

aus saurem KMnO_4 , selbst bei Gegenwart von Wasserstoff (V. Meyer), bedingen, die ähnlich stark mit steigender Temperatur wächst, wie das von uns im vorliegenden Falle gefunden wurde.

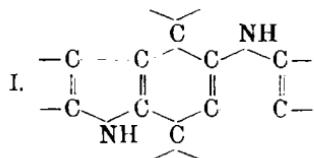
Man darf daher für die Gewinnung wirklich sauerstoff-freien Chlors keineswegs Permanganat, sondern nur Mangandioxydhydrat verwenden, und das entgegenstehende Resultat Wedekinds ist vielleicht durch die analysierte kleine Gasmenge (25 — 50 ccm) zu erklären oder auch dadurch, daß die Gasproben gegen Ende der Umwandlung von Permanganat in Dioxhydrat entnommen wurden und daher zufällig reiner waren.

197. O. Pilaty und K. Wilke:

Über das Tetramethyl-pyrrindochinon und einige andere Derivate des α, β -Dimethyl-pyrrols.

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 28. April 1913.)

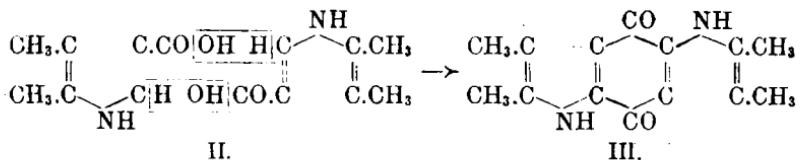
Bei den Betrachtungen über die Konstitution des Blutfarbstoffes und seiner Verwandten kam der eine von uns zu dem Resultat, daß in diesen Farbstoffen ein dem Anthracen analoges, aus Pyrrolderivaten aufgebautes Gerüst anzunehmen sei, und zwar von folgender Form (I):



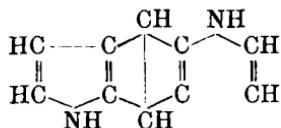
So konnte die Farbstoffnatur dieser physiologischen Farbstoffe auf den Typus der gefärbten Anthrachinon-Abkömmlinge zurückgeführt werden.

Daher erschien es uns wünschenswert, aus Pyrrolderivaten selbst ein solches Gebilde aufzubauen und zu untersuchen, ob dasselbe dem Anthrachinon analoge Eigenschaften besäße und einen genügenden Grund liefere, die Farbstoffnatur des Blutfarbstoffes und seiner Verwandten von einem solchen Gerüst abzuleiten.

Wir haben in der Tat aus α, β -Dimethyl-pyrrol- β' -monocarbon-säure ein solches Chinon erhalten können,



und dasselbe entspricht in seinen Eigenschaften in hohem Grade dem Anthrachinon. Freilich haben wir bisher nur über sehr geringe Materialmengen verfügt und deshalb den Vergleich nur mit der Substanz selbst, nicht mit Derivaten, anstellen können. Der eine von uns hat schon früher¹⁾ für die Stammverbindung



den Namen »Pyrrindol« vorgeschlagen, und wir nennen deshalb die neue Verbindung Tetramethyl-pyrrindochinon.

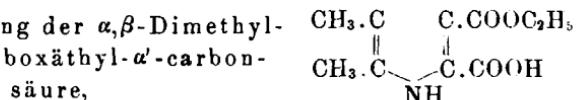
Die Bildung des Chinons aus der β -Carbonsäure verläuft analog dem Prozeß, der bei den α -Carbonsäuren zu den Pyrocollen führt, nur wird bei den letzteren zu dem Wasseraustritt die Imidogruppe herangezogen.

Ferner wurde das α,β -Dimethyl-N-äthyl-pyrrol hergestellt, von dem wir annahmen, daß es vielleicht als »Hämopyrrol« in Betracht käme. Wir haben aber bis jetzt kein dem Hämopyrrol-e-pikrat entsprechendes Salz erhalten können.

Ferner haben wir konstatieren können, daß die Fähigkeit, Pikrate von Bis-pyrrolen zu bilden, nicht nur den einseitig substituierten Pyrrolderivaten eigentlich ist, sondern auch am Kohlenstoff trisubstituierte Derivate solche Bis-pyrrolsalze liefern, zum Teil von ähnlicher roter Farbe, wie das Pikrat des Hämopyrrols e. Ein solches Derivat ist z. B. α,β -Dimethyl-pyrrol- β' -carbonsäure und ihre Ester. Aus dem experimentellen Teil dieser Abhandlung geht hervor, daß die Fähigkeit, Bis-pyrrolderivate zu bilden und orange bis rot gefärbte Pikrate zu liefern, an keine bestimmte Gesetzmäßigkeit gebunden scheint.

Experimentelles.

Zur Darstellung der α,β -Dimethyl-
pyrrol- β' -carboxäthyl- α' -carbon-
säure,

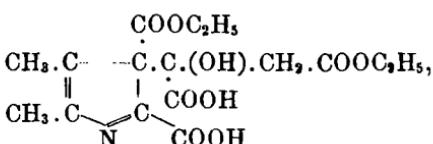


Diese Estersäure wurde von uns schon vor kurzem²⁾ beschrieben und dargestellt durch Behandlung von Oxalessigester und Amido-butanon in schwach alkalischer Lösung bei gelinder Wärme. Wir hofften durch Anwendung von Oxalessigestersäure statt des Esters die Bildung des Pyrrolderivates erleichtern und somit auch eine etwas

¹⁾ B. 48, 491 [1910].

²⁾ B. 45, 2586 [1912].

bessere Ausbeute erzielen zu können. In der Tat wurde auch die Ausbeute erhöht, aber nicht in dem Maße, um das Verfahren bei Berücksichtigung der schlechten Ausbeute an Oxalessigestersäure rentabel erscheinen zu lassen. Dagegen scheint eine wesentliche Vereinfachung des ganzen Verfahrens dadurch erreicht werden zu können, daß man statt des isolierten Amino-butanon-chlorhydrates sein Zinndoppelsalz in Anwendung bringt. Bei der Verwendung von Oxalessigestersäure an Stelle von Oxalessigester tritt neben der Dimethyl-pyrrolestersäure ein Nebenprodukt in größerer Menge auf, als wir früher beobachtet haben. Dieses entsteht dadurch, daß sich ein zweites Molekül Oxalessigestersäure an der Reaktion beteiligt, ebenfalls unter Bildung eines Pyrrolderivates, dessen wahrscheinlichste Formel



einen Zusammenhang mit der Phonopyrrol-carbonsäure erkennen läßt. Wir nennen diese Verbindung vorläufig Aphaninestersäure.

Beim Umkristallisieren der Dimethyl-pyrrol-dicarbonestersäure aus Alkohol oder Essigäther bleibt die Aphaninestersäure in den letzten Mutterlaugen, aus denen sie im ersten Falle durch Wasser, im letzteren durch Petroläther als äußerst voluminöser Niederschlag gefällt werden kann. Aus sehr wenig Essigäther, eventuell unter Zuhilfenahme von Petroläther, krystallisiert sie in haarfeinen Nadelchen, welche einen dicken Brei bilden. Schmp. 156°.

0.1573 g Sbst.: 0.2989 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1394 g Sbst.: 4.9 ccm N (15.5°, 714 mm).

C₁₆H₂₁NO₉. Ber. C 51.73, H 5.70, N 3.77.
Gef. » 51.82, » 5.89, • 3.90.

Tetramethyl-pyrrindochinon (Formel III).

Die α, β -Dimethyl-pyrrol- β' -carbonsäure, welche wir früher (l. c.) beschrieben haben, wurde am Rückflußkühler mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht. Dabei schied sich das Chinon als schockoladenbraunes Pulver aus, während in der Lösung mehrere Nebenprodukte blieben, auf die wir in einer anderen Mitteilung zurückkommen werden. Nach dem Abfiltrieren wurde das Chinon mit Alkohol ausgekocht und mit Äther gewaschen. Da die Verbindung in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, so wurde sie durch Kochen mit großen Mengen Pyridin allmählich am Rückflußkühler aufgelöst und nach dem Abdestillieren des Pyridins bis

zur Trübung im Eisschrank auskristallisiert gelassen. Aus diesem Lösungsmittel, welches von dem Chinon orange gefärbt wird, erscheint das Chinon in sehr kleinen, rhombischen Täfelchen, welche im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden Licht leuchtend rot erscheinen.

0.1651 g Sbst.: 0.4209 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1361 g Sbst.: 14.4 ccm N (16.5°, 713.5 mm).

C₁₄H₁₄N₂O₂. Ber. C 69.38, H 5.83, N 11.57.

Gef. > 69.53, » 6.13. » 11.71.

Die Substanz sublimiert erst bei ziemlich hoher Temperatur in gelben- resp. roten dünnen Blättchen, die meistens rosettenförmig gruppiert sind. Geringe Mengen sublimieren zum großen Teil unzersetzt, größere Mengen dagegen zersetzen sich hierbei unter Abscheidung einer sehr voluminösen Kohle, während ein Teil der Substanz als farblose Kräställchen sich verflüchtigt, die mit einer in Alkohol tiefrot löslichen Materie durchsetzt sind.

Von Zinkstaub wird das Chinon anscheinend schwer reduziert, wobei ein Teil der Substanz als farbloses Öl sich verflüchtigt. Auch in Suspension in Eisessig wird die Verbindung von Zinkstaub rasch entfärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit braunroter Farbe und kann mit Wasser daraus anscheinend unverändert gefällt werden. Wir fanden bisher, daß von Lösungsmitteln nur Pyridin und Chinolin das Chinon in merklicher Menge auflösen. Das letztere färbt sich dabei sehr dunkel und wir konnten keine Krystalle aus diesem Lösungsmittel erhalten.

α,β-Dimethyl-N-äthyl-pyrrol-β'-carbonsäure.

Da es uns nicht gelungen war, aus der Kaliumverbindung des Dimethylpyrrols und Jodalkylen N-alkylierte Derivate in einheitlicher Form zu erhalten, so gingen wir jetzt von der Kaliumverbindung des β-Carbonsäureesters (l. c.) aus. Diese wurde in trockenem Benzol mit der berechneten Menge frisch destillierten, mit Benzol verdünnten Diäthylsulfats umgesetzt. Vom gebildeten äthylschwefelsauren Kalium wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 40° Außentemperatur eingedunstet, wobei ein braunes fluoreszierendes Öl hinterblieb, in welchem Petroläther keine Trübung erzeugte.

Der Ester wurde durch Kochen mit konzentriertem wäßrigen Alkali unter Rückfluß ohne vorherige Reinigung verseift. Die Verseifung vollzieht sich äußerst langsam. Aus der verdünnten alkalischen Lösung wurde die Säure durch Essigsäure in Flocken ausgefällt. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dünnen Stäbchen vom Schmp. 156°, löst sich leicht in Alkohol und Äther und ist schwer löslich in Wasser.

0.2063 g Sbst.: 0.4873 g CO₂, 0.1492 g H₂O. — 0.2651 g Sbst.: 21.1 ccm N (17°, 726 mm).

C₉H₁₃NO₂. Ber. C 64.63, H 7.84, N 8.38.

Gef. » 64.42, » 8.09, » 8.95.

α,β -Dimethyl-*N*-äthyl-pyrrol.

9 g der eben beschriebenen Säure wurden, in Tabletten gepreßt, allmählich der trocknen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Das gebildete Öl siedet bei etwa 190°, die Außentemperatur wurde auf 220° gehalten. Das nahezu farblose Destillat hat einen charakteristischen, etwas stechenden Geruch und wurde in der üblichen Weise in ätherischer Lösung getrocknet und dann destilliert. Bei 11 mm ging das Öl konstant bei 59° über. Ausbeute: 86% der Theorie.

0.2008 g Sbst.: 0.5732 g CO₂, 0.1951 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 20.1 ccm N (17°, 711 mm).

C₈H₁₂N. Ber. C 77.98, H 10.64, N 11.38.

Gef. » 77.85, » 10.87, » 11.65.

Wir haben das Öl in trockenem Äther durch Salzsäuregas in das Chlorhydrat der Bis-Verbindung verwandelt. Das Salz scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur als Öl aus, welches in der Kältemischung zu langen Nadeln erstarrt, die bei Zimmertemperatur wieder flüssig werden. Nach dem Auflösen des Salzes in Eiswasser, Alkalischmachen und Ausäthern hinterblieb ein Öl, das wieder nach dem einfachen Pyrrolderivat roch. Wir haben bisher ein einheitliches Pikrat nicht erhalten.

 α,β -Dimethyl-*N*-methyl-pyrrol- β' -carbonsäureester.

Durch Einwirkung von frisch destilliertem Dimethylsulfat auf die Kaliumverbindung des Säureesters wurde das *N*-Methylderivat genau so, wie vorhin beschrieben, erhalten, nur wurde der *N*-Methyl-carbonsäureester bei Behandlung mit Petroläther fest. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus sehr viel Wasser wurde der Ester in farblosen flachen rhombischen Prismen vom Schmp. 52° erhalten.

0.1853 g Sbst.: 0.4471 g CO₂, 0.1421 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 723 mm).

C₁₀H₁₅NO₂. Ber. C 66.23, H 8.35, N 7.73.

Gef. » 65.80, » 8.58, » 8.00.

Die

 α,β -Dimethyl-*N*-methyl-pyrrol- β' -carbonsäure

wurde aus dem Ester durch Verseifung mit konzentrierter Kalilauge und nachfolgender Ausfällung durch Essigsäure zunächst in farblosen Flocken erhalten, welche nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in sehr kleinen derben, fast regelmäßig zu sechsstrahligen Sternen vereinigten Krystallchen ohne deutlich wahrnehmbare Flächen erscheinen. Schmp. 229°, vorherige Sinterung unter schwacher Bräunung.

0.1252 g Sbst.: 0.2884 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 725 mm).

C₈H₁₁NO₂. Ber. C 62.70, H 7.24, N 9.15.
Gef. » 62.82, » 7.41, » 9.24.

α,β-Dimethyl-pyrrol-α',β'-dicarbonsäure-diäthylester.

Aus dem Kaliumsalz der *α,β-Dimethyl-pyrrol-β'-carboxäthyl-α'-carbonsäure* erhält man durch Schütteln mit der berechneten Menge Diäthylsulfat den Diäthylester. Dieser ist sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser und krystallisiert aus sehr verdünntem Alkohol in flachen seideglänzenden rhombischen Blättchen vom Schmp. 110°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei derselben Temperatur schmelzenden *α,β-Dimethyl-pyrrol-β'-carbonsäureäthylester* ergab sich bei 83°.

0.1679 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.1092 g H₂O. — 0.2253 g Sbst.: 12.3 ccm N (17°, 715 mm).

C₁₂H₁₇NO₄. Ber. C 60.21, H 7.17, N 5.86.
Gef. » 59.89, » 7.28, » 6.05.

Das Pikrat dieses Esters wurde aus konzentriert-ätherischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Pikrinsäure in feuchtätherischer Lösung gebildet und aus der Lösung durch allmählichen Zusatz von Petroläther als hellorange gefärbte lange derbe Stäbchen erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther zeigte es den Schmp. 112—113°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines normalen Pikrates.

0.1568 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1344 g Sbst.: 14.8 ccm N (16.5°, 714 mm).

C₁₈H₃₀N₄O₁₁. Ber. C 46.13, H 4.15, N 11.97.
Gef. » 46.30, » 4.46, » 12.20.

Wir haben hier die Analyse des *α,β-Dimethyl-pyrrol-α',β'-dicarbonsäure-α'-methyl-β'-äthylesters*, der schon in unserer früheren Mitteilung (l. c.) erwähnt wurde, nachgeholt.

0.2057 g Sbst.: 0.4423 g CO₂, 0.1259 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 10.8 ccm N (17.5°, 715 mm).

C₁₁H₁₅NO₄. Ber. C 58.63, H 6.72, N 6.22.
Gef. » 58.64, » 6.85, » 6.33.

Das Pikrat dieses Esters wurde dadurch erhalten, daß wir äquimolekulare Mengen Ester und Pikrinsäure trocken mischten, in Essigäther auflösten und dann mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzten. In Eiskälte krystallisierte das Salz in strohgelben, zerschlissenen langen dünnen Nadeln, die aus Essigäther-Petroläther umkristallisiert, bei etwa 122° sinterten und gegen 140° vollständig schmolzen. Die Analyse ergab, daß das Salz einer Bis-Verbindung vorlag.

0.1734 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 12.8 ccm N (17.5°, 711 mm).

$C_{28}H_{33}N_5O_{15}$. Ber. C 49.46, H 4.90, N 10.31.
Gef. » 49.43, » 5.18, » 10.35.

Pikrat der α,β -Dimethyl-pyrrol- β' -carbonsäure.

Die freie Carbonsäure haben wir schon früher (l. c.) beschrieben, ihr Pikrat dagegen erst jetzt erhalten. Wir beobachteten, daß manche dieser Säuren resp. Ester, wie wir sie eben schilderten, Pikrate von eigentümlichen Eigenschaften oder abnormaler Zusammensetzung liefern. Dies erinnerte uns lebhaft an die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Pikrates von Hämopyrrol e, weshalb wir ein besonderes Augenmerk auf diese Salze richteten und konstatierten, daß die Abweichungen in Farbe und Konstitution einen scheinbar zufälligen Charakter tragen. Besonders charakteristisch sind diese Abweichungen an dem in der Überschrift genannten Salz wahrzunehmen.

Äquimolekulare Mengen von Pikrinsäure und α,β -Dimethyl-pyrrol- β' -carbonsäure wurden in wenig Essigäther gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt. Es krystallisiert ein dunkelrot gefärbtes Pikrat, welches sofort abfiltriert werden muß, weil selbst bei kurzem Stehen heller gefärbte Substanz, wahrscheinlich Pikrinsäure, ausfällt. Das Salz wurde mit einer Mischung von Essigäther-Petroläther 1:10 gewaschen und zeigte den Schmp. 143°, rote derbe Stäbchen. Selbst in kalten Lösungsmitteln erfolgt leicht die Trennung in die beiden Komponenten und das Salz konnte daher nicht umkrystallisiert werden. Die Analyse des rohen Pikrats stimmt annähernd auf das Salz einer Bis-Verbindung. Zur Bildung des Salzes ist ein Überschuß von Pikrinsäure erforderlich; denn aus der essigätherischen Lösung der auf die Bis-Verbindung berechneten Mengen der Komponenten krystallisiert auf Zusatz von Petroläther zunächst freie Säure und dann nur Spuren des roten Pikrates.

0.0936 g Sbst.: 0.1648 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — 0.1035 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{20}H_{21}N_5O_{11}$. Ber. C 47.32, H 4.17, N 13.81.
Gef. » 48.02, » 4.90, » 13.83.

Solche rote Pikrate wurden von uns auch bei der *N*-methylierten und *N*-äthylierten Säure (rote rhombische kurze Prismen), sowie beim Ester der Monocarbonsäure selbst (quadratische rote Platten) beobachtet. Es sei hier erwähnt, daß auch bei der α,β' -Dimethyl-pyrrol- α' -essigsäure von H. Fischer und E. Bartholomäus¹⁾ ein ähnliches Pikrat beobachtet, aber nicht analysiert worden ist.

¹⁾ B. 45, 1924 [1912].