch war mit dem Pikrat des Δ^2 -Pyrrolins (V).

Während im früher²⁾ beschriebenen Fall (II→III) die Doppelbindung, die der Phenyl-Gruppe benachbart lag, bei der Hydrierung verschwunden war,



¹⁾ A. 517, 170 [1935].

²⁾ A. Sonn, B. 68, 148 [1935].

hat in dem isomeren 2-Phenyl-4-methyl-pyrrol (IV) die zu dem Phenylrest entfernter liegende Doppelbindung in 4.5-Stellung bei der Reduktion Wasserstoff aufgenommen, und es ist das Δ^2 -Pyrrolin V entstanden. Die Erklärung dafür liegt wohl darin, daß diese Doppelbindung über die andere Doppelbindung im Pyrrol-Rest auch zu den Doppelbindungen des Benzolkerns konjugiert ist.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von cand. rer. nat. Erwin Neumann und cand. rer. nat. Eckhard Brehmer.)

2-Phenyl-4-methyl-pyrrolin (V).

A. Zu einer Lösung von 7 g Crotonylbenzol³⁾ und 3 g Nitromethan in 20 ccm Methylalkohol gibt man eine aus 1.1 g Natrium und 10 ccm Methylalkohol bereitete Natriummethylat-Lösung. Dabei färbt sich die Lösung unter schwacher Temperaturerhöhung orangerot. Man erwärmt auf etwa 50°, läßt allmählich erkalten und säuert mit Eisessig an. Das durch Wasser ausgefällte Öl wird in Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert. Zur Reduktion nimmt man das rohe Nitroketon in Eisessig auf, gibt unter Schütteln Eisenpulver in kleinen Anteilen hinzu und allmählich konz. Salzsäure. Am nächsten Tage erwärmt man das Gemisch noch etwa 3 Stdn. auf 50°, macht dann alkalisch und destilliert das Pyrrolin mit Wasserdampf über. Das stark alkalisch gemachte Destillat wird ausgeäthert, die ätherische Schicht mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und die saure Lösung nach dem Zusatz von überschüssigem Alkali wieder mit Äther durchgeschüttelt. Man trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Siedepunkt des zurückbleibenden gelben Öls liegt bei einem Druck von 12 mm bei 124°.

0.0443 g Sbst.: 5.44 n_{D20} -HCl.

$C_{11}H_{13}N$ (159). Ber. N 8.8. Gef. N 8.6.

Mit alkohol. Pikrinsäurelösung gibt das 2-Phenyl-4-methyl-pyrrolin (V) ein Pikrat, das aus Alkohol oder Essigester gut kristallisiert. Schmp. 192°.

0.0152 g Sbst.: 3.20 n_{D20} -HCl.

$C_{17}H_{16}O_7N_4$ (388). Ber. N 14.5. Gef. N 14.7.

B. Zu einer äther. Lösung von 0.7 g 2-Phenyl-4-methyl-pyrrol (IV)⁴⁾ gibt man Zinkstaub und versetzt dann unter Umschütteln und gelindem Erwärmen zuerst mit 20-proz. Salzsäure und schließlich mit starker Salzsäure in kleinen Anteilen. Wenn die Fichtenspan-Reaktion verschwunden ist, wird die Reaktionsmasse nach Zusatz von Alkali der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird stark alkalisch gemacht und ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampft. Das zurückbleibende gelbliche Öl gibt mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung ein Pikrat, das, aus Essigester umkristallisiert, bei 191° schmilzt.

Der Mischschmelzpunkt dieses Pikrats und des nach dem Verfahren A gewonnenen Pikrats lag bei 191—192°.

³⁾ Kohler, Amer. chem. Journ. **42**, 395 [1909].

⁴⁾ Piloty u. Hirsch, A. **395**, 66 [1913].