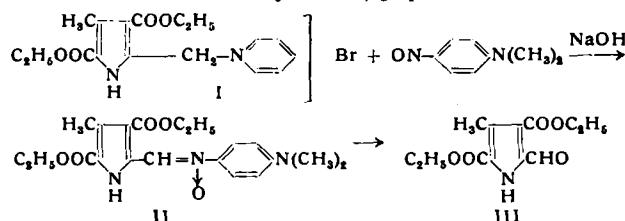


Eine neue Synthese von Pyrrolaldehyden

Von Prof. Dr. ALFRED TREIBS und GERHARD FRITZ
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München

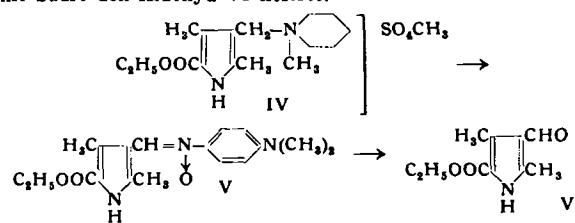
Kürzlich teilte J. Thesing¹⁾ eine neue Synthese des β -Indolaldehyds aus Gramin mit, durch Umsetzung der quartären Base mit Phenylhydroxylamin, Oxydation zum Nitron und Spaltung zum Aldehyd. Wir haben eine ähnliche Synthese in der Pyrrol-Reihe durchgeführt. Dabei lag auch die Absicht zugrunde, eine quartäre Mannich-Base mit einer Nitroso-Verbindung direkt zum Nitron umzusetzen, wie es F. Kröhnke²⁾ mit gutem Erfolg bei zahlreichen Pyridiniumverbindungen getan hatte.

Die Anwendbarkeit der Methode von Kröhnke in der Pyrrol-Reihe haben wir mit 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol geprüft. Mit Pyridinium-Derivaten war F. Ullzinger³⁾ schon über Phenylhydroxylamin-Derivat und Nitron zu Pyrrolaldehyden gelangt. Die Reaktion von p-Nitroso-dimethylanilin mit der Pyridinium-Verbindung I führte glatt zum 4-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol-2-aldehyd-p-dimethylaminophenylnitron II, das mit Salzsäure zum bekannten Aldehyd III^{3, 4)} gespalten wurde.



Die Methode mit Pyridinium-Derivaten hat nur Bedeutung für die Gewinnung tetrasubstituierter α -Pyrrolaldehyde, die in α' -Stellung den Carbonsäurerest tragen, da fast nur in diesem Fall die α -Methylgruppe bromierbar ist.

Als Mannich-Base wählten wir 2,4-Dimethyl-3-N-piperidino-methylen-5-carbäthoxypyrrol, das mit R. Schmidt⁵⁾ bereits vor längerer Zeit dargestellt und ins Jodmethylat überführt worden war. Als quartäre Verbindungen eignen sich auch die Additionsprodukte von Benzylchlorid und Dimethylsulfat IV, obwohl letzterer nicht kristallisiert. Durch Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin entstand das Dimethylamino-phenylnitron des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyds V in mäßiger Ausbeute, das mit Säure den Aldehyd VI lieferte.



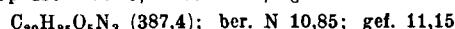
Die prinzipielle Möglichkeit einer Übertragung der Aldehydsynthese von Kröhnke auf Mannich-Basen ist damit aufgezeigt. Versuche Gramin auf gleiche Weise in β -Indolaldehyd überzuführen, waren bisher erfolglos.

Die Umsetzung des Methosulfats IV nach Thesing mit Phenylhydroxylamin zum Hydroxylaminiderivat vom Fp 132 °C, Oxydation zum Phenylnitron, Fp 180 °C, und dessen Spaltung zum Aldehyd VI ist uns jetzt ebenfalls gelungen.

Beschreibung der Versuche

4-Methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol-2-aldehyd III

Die Pyridiniumverbindung I wurde durch Lösen der Komponenten in abs. Äther und 1 stündiges Stehenlassen hergestellt. 3 g I und 1,3 g Nitrosodimethylanilin wurden in 50 ml Äther gelöst und mit 7,5 ml n-NaOH versetzt, wobei die Farbe nach Rot umschlug. Nach Stehen über Nacht war das gelbe Nitron II auskristallisiert, das dreimal aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde, Fp 133–134 °C, Ausbeute 1,2 g.



Bei –4 °C trat keine Rotfärbung auf und keine Nitron-Bildung. 0,3 g des Nitrons wurden mit 5 ml 5n-HCl versetzt, wobei es in

¹⁾ Chem. Ber. 87, 507 [1954].

²⁾ Diese Ztschr. 65, 612 [1953].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 556, 50 [1944].

⁴⁾ H. Fischer u. P. Haibig, Liebigs Ann. Chem. 447, 123 [1926].

⁵⁾ H. Fischer u. P. Ernst, ebenda 447, 139 [1926].

⁶⁾ Veröffentlichung demnächst.

Lösung ging. Nach kurzer Zeit fiel der reine Aldehyd, Fp 124 °C, in quantitativer Ausbeute aus.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd VI

Dimethylsulfat wurde an 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-N-piperidinomethylen-pyrrol angelagert durch Kochen molarer Mengen der Komponenten in etwas Methanol. Mit Äther fällt das ölige Methosulfat IV quantitativ aus. Bei der Addition von Benzylchlorid bewährten sich siedendes Methanol und Dioxan, während die Umsetzung in siedendem Äther sehr langsam verläuft. Die Ausbeute war jedoch nicht quantitativ. Fp 228 °C.

Die quartären Verbindungen wurden mit Nitrosodimethylanilin ebenso umgesetzt wie mit der Pyridinium-Verbindung. Das kristallisierte gelbe Nitron V hatte nach zweimaligem Umkristallisieren den Fp 126 °C und wurde in einer Ausbeute von 30 % erhalten.

Der Aldehyd VI hatte einen Fp von 139 °C und gab mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-Depression. Einen Fp von 145 °C, wie er für VI angegeben wird⁶⁾, haben wir nie bestätigen können, der höchste von uns beobachtete Fp war 141 °C.

Eingeg. am 26. Juli 1954 [Z 120]

Zur Konstitution des Kondurangins und Vincetoxins

VII. vorläufige Mitteilung über glykosidische Pflanzeninhaltsstoffe
Von Doz. Dr. F. KORTE

Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg

Nach der Konstitutionsaufklärung des Gentiothiopikins¹⁾ und dem Nachweis, daß dieser Bitterstoff in allen Gentianaceen vorkommt und mit Erytaurin und Swertiaurin identisch ist²⁾, sollte die Reindarstellung und Konstitutionsaufklärung der Inhaltsstoffe der Asclepiadaceen „Kondurangin“, bei dessen Spaltung Zimtsäure³⁾ und Kondurangobiose⁴⁾ isoliert wurden, und „Vincetoxin“ versucht werden.

Da das Kondurangin und Vincetoxin Glykoside darstellen, interessierten zunächst deren Zuckerkomponenten und dabei besonders die bei der Mannich-Spaltung des Kondurangs entstehende Kondurangobiose. Diese ließ sich durch Analyse, Acetyl- und Methoxyl-Bestimmung, papierchromatographischen Vergleich der Spaltungskomponenten und Reindarstellung der beiden einzelnen Zucker als eine Biose identifizieren, die aus D-(+)-Glucose und D-(+)-Thevetose besteht. Daneben wurde noch ein Desoxyzucker erhalten, der papierchromatographisch als D-(+)-Cymarose angesprochen wird⁵⁾. Die Differenzierung von der L-(+)-Oleandrose ist jedoch schwierig und bedarf noch der Bestätigung durch andere Methoden. Das Kondurangin ist damit der erste Naturstoff, der gleichzeitig eine Hexose, die Methyläther einer Hexamethylose und 2-Desoxy-hexamethylose als Zuckerkomponenten enthält. Da nun einerseits die Spaltung mit einem Fermentpräparat aus *Aspergillus oryzae* (Luizym) nicht gelingt, zum anderen die Zucker schon mit n/20 HCl in 10 min abgespalten werden, ergibt sich bei Übertragung der Erfahrungen an Herzgiftglykosiden⁶⁾ auf die Substanz, daß die Kondurangobiose mit dem Genin durch den Desoxyzucker D-(+)-Cymarose verknüpft ist. Bemerkenswert ist, daß die hier gefundenen Zucker sonst nur in Herzgiftglykosiden vorkommen, so daß man zwischen dem Kondurangin und dieser Stoffklasse einen genetischen Zusammenhang erwarten darf, wie er bereits beim Gentiothioprin gefordert wurde⁷⁾. Das dem Kondurangin sehr ähnliche Vincetoxin⁸⁾ enthält nach papierchromatographischer Analyse die gleichen Zuckerkomponenten, jedoch noch zusätzlich eine weitere Desoxy-hexamethylose, die Diginose.

Im Laufe dieser Arbeit wurde besonders die Einheitlichkeit des Kondurangs geprüft. Durch Papierchromatographie in 6 verschiedenen Lösungsmitteln und chromatographische Adsorptionsanalyse an in der Korngröße einheitlichem $CaCO_3$ und Al_2O_3

¹⁾ H. Fischer u. H. Orth: Die Chemie des Pyrrols, Leipzig 1934, 1. Bd., S. 163.

²⁾ F. Korte, Chem. Ber. 87, 780 [1954].

³⁾ F. Korte, ebenda, z. Zt. in Druck. Z. Naturforsch. 9b, 354 [1954].

⁴⁾ K. Kubler, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 246, 620 [1908].

⁵⁾ W. Kern u. W. Hasselbeck, ebenda 283, 105 [1950].

⁶⁾ R. Tschesche u. G. Grimmer, Chem. Ber. 87, 418 [1954].

⁷⁾ T. Reichstein, diese Ztschr. 63, 412 [1951].

⁸⁾ R. Tschesche u. F. Korte, diese Ztschr. 64, 633 [1952]; 65, 32 [1954].

⁹⁾ L. Zechner u. J. Kellermayr, Scientia pharmac. 21, 153, 81 [1953]; R. Gager u. L. Zechner, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 276, 431 [1938].

konnte die Substanz nicht weiter aufgetrennt werden. Die Identität der einzelnen erhaltenen Fraktionen wurde durch UR-Spektralanalyse nachgewiesen. Im UV absorbiert das Kondurangin bei $277 \text{ m}\mu$, $\alpha = 12,06$, wobei die Absorption durch den Zimtsäureesteranteil der Moleköl gegeben ist. Ist ein Mol trans-Zimtsäure im Kondurangin gebunden, so berechnet sich sein Molgewicht auf etwa 1660. Bei dem sorgsam chromatographierten Acetat erhält man aus der Acetyl-Bestimmung und der UV-Absorption einen entsprechenden Wert. Das UR-Spektrum des Vinctoxins in CS_2 und KBr ähnelt dem des Kondurangins, im UV hat es jedoch keine Absorption, wodurch bestätigt wird, daß Vinctoxin keine Zimtsäure enthält. Über die Konstitution des Genins und die experimentellen Daten wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, der ich auch an dieser Stelle danken möchte.

Eintrag am 23. Juli 1954 [Z 119]

Über den Quecksilber-Gehalt von Salzsäuren des Handels

Von Dr. KLAUS BIELFELDT und AXEL GÄNSSLE

Aus der analytischen Abteilung des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Mainz

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Spuren Quecksilber wurde ein erheblicher Hg-Gehalt in der verwendeten Salzsäure beobachtet. Da eine Prüfung weiterer reinster Salzsäure-Proben durchweg einen schwankenden, aber teilweise recht hohen Hg-Gehalt ergab, scheint es angebracht, diesen überraschenden Befund allgemein zur Kenntnis zu bringen; denn sowohl bei analytischen als auch in noch höherem Maße bei präparativen Arbeiten aller Art können hierdurch unliebsame Überraschungen auftreten.

Die ermittelten Hg-Gehalte in verschiedenen Säuren des Handels findet man in Tabelle 1.

Es zeigte sich, daß die Hg-Gehalte von Salzsäuren gleicher Reinheitsbezeichnung der gleichen Lieferfirma bei verschiedenen Lieferungen stark schwanken, ferner daß Produkte „pro analysi“ unter Umständen einen höheren Hg-Gehalt aufweisen können als „chemisch reine“ oder gar „technische“ Qualitäten.

Der Befund zwingt dazu, für die Untersuchung auf Hg-Spuren die benötigte Hg-freie Salzsäure selbst herzustellen. Dies ist, wie die folgenden Zahlen zeigen, leicht möglich durch Destillation der Hg-haltigen Säure oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Wasser.

Destilliert wurden: a) 300 ml HCl (1:1) mit einem Gehalt von 45 γ Hg. b) Die gleiche Salzsäure nach Zugabe von 1,5 mg Hg als HgCl_2 .

Hg-Gehalt einiger Salzsäuren des Handels

Bezeichnung	Lieferfirma ¹⁾	Dichte	Hg-Gehalt in $\gamma/100 \text{ ml HCl}$
HCl „chem. rein“ ...	I 1. Lieferung	1,188	120
	I 2. Lieferung	1,188	215 230
	I 3. Lieferung	1,188	30 25
HCl „techn.“	I	1,158	100 105
HCl „techn.“	II	1,156	unter 0,7
HCl „chem. rein“ ...	II	1,186	unter 3
HCl „pro analysi“ ...	II	1,186	unter 2
HCl „pro analysi“ ...	III	1,190	85 90 80

Im Destillat fanden sich:

In den ersten 100 ml a) — b) 0,1 γ Hg
In den nächsten 100 ml a) 0,9 γ Hg b) 1,4 γ Hg

und in weiteren 60 ml Destillat der Säure b) 1,0 γ Hg

Der Rückstand enthielt in beiden Fällen den Rest des Quecksilbers. In Salzsäure, die durch Einleiten von käuflichem Chlorwasserstoff in Wasser erhalten wurde und eine Dichte von 1,195 aufwies, wurden weniger als 0,8 γ Hg/100 ml HCl gefunden.

Eine konzentrierte Hg-freie Säure läßt sich auch durch Einleiten von selbst hergestelltem Chlorwasserstoff in Wasser erhalten. Wurde HCl-Gas aus NH_4Cl und H_2SO_4 entwickelt und in Wasser aufgefangen, so enthielt die entstandene Säure ($D = 1,186$) unter 0,02 γ Hg/100 ml. Dieses Ergebnis änderte sich auch nicht, als dem Ammoniumchlorid 2 mg Hg/50 g als HgCl_2 zugesetzt waren.

Wurde mit konzentrierter Schwefelsäure aus Hg-haltiger konz. Salzsäure (1 mg Hg/100 ml) Chlorwasserstoff bereitet, so zeigte die entstandene Salzsäure ($D = 1,180$) einen Gehalt unter 0,03 γ Hg/100 ml.

Zur Bestimmung des Quecksilbers in der Salzsäure wurde nach der Methode von A. Stock^{2), 3)} durch Konzentrationsfällung mit H_2S nach Zusatz von Cu^{2+} das Hg als Sulfid abgetrennt. Der Sulfid-Niederschlag wurde in wenig konz. HCl (Hg-frei) unter Zusatz von KClO_3 gelöst und nach Verdünnen und Zugabe von Ammoniumoxalat das Quecksilber zusammen mit Kupfer elektrolytisch auf einer Kupfer-Spirale niedergeschlagen. Durch Destillation läßt sich das Quecksilber von der Kathode in eine Kapillare treiben und wurde mikrometrisch ausgemessen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Geilmann für die Anregung zu diesen Untersuchungen und das unserer Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse.

Eintrag am 19. Juli 1954 [Z 122]

¹⁾ Um jede wirtschaftliche Beeinflussung zu vermeiden, sind die Firmen nicht namentlich aufgeführt.

²⁾ F. Gerstner: Die quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen und ihre Anwendung auf verschiedene Probleme, Dissertation Karlsruhe 1931.

³⁾ F. Specht: Quantitative anorganische Analyse in der Technik, Verlag Chemie Weinheim 1953.

Versammlungsberichte

125 jähriges Jubiläum des Chemischen Zentralblattes

Zu einer Feierstunde anlässlich des 125jährigen Bestehens des „Chemischen Zentralblattes“ am 8. April 1954 im Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg (West) hatte die Akademie der Wissenschaften zu Göttingen und die Gesellschaft Deutscher Chemiker eingeladen.

Prof. Dr. Dr. h. c. W. Klemm, Münster/W., der Vize-Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker, eröffnete die Veranstaltung. Er wies darauf hin, daß durch das ständige Anwachsen des Umfanges der chemischen Literatur die Notwendigkeit eines Referaten-Organs wie des Zentralblattes immer mehr hervortritt. Das äußert sich vor allem auch darin, daß der Umfang des Zentralblattes in den letzten Jahren immer mehr verstärkt werden mußte und 1954 mit einem Umfang von 700 Druckhogen, also mit mehr als 11000 Seiten, den bisher größten Umfang erreichen wird. Während noch vor wenigen Jahrzehnten ein kleiner Redaktionsstab ausreichte, ist heute für die Bewältigung der Arbeit außer den etwa 900 Sachreferenten eine große Redaktion erforderlich; das Ganze ist schon fast eine kleine Fabrik.

Weiter betonte Prof. Klemm, daß das Zentralblatt die schwierigen Jahre des Krieges und der Nachkriegszeit überwunden und heute nicht nur in Deutschland, sondern in ganz Europa wieder große Bedeutung gewonnen hat, wovon er sich auf Auslandsreisen durch Gespräche mit den dortigen Kollegen überzeugen konnte. Die Art der Berichterstattung des Zentralblattes wird im Vergleich mit der anderer Referatenorgane besonders geschätzt. Darauf hinaus ist es außerordentlich erfreulich, daß sich in der Arbeit für das Zentralblatt nach Jahren schmerzlicher Trennung Ost

und West wieder zusammengefunden haben, und dokumentieren, daß es trotz aller politischen Grenzen und Spannungen nur eine Wissenschaft gibt.

In Anerkennung der großen Bedeutung, die der literarischen Arbeit als Grundlage jeder wissenschaftlichen Tätigkeit zukommt, hat die Gesellschaft Deutscher Chemiker sich um eine Möglichkeit bemüht, besondere Verdienste um die chemische Literatur und um die Geschichte der Chemie auszeichnen zu können. Diesem Wunsch der Gesellschaft haben die Farbwerke Hoechst entsprochen und bei der GDCh die

„Gmelin-Beilstein-Denkunze“

gestiftet. Als erstem wurde diese Auszeichnung anlässlich der 125jährigen Jubiläums des Chemischen Zentralblattes seinem Herausgeber, Prof. Dr. M. Pflücke, verliehen. Mit dieser Auszeichnung sollen nicht nur die großen Verdienste von Prof. Pflücke um den Fortbestand des Chemischen Zentralblattes in schwierigen Jahren, um die Organisation und den weiteren Ausbau zu dem heutigen bewundernswerten Umfang ausgezeichnet, sondern auch die Gemeinschaftsleistung aller Redaktionsmitarbeiter an diesem großen Werke anerkannt werden¹⁾.

Prof. Dr. M. Pflücke gab in seiner Eigenschaft als Herausgeber des Chemischen Zentralblattes einen Abriss der historischen Entwicklung dieses Referatenorgans²⁾. Die Schäden der Kriegs- und Nachkriegsjahre sollen raschestens ausgeglichen werden. Insbesondere sind 24 Ergänzungsbände geplant, von denen 7 Bände be-

¹⁾ Vgl. Sonderdienst dieser Ztschr. 2, 87 [1954].

²⁾ Vgl. den Beitrag von M. Pflücke „Das Chemische Zentralblatt 125 Jahre alt“ in diesem Heft, Seite 537.