

worin  $n$  die Normalität der Saccharoselösung bedeutet, in der die Reaktionskonstanten, Saccharasewerte usw. ermittelt wurden. In 0.1- $n$ . Rohrzuckerlösung werden nämlich durch gleiche Invertinmengen der oben angeführten bayerischen Brauerei- und dänischen Brenneri-Hefer Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet, die sich wie 1:1.2 verhalten. Würde man das Enzym durch seine Wirkung auf Raffinose messen, so wäre das Verhältnis entsprechend der 16-mal geringeren Affinität zum Trisaccharid sogar 1:2.0.

## 70. Hans Fischer und Friedrich Rothweiler: Über die katalytische Hydrierung von alkyl-substituierten Pyrrol-azofarbstoffen. (1. Mitteilung.)

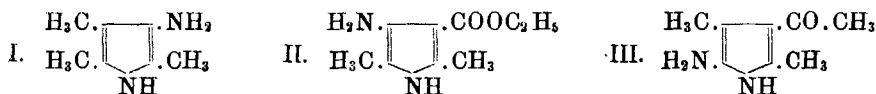
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1922.)

In der Literatur sind bis jetzt wenige Pyrrol-amine beschrieben worden<sup>1)</sup>. Das 2-Amino-pyrrol wurde von Piccinini und Salmoni<sup>2)</sup> in Form des Urethans erhalten, jedoch konnten die Autoren das freie Amino-pyrrol nicht isolieren. Offenbar günstigere Verhältnisse liegen vor, wenn der Pyrrolkern durch den Eintritt von mehreren Benzolkernen stabilisiert wird und die Aminogruppe sich in der  $\beta$ -Stellung befindet.

So konnte das 2,3,5-Triphenyl-4-isonitroso-pyrrolenin von Angelico<sup>3)</sup> mit Zink in alkoholischer Essigsäure zum 2,3,5-Triphenyl-4-amino-pyrrol reduziert werden. Unter den gleichen Bedingungen ist auch das 2,4-Diphenyl-3-amino-pyrrol<sup>3)</sup> aus seinem Isonitrosokörper erhältlich. Von Gabriel<sup>4)</sup> wurde dieses Amin auf einem anderen Weg dargestellt. Weiterhin wären die von Bülow und Mitarbeitern<sup>5)</sup> dargestellten *N*-Amino-pyrrole zu erwähnen. Khotinsky und Soloweitschick<sup>6)</sup> versuchten durch Reduktion von Azofarbstoffen freie Aminoderivate alkylierter Pyrrole darzustellen. Jedoch haben die Versuche nicht zum Ziel geführt. Pyrrol-amine mit der Amino-gruppe in der Seitenkette sind von Oddo und Moschini<sup>7)</sup> durch Umsetzung von 2-Chloracetyl-pyrrol mit Ammoniak erhalten worden.

Wir haben nun Pyrrol-azofarbstoffe bis jetzt nur bei gewöhnlicher Temperatur der katalytischen Reduktion mit Platinschwarz und Wasserstoff unterworfen und dabei das gut krystallisierende 2,4,5-Trimethyl-3-amino-pyrrol (I), das 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-amino-pyrrol (II) als Chlorhydrat und das 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-amino-pyrrol (III) erhalten.



Auch die Pyrrol-amine I und II geben gut krystallisierende Chlorhydrate, und sämtlich Pikrate. Es sind starke Basen, deren salzsaure Salze neutral reagieren. Auffallend ist, daß Versuche, die Aminogruppe durch weitere Umsetzungen zu charakterisieren, mißlangen. Acetylierung, Ben-

<sup>1)</sup> Meyer-Jacobson, II. Bd., 3. Tl., S. 179.      <sup>2)</sup> G. 32, I 250 [1902].

<sup>3)</sup> R. A. L. [5] 14, I 701 [1905]; 14, II 167 [1905].      <sup>4)</sup> B. 41, 1138 [1908].

<sup>5)</sup> B. 35, 4311 [1902]; 37, 2424 [1904]; 38, 2366, 3914 [1905]; 39, 2618, 4106 [1906]; 41, 4163, 4167 [1908]; 42, 3311 [1909].

<sup>6)</sup> B. 42, 2508 [1909].      <sup>7)</sup> G. 42, II 257 [1912].

zoylierung und Methylierung mit Dimethylsulfat ist beim 2.4.5-Trimethyl-3-amino-pyrrol nicht gelungen.

Pschorr und Hoppe<sup>1)</sup> gelangten vom  $\alpha$ -Amino-indol durch Reduktion mit Natrium in heißem Alkohol unter Abspaltung der Aminogruppe zum Indol. Beim 2.4.5-Trimethyl-3-amino-pyrrol wurde die analoge Reaktion durchgeführt, jedoch konnte 2.4.5-Trimethyl-pyrrol nicht nachgewiesen werden.

Die oben geschilderte Reaktionsunfähigkeit der Aminogruppe, die bis jetzt allerdings nur beim 2.4.5-Trimethyl-3-amino-pyrrol festgestellt ist, fällt auf. Möglicherweise bestehen Beziehungen zwischen Imin-Stickstoff und Aminogruppe. Auch sonst bestehen Unklarheiten. Von den  $\alpha$ -Amino-pyrrolen insbesondere sollte man erwarten, daß sie mit Alkali außerordentlich leicht Ammoniak abspalten würden; jedoch weder beim Pyrrol I, noch beim Pyrrol III konnten wir dies durch Behandlung mit Natronlauge bei 90° bewirken. Durch Einwirkung mit Jodwasserstoff-Eisessig sollten die zugrunde liegenden alkylierten Pyrrole erhalten werden. Dies ist jedoch nicht gelungen, und es scheint im wesentlichen durch die Jodwasserstoff-Behandlung keine Änderung im Molekül eingetreten zu sein.

Wir müssen deshalb die obigen Formeln mit einer gewissen Reserve wiedergeben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Ringerweiterung eingetreten ist. Die weitere Untersuchung muß Klarheit bringen.

Die Reduktionen der Azofarbstoffe sind alle in alkalischer Lösung ausgeführt worden. Arbeitet man in alkoholischer Lösung, so geht die Hydrierung, nach dem Wasserstoff-Verbrauch zu schließen, nur bis zur Hydrazostufe der Pyrrol-azofarbstoffe und bleibt dann stehen. Man erhält prachtvoll krystallisierende Körper als Chlorhydrate, deren Analysen jedoch nicht auf die Hydrazopyrrole stimmen. Die eingehende Untersuchung, die wir uns vorbehalten, muß zeigen, was für Körper hier vorliegen. Ebenso wurden bei der katalytischen Reduktion der Nitro-pyrrole schön krystallisierende Reduktionsprodukte erhalten. Auch hier muß die weitere Untersuchung über die Natur der isolierten Substanzen Aufschluß geben. Insbesondere sollen diese Versuche bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Gelegentlich der Darstellung des Ausgangsmaterials für die katalytische Reduktion der Pyrrol-azofarbstoffe wurde die Beobachtung gemacht, daß die Carboxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung glatt durch Diazobenzolsulfonsäure, *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und *p*-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid eliminiert wird, so daß die alkylierten Pyrrol- $\alpha$ -carbonsäuren zu den entsprechenden Azofarbstoffen auskuppeln. Dies steht in Einklang mit den Erfahrungen von O. Fischer und Hepp<sup>2)</sup>, die bei der Pyrrol- $\alpha$ -carbonsäure das analoge Verhalten konstatierten.

### Beschreibung der Versuche<sup>3)</sup>.

Für die katalytischen Hydrierungen wurde die von M. Busch und H. Stöve<sup>4)</sup> beschriebene etwas modifizierte Paalsche<sup>5)</sup> Schüttel-Ente benutzt, die an einen aufrechten, 500 ccm Wasserstoff fassenden Zylinder durch einen Druckschlauch angeschlossen war. Der Wasserstoff stand unter beträchtlichem Wasserdruck. Durch einen eingeschobenen 3-Wegehahn, der Schüttel-Ente, Wasserstoff-Zylinder und Wasserstoff-Entwickler untereinander verband, konnte das 5 Min. lange

<sup>1)</sup> B. 43, 2546 [1910].      <sup>2)</sup> B. 19, 2258 [1886].

<sup>3)</sup> Näheres siehe die Dissertat. von Fr. Rothweiler, München 1922.

<sup>4)</sup> B. 49, 1063 [1916].      <sup>5)</sup> B. 41, 813 [1908].

Ausspülen der Schüttel-Ente mit Wasserstoff vor Inangsetzung des Versuches unabhängig von dem gefüllten Wasserstoff-Zylinder durchgeführt werden und dieser wiederum bei starkem Verbrauch an Wasserstoff während der Versuche unabhängig vom Schüttelgefäß nachgefüllt werden. Der Wasserstoff wurde in einem Kipp-Apparat aus reinem Zink und verd. Schwefelsäure entwickelt und durch zwei Waschflaschen mit konz. Kaliumpermanganat-Lösung und 50-proz. Kalilauge genügend gereinigt. Alle Versuche wurden mit Platinschwarz durchgeführt, bei dessen Herstellung der Vorschrift von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz<sup>1)</sup> gefolgt wurde. Die Platin-Präparate hielten sich in einem kleinen Schwefelsäure-Exsiccator mit immer gleich bleibender Wirksamkeit. Es konnte sogar beobachtet werden, daß bei Versuchen unter Bedingungen, die zeitlich um Monate auseinander lagen, aber sich sonst völlig gleichen, das nunmehr gealterte Platinschwarz an katalytischer Wirksamkeit zunahm, was sich deutlich in den bedeutend kürzeren Hydrierungszeiten und dadurch bedingter größerer Hydrierungsgeschwindigkeit abzeichnete.

Als Lösungsmittel kamen für die meisten Versuche Alkohol und verd. Alkali in Anwendung, wobei ein merklicher Einfluß des Lösungsmittels nicht nur auf die Anlagerungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs, sondern auch hinsichtlich der erreichten Stufe der Hydrierung festzustellen war.

War während der Hydrierung ein Stillstand im Wasserstoff-Verbrauch eingetreten, so konnte der ermüdete, sauerstoffarme Katalysator oft mit Erfolg nach dem Vorgang Willstätters durch 1-stündiges Schütteln des mit Sauerstoff gefüllten Schüttelgefäßes erheblich aktiviert werden, so daß das mit Sauerstoff aufgeladene Platinschwarz wieder katalytisch wirksam wurde. Der praktische Verbrauch an Wasserstoff überstieg immer den theoretisch errechneten. Es konnte empirisch aus den Versuchsreihen der Verbrauch des an der Platinoberfläche festgehaltenen, katalytisch nicht in Rechnung zu stellenden Wasserstoffs für je 0.1 g Platinschwarz zu 10–12 ccm ermittelt werden.

Die Reduktion der Pyrrol-azofarbstoffe bestätigt die bereits von Skita<sup>2)</sup> bei der Hydrierung des Azobenzols gemachte Erfahrung, daß die erste Hydrierungsstufe zum Hydrazokörper in relativ kurzer Zeit durchlaufen, während die Anlagerung des zweiten Mol. Wasserstoff zum Amin mit einer relativ sehr geringen Geschwindigkeit angestrebt wird.

Zur Reduktion benutzten wir ausschließlich die Pyrrol-azofarbstoffe der Diazobenzol-sulfonsäure, weil hier zur Trennung der beiden aus der Reduktion hervorgehenden Amine, des Amino-pyrrol-Körpers und der Sulfanilsäure eine durch die Lösungsverhältnisse vorgezeichnete, einfache Methodik offen stand.

#### 2.4.5-Trimethyl-3-amino-pyrrol durch Reduktion der 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-3 azobenzolsulfonsäure.

2 g 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-3-azobenzolsulfonsäure werden in 10 ccm *n*-Natronlauge und 10 ccm Wasser gelöst und mit 0.15 g Platinschwarz bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 12-stündigem Schütteln ist die Entfärbung der tief gelbroten alkalischen Flüssigkeit und eine Aufnahme von 330 ccm Wasserstoff bei einem theoretischen Verbrauch von 322 ccm für zwei Mole Wasserstoff auf 1 Mol. Farbstoff eingetreten. Im Schüttelgefäß hat sich aus der stark alkalischen Flüssigkeit ein Teil des Amins in hellgelbem, stark voluminösem Zustand fest ausgeschieden. Die Aufnahme von mehr Wasserstoff kann auch bei längerem Schütteln und Zugabe von katalytisch wirksamem, frischem Platinschwarz nicht erzwungen

<sup>1)</sup> B. 54, 121 [1921].

<sup>2)</sup> B. 45, 3312 [1912].

werden. Die Hydrierung erstreckt sich nur auf die Azobrücke, die über die Hydrazostufe zum Amin aufgelockert und zum 2.4.5-Trimethyl-3-aminopyrrol einerseits, zur Sulfanilsäure andererseits aufgespalten wird. Das flockig ausgeschiedene Pyrrol-amin wird mit dem Platin zusammen von der alkalischen Flüssigkeit abgesaugt. Durch Lösen in wenig Alkohol wird das Amin vom Platinschwarz getrennt. Das alkalische Filtrat wird im Vakuum bei 50° äußerer Badtemperatur und 40° Innentemperatur vom Wasser vollständig befreit und zur Trockne eingedampft. Als Rückstand im Destillationskolben bleibt das im Schüttelgefäß nur zum Teil abgeschiedene Amin und das Natriumsalz der Sulfanilsäure. Man benutzt die praktische Nichtlöslichkeit des sulfanilsauren Natriums und die Leichtlöslichkeit desamins in Alkohol zur nahezu quantitativen Trennung des Rückstandes. Zur Aufarbeitung des Versuches löst man das Amin mit 15 ccm Alkohol heraus, der in kleinen Anteilen zur Extraktion des Kolbenrückstandes zugegeben wird. Zurück bleibt das Natriumsalz der Sulfanilsäure, das nach nochmaligem Nachwaschen mit Alkohol getrocknet und gewogen wird. Die abgeschiedene Menge des Natriumsalzes der Sulfanilsäure ist die theoretisch berechnete.

Die beiden hellbraunen alkoholischen Auszüge desamins können für sich oder vereinigt aufgearbeitet werden. Beim Stehen an der Luft tritt weitere Dunkelfärbung der alkoholischen Lösungen ein. Man engt zur Krystallisation die alkoholische Lösung bei 40° im Vakuum ein. Beim Stehen in der Kälte krystallisiert das Amin aus. Es ist weiß, deutlich makrokrystallisiert mit häufig auftretenden quadratischen Flächen. Gegen Ehrlichs Reagens in der Kälte und beim Kochen sehr beständig und ohne das Auftreten der charakteristischen Farbreaktion. Das aus Alkohol umkrystallisierte Amin schmilzt unter Zersetzung bei 186°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, überhaupt in verd. Säuren. Bei geeigneter starker Konzentration der salzsauren Lösung desamins läßt sich dieses durch starke Lauge oder wenig festen Ätznatron in amorphem Zustand zur Abscheidung bringen. In Alkohol leicht löslich und daraus unvollständig mit Äther fällbar. Das Amin darf zur Umkrystallisation in Alkohol nicht heiß gelöst werden, sonst verschmiert die Krystallisation. Man saugt den Alkohol bis zur einsetzenden Krystallisation im Exsiccator ab. Zur Analyse wird die Substanz bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd gewichtskonstant getrocknet.

Mikroanalyse nach Pregl<sup>1)</sup>. 6.409 mg Sbst.: 16.016 mg CO<sub>2</sub>, 5.200 mg H<sub>2</sub>O. — 4.023 mg Sbst.: 0.833 cc N (16°, 708 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.7, H 9.60, N 22.58.

Gef. » 68.18, » 9.08, » 22.78.

#### Chlorhydrat des 2.4.5-Trimethyl-3-aminopyrrols.

1 g 2.4.5-Trimethyl-3-aminopyrrol wird in 5 ccm 2-n. Salzsäure gelöst, die braunrote Lösung im Vakuum eingeengt, worauf das Chlorhydrat auskrystallisiert und durch Behandeln mit Äther von überschüssiger Salzsäure befreit wird.

Die krystallographische Untersuchung durch Hrn. Dr. Steinmetz ergab: »Langprismatische Krystalle, parallel auslöschend, in der Prismenzone Achsenbild der stumpfen Bisectrix und der Normalen zur Achsenebene, wahrscheinlich rhombisch. Infolge starker Anätzung und teilweiser Lösung der Krystalle sind keine ebenen Flächen mehr vorhanden; darum sind genauere optische Bestimmungen sehr unsicher.«

<sup>1)</sup> Für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir Hrn. Dr. Reindel und Hrn. Römer bestens.

Die Substanz ist hygroskopisch und enthält Krystallflüssigkeit, die bei 85—92° abgegeben wird, bei 234° schmilzt die Substanz unter Zersetzung. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt die im Exsiccator von Krystallflüssigkeit befreite Verbindung. Die salzsaure Lösung des Amins ist intensiv braunrot; die wäßrige Lösung des Chlorhydrates reagiert gegen Kongopapier negativ. Ehrlichs Reagens erzeugt Gelbfärbung.

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur konstant getrocknet.

0.1753 g Subst.: 0.1593 g AgCl.

$C_7H_{13}N_2Cl$ . Ber. Cl 22.08. Gef. Cl 22.48.

#### Pikrat des 2.4.5-Trimethyl-3-amino-pyrrols.

Man erhält mit alkoholischer Pikrinsäure ein schön krystallisiertes Pikrat, das unscharf zwischen 210—230° unter Zersetzung schmilzt, nachdem bei 180° Schwärzung eingetreten ist.

0.1932 g Subst.: 34.8 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N_5$ . Ber. N 19.84. Gef. N 20.13.

Es gelang bis jetzt nicht, das 2.4.5-Trimethyl-3-amino-pyrrol mit Phenylisocyanat umzusetzen, ebenso wenig gelang die Methylierung mit Dimethylsulfat.

#### 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-amino-pyrrol durch Reduktion der 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-azobenzolsulfonsäure.

2 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-azobenzolsulfonsäure werden in 10 ccm *n*-Natronlauge und 10 ccm Wasser gelöst und mit 0.2 g Platinschwarz im Schüttelgefäß katalytisch hydriert. Die Hydrierung ist nach 4 Stdn. bei einer Gesamtaufnahme von 277 ccm Wasserstoff beendet, die einer theoretisch errechneten von 238 ccm gegenübersteht. Die fast farblose Lösung wird vom Platin abfiltriert, mit Chloroform zweimal ausgeschüttelt. Das Chloroform nimmt die Farbe auf und wird rotbraun. Die überstehende wäßrig alkalische Schicht ist stark aufgehellt. Die Chloroform-Lösung läßt man freiwillig eindunsten zu einem klebrigen, braunen Lack, der aus Alkohol krystallisiert. Die Krystallisation besteht aus schmalen Langstäbchen. Man saugt die Krystalle ab, wäscht mit Äther mehrmals nach, trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Das Amin löst sich spielend in verd. Säuren, gut in Alkohol, schlecht in Äther. Die salzsaure Lösung ist rotbraun. Das Amin wird bei 220° dunkel, sintert und schmilzt bei 223° unter Zersetzung. Mit Ehrlichs Reagens erhält man in der Kälte keine Reaktion, erst beim Kochen tritt schwache Rosafärbung auf.

5.414 mg Subst.: 0.895 ccm N (16°, 721 mm).

$C_8H_{12}ON_2$ . Ber. N 18.42. Gef. N 18.53.

#### Pikrat des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-amino-pyrrols.

Aus der alkoholischen Lösung des Amino-pyrrols fällt 10-proz. alkoholische Pikrinsäure ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat. Dunkelfärbung ab 175°, Schmp. zwischen 175—190°, abhängig von der Art des Erhitzens.

0.1198 g Subst.: 19.7 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{14}H_{15}O_8N_5$ . Ber. N 18.38. Gef. N 18.29.

#### Chlorhydrat des 2.5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-amino-pyrrols.

2 g 2.5-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-4-azobenzolsulfonsäure werden in 10 ccm *n*-Natronlauge und 10 ccm Wasser gelöst und mit 0.2 g Platinschwarz katalytisch hydriert. Zur vollständigen Hydrierung der Azobrücke berechnen

sich für die dazu notwendigen 2 Mol. Wasserstoff für 2 g des Farbstoffes 256 ccm. Die Wasserstoff-Aufnahme bleibt bei einem Gesamtverbrauch von 180 ccm stehen. Die ursprünglich intensiv rotbraune Lösung des Farbstoffes in Alkali hat sich bis auf ein schwaches Braunrot entfärbt. 140 ccm Wasserstoff, die einem Mol. angelagerten Wasserstoffs entsprechen, werden rasch verbraucht; es tritt nun ein charakteristischer Abfall der Hydrierungsgeschwindigkeit ein. Trotz stundenlangen Schüttelns werden nur noch ganz unerhebliche Mengen Wasserstoff angelagert, wenn auch nochmals frischer, unverbrauchter Platin-Katalysator zugesetzt wird. Auf Grund dieser in mehreren Versuchen ermittelten Erfahrung wird die Hydrierung nach Aufnahme des ersten Mols Wasserstoff unterbrochen.

Man sollte annehmen, daß Stillstand in der Hydrazostufe eingetreten sei. Die Aufarbeitung zeigte jedoch, daß trotzdem Amin entstanden ist, wenn auch in schlechter Ausbeute. Vielleicht macht das entstehende Amin den Katalysator unwirksam.

Wir filtrierten vom Platin ab, machten mit 10 ccm konz. Natronlauge stark alkalisch und schüttelten das Filtrat 2-mal mit Chloroform aus. Die abgetrennte Chloroformschicht, die das Amin aufgenommen hat, läßt man an der Luft eindunsten. Es bleibt ein klebriger, hellbrauner Lack zurück, der in wenig Alkohol aufgenommen wird. Man filtriert von etwaigen Unreinigkeiten ab und engt das alkoholische Filtrat im evakuierten Exsiccator ein. Der ölige Rückstand erstarrt sofort nach Zugabe von wenig rauchender Salzsäure. Das Chlorhydrat krystallisiert aus der Salzsäure in farblosen, rechteckigen Blättchen, aus Alkohol in feinen Nadeln.

In Äther nahezu unlöslich, schwer in Alkohol, leicht in Wasser. Gegen Ehrlichs Reagens ist die Reaktion sowohl in der Kälte wie beim Kochen negativ. Die aus Salzsäure herauskrystallisierende Substanz schmilzt bei vorherigem Dunkelwerden und Sintern bei 212° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Mikroanalyse nach Pregl. 4.566 mg Sbst.: 0.525 ccm N (16°, 721 mm).

$C_9H_{15}O_2N_2Cl$ . Ber. N 12.82. Gef. N 12.88.

Pikrat des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-amino-pyrrols.

Es sintert bei 150° und zersetzt sich abhängig von der Art des Erhitzens zwischen 185—195°.

0.2161 g Sbst.: 32.8 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{15}H_{17}O_3N_5$ . Ber. N 17.03. Gef. N 16.99.

Einwirkung von Jodwasserstoff-Eisessig auf das Chlorhydrat des 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-amino-pyrrols.

0.1 g Chlorhydrat werden auf dem siedenden Wasserbad mit 5 ccm Jodwasserstoff-Eisessig erwärmt, letzterer im Vakuum abdestilliert, der weiße Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit 10-proz. Natronlauge gefällt. Es fallen weiße, seidenglänzende, feine Nadeln, die sich leicht in Alkohol lösen.

Das Filtrat gibt in der Kälte mit Ehrlichs Reagens schwache, aber deutliche Rotfärbung.

Mikroanalyse nach Pregl. 5.279 mg Sbst.: 10.916 mg  $CO_2$ , 3.561 mg  $H_2O$ . — 3.929 mg Sbst.: 0.513 ccm N (17°, 726 mm).

Für das unveränderte Amino-pyrrol,

$C_9H_{14}O_2N_2$ . Ber. C 59.30, H 7.74, N 15.38.

Gef. » 56.72, » 7.59, » 14.68.

Asche 0.80 0/0.

Aus der Analyse geht mit Bestimmtheit hervor, daß Ammoniak-Abspaltung nicht eingetreten ist.

Einwirkung von Jodwasserstoff-Eisessig auf das  
2,4,5-Trimethyl-3-amino-pyrrol.

0,2 g Chlorhydrat des Pyrrol-amins werden 1 Stde. mit 5 ccm Jodwasserstoff-Eisessig auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, dann mit Jodphosphonium die rote Lösung nahezu auf Hellgelb entfärbt, der Jodwasserstoff-Eisessig im Vakuum rasch abdestilliert und der Rückstand in wenig Wasser gelöst. Man macht mit 10-proz. Natronlauge stark alkalisch, worauf ein weißer Körper ausfällt, der abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wird. Beim Trocknen auf dem Wasserbade verfärbt er sich gelbbraun. Er schmilzt bei 175°.

Durch das Filtrat leitet man einen Wasserdampf-Strom. Das Wasserdampf-Destillat zeigt gegen Ehrlichs Reagens in der Kälte auf Zusatz von Alkohol schwach positive, aber deutliche Rosafärbung. Gegen rotes Lackmus reagiert das Filtrat basisch.

Zur Stickstoff-Mikrobestimmung des weißen Reaktionsproduktes wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd konstant getrocknet.

4,733 mg Sbst.: 0,838 ccm N (17°, 727 mm).

Gef. N 19,93.

Das unveränderte Amin hat 22,58% N. Es ist also im wesentlichen keine Stickstoff-Abspaltung erfolgt.

2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-azobenzolsulfonsäure.

4 g 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbonsäure werden in 25 ccm *n*-Natronlauge und 25 ccm Wasser gelöst und zu der Auflösung von 5 g Diazobenzolsulfonsäure in 500 ccm Wasser auf einmal zugegeben. Es tritt sofort intensive gelbrote Färbung ein und eine fortschreitende lebhaft entwickelte feiner Kohlensäurebläschen, die noch gesteigert wird, wenn man zum Ausfällen des Farbstoffes mit 50 ccm *n*-Salzsäure versetzt. Man schüttelt gut durch, worauf der Farbstoff in schimmernden, feinen, bläulichroten Nadelchen auskristallisiert. Der Farbstoff wird halogenfrei gewaschen und wegen seiner geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch Lösen in  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge und Fällen mit  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure gereinigt. Für die Schwefel-Bestimmung wird der Farbstoff über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° gewichtskonstant getrocknet.

0,1465 g Sbst.: 0,1068 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. S 9,98. Gef. S 10,01.

Der Farbstoff ist von Hans Fischer und E. Bartholomäus aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit freiliegender  $\alpha$ -Stellung und Diazobenzolsulfonsäure erhalten worden. Die Kuppelungsenergie der Diazobenzolsulfonsäure ist ausreichend, um aus der Carbonsäure des Pyrrols in  $\alpha$ -Stellung das Carboxyl abzulösen; die Farbstoffausbeute ist nahezu quantitativ.

Mit diazotiertem *p*-Nitranilin entsteht bei essigsaurer Reaktion in analoger Weise unter Abstoßung der Carboxylgruppe und Kuppelung in  $\alpha$ -Stellung das

2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-*p*-nitroazobenzol.

Der Farbstoff ist lebhaft orange gefärbt und schmilzt bei 198° unter totaler Zersetzung.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurde die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 50° getrocknet.

0,1421 g Sbst.: 25,10 ccm N (17°, 719 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 19,58. Gef. N 19,67.

## 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-azobenzol-pyrrol

wurde dargestellt durch Mischung der Komponenten bei essigsaurer Reaktion. Es krystallisiert in kleinen gelben Nadeln. Schmp. 127°.

0.1083 g Subst.: 15.1 ccm N (14.5°, 724 mm).

$C_{15}H_{17}O_2N_3$ . Ber. N 15.50. Gef. N 15.77.

Der Farbstoff ist ausgezeichnet durch ein schön krystallisiertes Pikrat, Schmp. 156–158° unter Zersetzung (ber. N 16.80; gef. N 16.91); ebenso durch ein gut krystallisiertes Styphnat, Schmp. 163° unter Zersetzung (ber. N 16.28; gef. N 16.42).

Auch die Carbonsäure des 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrols kuppelt unter  $CO_2$ -Abspaltung sowohl mit Diazobenzolsulfonsäure, als auch mit *p*-Nitro-diazobenzolchlorid und *p*-Dichlor-diazobenzolchlorid zu schön krystallisierten Farbstoffen. Die Analysen bestätigen die Zusammensetzung<sup>1)</sup>.

Aus den Carbonsäure-estern gelang die Abspaltung des Carbäthoxyrestes nicht, auch nicht durch das nach K. H. Meyer<sup>2)</sup> äußerst energisch kuppelnde, diazolierte Pikramid. Untersucht wurde der 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbonsäure-diäthylester des Pyrrols.

Auch die Aldehydgruppe substituierter Pyrrole ließ sich durch den Azorest nicht verdrängen. Untersucht wurden folgende Aldehyde:

2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd(-5),

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-aldehyd(-5)<sup>3)</sup>,

2.3.5-Trimethyl-pyrrol-aldehyd(-4),

1-*p*-Tolyl-2.5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd(-4)<sup>3)</sup> und

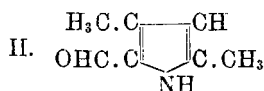
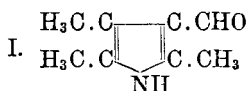
3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methyl-pyrrol-aldehyd(-2)<sup>3)</sup>.

# 71. Hans Fischer und Werner Zerweck: Zur Kenntnis der Pyrrole, 4. Mitteilung: Über Pyrrol-aldehyde (II.) und über Pyrrol-nitrile.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1922.)

Neu dargestellt wurde der 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) (I). Unter den Pyrrol-aldehyden hatte dieser einen besonderen Reiz, steht er doch zu wichtigen tetrasubstituierten Blutfarbstoff-Derivaten, nämlich der Trimethyl-pyrrol-propionsäure (Phyllopyrrol-carbonsäure) und dem Phyllopyrrol in naher Beziehung. Knorr und Heß<sup>4)</sup> hatten sich schon bemüht, ihn zu gewinnen. Den Aldehyd erhielten sie nicht, aber das Phenylhydrazon, dessen Schmelzpunkt nicht angegeben ist, dessen Analyse aber auf das Phenylhydrazon des gesuchten Aldehyds stimmt. In schön krystallisiertem Zustand und in 66.6% Ausbeute entsteht der Trimethyl-pyrrol-aldehyd (I) nach der Gattermannschen Methode mit Hilfe von wasser-



freier Blausäure. Bemerkenswert ist, daß die Umsetzung des Trimethylpyrrols mit Blausäure in Äther nicht gelingt, dagegen in Chloroform glatt geht. Man sieht an diesem Beispiel wieder den Einfluß des Lösungsmittels, worauf auch neuerdings wieder von Majima<sup>5)</sup> bei der

<sup>1)</sup> Friedrich Rothweiler, Dissertat., München 1922.

<sup>2)</sup> B. 54, 2283 [1921].

<sup>3)</sup> Mitteilung erfolgt demnächst.

<sup>4)</sup> B. 45, 2630 [1912].

<sup>5)</sup> B. 55, 3865 [1922].