

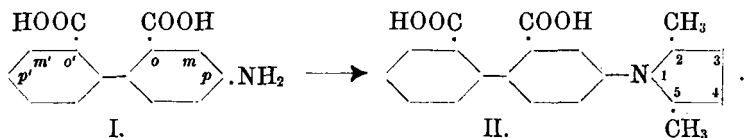
deren chlorierten Acetaldehyden, sowie den Nitrobenzaldehyden hervor-
geht. Ich bitte deshalb die Herren Fachgenossen, mir die Bearbeitung
dieses Gebietes auf kurze Zeit zu überlassen und bemerke hierzu, daß
ich diese Arbeit im Einvernehmen mit Hrn. Prof. Buchner aufge-
nommen habe.

413. Julius Schmidt und Richard Schall: Synthesen hochmolekularer Pyrrolabkömmlinge.

(Eingegangen am 18. Juni 1907.)

Nach früher ausgeführten Untersuchungen von J. Schmidt¹⁾ und
R. Schall sind die *o*-Amido-, *p*-Amido-, *o,o'*-Diamido- und *p,p'*-Di-
amidodiphenensäure verhältnismäßig leicht zugängliche Substanzen ge-
worden. Da uns hochmolekulare Pyrrolabkömmlinge wegen des Vor-
kommens vom Pyrrolring in kompliziert gebauten Naturprodukten
(Alkaloiden, Eiweißkörpern) interessierten, haben wir die genannten
Säuren nunmehr benützt, um an den Diphenylkern den Pyrrolring
anzugliedern durch Wechselwirkung der reaktionsfähigen Amidogruppen
mit γ -Diketoverbindungen.

So z. B. bildet die *p*-Amidodiphenensäure (I) mit Acetonylacetone
die *p*-(2,5-Dimethylpyrrol)-Diphenensäure (II) entsprechend dem Schema:



Es muß sogleich hervorgehoben werden, daß sich bei diesen
Kondensationsreaktionen ähnliche *sterische Einflüsse* geltend machen,
wie sie sich schon bei früheren Versuchen mit Amidodiphenensäuren
gezeigt haben (J. Schmidt und Schall, loc. cit.). Während nämlich
die *p*-Amido- und *p,p'*-Diamidodiphenensäure die eben erwähnte Kon-
densation zu Pyrrolabkömmlingen leicht eingehen, zeigen die *o*-Amido-,
die *o,o'*-Diamido- und *o*-Amido-*o'*-oxydiphenensäure dieselbe nicht, auch
nicht unter den verschiedenartigst abgeänderten Versuchsbedingungen.

¹⁾ J. Schmidt und R. Schall, diese Berichte **38**, 3769 [1905].

Offenbar ist in diesem Fall zwischen den beiden Phenylresten nicht Raum genug für den Eintritt eines Pyrrolkernes¹⁾.

Als γ -Diketone wurden bei den Kondensationen Acetonylaceton und β -Diacetbernsteinsäureester benützt.

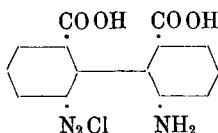
Auffallenderweise konnte bei Verwendung von Dibenzoylbernsteinsäureester an Stelle von Diacetbernsteinsäureester die Pyrrolkondensation nicht in einem einzigen Falle erzielt werden. Vielmehr wurde stets Diamidodiphenylsäure und der Dibenzoylbernsteinsäureester unverändert zurückgewonnen. Es ist das ein lehrreiches Beispiel dafür, daß die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen durch die an ihr haftenden Radikale wesentlich beeinflußt wird.

Die mit Diacetbernsteinsäureester erhaltenen Pyrrolabkömmlinge zeichnen sich durch große Krystallisationsfähigkeit und sonstige angenehme physikalische Eigenschaften aus und eignen sich deshalb gut zur weiteren Bearbeitung.

Gelegentlich der Herstellung dieser Verbindungen zeigte es sich, daß nicht nur die so erhaltenen Pyrrole, sondern die schon zu ihrer Gewinnung benutzten Amidodiphenylsäuren die sogenannte Pyrrolreaktion geben, d. h. einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rot färben. Wir haben zufolge dieser Beobachtung auch andere Amidoverbindungen mit gleichem Resultat in dieser Richtung geprüft. Bekanntlich ist diese Pyrrolreaktion von L. Knorr²⁾ zum Nachweis von γ -Diketonen in Vorschlag gebracht worden. Wenn nun nicht nur

¹⁾ Auf ähnliche Gründe ist es wohl auch zurückzuführen, daß sich von den beiden NH_2 -Gruppen der *o,o'*-Diaminodiphenylsäure nur eine diazotieren läßt.

Das entstehende Diazoniumchlorid von der Formel



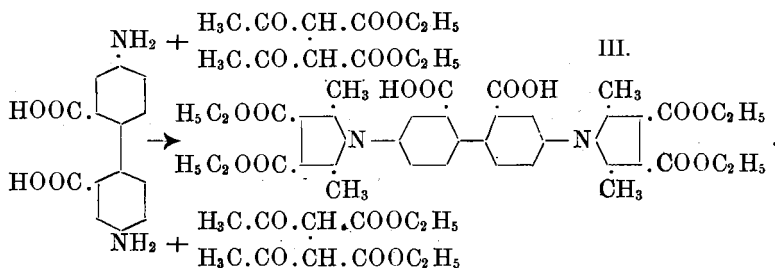
ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen im Exsiccator erhält man es in Gestalt rotbrauner Prismen, die unempfindlich sind gegen Stoß und Schlag und erst bei ca. 100° verpuffen.

Es erinnert das an die bekannte, von Viktor Meyer festgestellte Tatsache, daß diejenigen Ester aromatischer Carbonsäuren, welche sich zufolge sterischer Behinderung schwer bilden, auch nur sehr schwierig wieder zu verseifen sind.

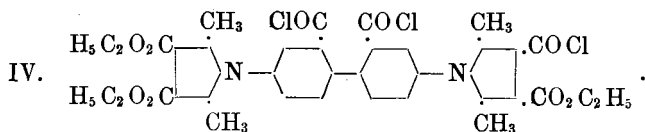
²⁾ L. Knorr, diese Berichte **19**, 46 [1886].

Pyrrole, sondern auch die verschiedenartigsten Amidverbindungen diese Farbenreaktion zeigen, so verliert sie natürlich sehr an diagnostischem Wert und ist zum Nachweis von γ -Diketonen wenig geeignet. Darauf ist auch von anderer Seite schon hingewiesen worden.

Wie aus der nachfolgenden Formel III des Reaktionsproduktes aus *p,p'*-Diamidodiphensäure und Diacetbernsteinsäureester zu ersehen ist, gelingt es durch die eben geschilderte Reaktion, verhältnismäßig komplizierte Verbindungen — Kombinationen von zwei Pyrrolkernen mit zwei Benzolkernen — zu synthetisieren.

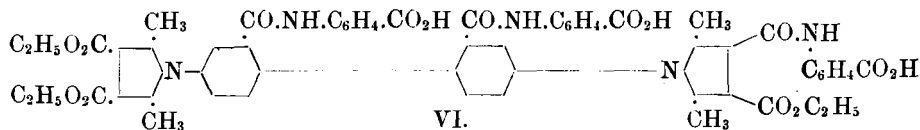
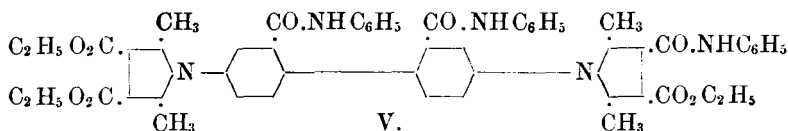


Es ist indessen nicht schwierig, gerade von der angeführten Verbindung aus zu noch höher molekularen Substanzen zu gelangen. Wenn man nämlich diese Verbindung mit Phosphorpentachlorid erwärmt, so werden die Hydroxylgruppen der beiden Carbohydroxyle und ferner das Äthoxyl einer Carbäthoxylgruppe — unbestimmt von welcher — gegen Chlor ausgetauscht, und man gelangt zu einem Säuretrichlorid von nachstehender Formel IV:



Dieses Trichlorid kann nun mit Amidverbindungen verkettet werden, ähnlich wie sich nach E. Fischer¹⁾ die Chloride von Amidosäuren mit Amidosäuren zu Polypeptiden vereinigen lassen. So z. B. erhält man durch Kombination des Säuretrichlorides mit Anilin das Trianilid von der Formel V. Durch Kondensation mit *p*-Amidobenzoesäure die Verbindung von der Formel VI.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **39**, 530 ff. [1906].



Die Verbindung V hat das Molekulargewicht 913, die Verbindung VI das Molekulargewicht 1048.

Beide können trotz ihres komplizierten Baues ohne Schwierigkeiten nach den gewöhnlichen Methoden bearbeitet werden. Sie kristallisieren zwar nicht mehr, sondern sind weiße, amorphe Pulver, lassen sich aber doch gut reinigen, so daß genügend scharf stimmende Analysenzahlen erhalten werden konnten.

Sie zählen zu den kompliziertesten Substanzen von bekannter Konstitution, welche bisher auf synthetischem Wege erhalten werden konnten, und sind z. B. höher molekular als die meisten Fette. Allerdings werden sie von dem vor kurzem von Emil Fischer beschriebenen Octadecapeptid mit dem Molekulargewicht 1213 übertroffen¹⁾.

Experimenteller Teil.

Pyrrolabkömmlinge aus *p*-Amido- und *p,p'*-Diamidodiphenssäure.

Wir heben zunächst hervor, daß die sogenannte Pyrrolreaktion aus dem oben angeführten Grunde bei den im nachfolgenden zu beschreibenden Kondensationsreaktionen nicht verwendet werden kann, um Aufschluß über den Eintritt der Kondensation bzw. deren Ausbleiben zu erhalten.

Kondensation der *p*-Amidodiphenssäure mit Acetonylaceton, *p*-(2,5-Dimethylpyrrol)-Diphenssäure (Formel II, S. 3002).

Da die Verbindung sehr luftempfindlich ist, muß bei ihrer Herstellung die Luft möglichst ausgeschlossen und wie folgt verfahren werden:

3.0 g *p*-Amidodiphenssäure werden mit 1.17 g Acetonylaceton und 1 g wasserfreiem Natriumacetat in 50 ccm Alkohol gelöst, die Lösung wird am Rückflußkühler unter Durchleiten von Wasserstoffgas 3—4 Stunden lang gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols im Vakuum hinterbleibt ein öliges Rückstand, welcher nicht zum Krystallisieren gebracht

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **40**, 1754 [1907].