

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 Zusammensetzung¹⁾.

Aus den Carbonsäure-estern gelang die Abspaltung des Carbäthoxyrestes nicht, auch nicht durch das nach K. H. Meyer²⁾ 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)³⁾,

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

1-*p*-Tolyl-2.5-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd(-4)³⁾ und

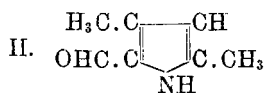
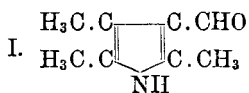
3-Oxy-4-carbäthoxy-5-methyl-pyrrol-aldehyd(-2)³⁾.

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 Heß⁴⁾ 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 Trimethyl-pyrrols 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 Majima⁵⁾ bei der

¹⁾ Friedrich Rothweiler, Dissertat., München 1922.

²⁾ B. 54, 2283 [1921].

³⁾ Mitteilung erfolgt demnächst.

⁴⁾ B. 45, 2630 [1912].

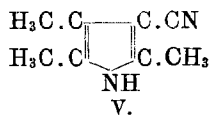
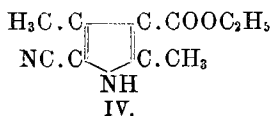
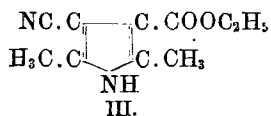
⁵⁾ B. 55, 3865 [1922].

Grignardschen Reaktion hingewiesen wurde. Auch das 2,4-Dimethyl-pyrrol, von dem in Äther nach der Blausäure-Methode eine mäßige Ausbeute erzielt wird, geht in Chloroform mit 92% Ausbeute über das salzsaure Imin in das 2,4-Dimethyl-5-formyl-pyrrol (II) über. Das Chloroform kann auch durch andere Lösungsmittel ersetzt werden.

Der Trimethyl-pyrrol-aldehyd (I) ist ausgezeichnet durch eine Reihe von schön krystallisierten Derivaten: Phenyl-hydrazon, Oxim, Semicarbazon. Vor uns ist dieser Aldehyd von Weidmann¹⁾ nach Tiemann-Reimer erhalten und beschrieben worden. Die Ausbeute beträgt 2,5%, wobei allerdings ein großer Teil des Ausgangsmateriales wiedergewonnen wird. Die Beobachtungen von Weidmann können wir in den meisten Punkten bestätigen. Nach Weidmann jedoch ist der Aldehyd intensiv gelb gefärbt und reagiert nicht mit Phenyl-hydrazin, nach ihm eine charakteristische Eigenschaft der alkylierten Pyrrol-aldehyde. Der Aldehyd ist nach unseren Beobachtungen farblos und gibt ein Phenyl-hydrazon, ebenso wie die anderen bis jetzt untersuchten Pyrrol-aldehyde.

Leider hat sich die Hoffnung auf Verwirklichung der Synthese der 2,4,5-Trimethyl-pyrrol-propionsäure-(3) nicht erfüllt. Wir versuchten diese, von dem Aldehyd I ausgehend, nach Erlenmeyer und Lipp über das schön krystallisierende Kondensationsprodukt mit Hippursäure (Azlacton) und nach der neuen Methode von Gränacher²⁾ über das schön krystallisierende Rhodanin-Kondensationsprodukt; jedoch gelang die Reduktion der aufgespaltenen, ungesättigten Säuren bis jetzt nicht. Die Versuche werden jedoch fortgesetzt. Die Verseifung des 2,4,5-Trimethyl-3-cyanacetyl-pyrrols, die zur 2,4,5-Trimethyl-pyrrol- β -keto-propionsäure-(3) hätte führen müssen, gelang nicht: es trat Kohlendioxyd-Abspaltung ein, ein Verhalten, das bei β -Ketonsäuren ja auch sonst bekannt ist.

Pyrrol-nitrile sind bis jetzt nicht bekannt, nur das Nitril einer Pyrrol-essigsäure, nämlich das [2-Methyl-5-carbäthoxy-pyrrol-4]-essigsäurenitril, ist von Benary³⁾ dargestellt worden und in der letzten Mitteilung von uns sind 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-glyoxylsäurenitril-(5), 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-cyanacetyl-pyrrol und 2,4,5-Trimethyl-3-cyanacetyl-pyrrol beschrieben worden. Pyrrol-nitrile mit der CN-Gruppe am Ring-Kohlenstoff erhielten wir auf die bekannte Weise: Aldehyd \rightarrow Oxim \rightarrow H₂O \rightarrow Nitril. So wurden folgende, schön krystallisierende Nitrile gewonnen: 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-cyan-pyrrol (III), 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-cyan-pyrrol (IV) und 2,4,5-Trimethyl-3-cyan-pyr-



rol (V). Obwohl der Weg über 2 Stufen führt, geht das Verfahren sehr glatt, so daß es als präparative Methode benützt werden kann. Die Nitrile sollen zur weiteren Kondensation mit Pyrrolen dienen; ebenso ist die Reduktion der Nitrile zu Aminen in Angriff genommen.

¹⁾ Dissertat., München 1920; Staatslaborat. unter Willstätter. Diese gelangte erst nach Fertigstellung der ersten Mitteilung über Pyrrol-aldehyde, B. 55, 1912 [1922], durch den Bericht des Verb. der Laboratoriums-Vorstände, Heft 22, zu unserer Kenntnis.

²⁾ Helv. chim. acta 5, 610 [1922].

³⁾ B. 53, 2218 [1920].

Vom 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) versuchten wir ferner durch Reduktion mit Jodwasserstoff-Eisessig zum 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol zu gelangen; dies gelang jedoch nicht, da Abspaltung des Formylrestes eintrat, eine Beobachtung, die im Einklang mit früheren Erfahrungen bei der Behandlung von Pyrrol-aldehyden mit anderen Mineralsäuren steht¹⁾. Wohl aber gelang die Reduktion der Aldehyd-Gruppe zur Methyl-Gruppe nach der Wolff-Kishnerschen Methode²⁾, die H. Fischer und Max Schubert bei der Überführung des Kryptopyrrol-aldehyds in Phyllopyrrol schon angewandt hatten (Mitteilung erfolgt demnächst). Aus dem Trimethyl-pyrrol-aldehyd wurde das schön krystallisierende Tetramethyl-pyrrol³⁾ erhalten und aus 2.5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formyl-pyrrol das 2.4.5-Trimethyl-pyrrol.

Die Haftfestigkeit der Formylgruppe der Pyrrol-aldehyde in alkalischem Medium ist sehr groß. Stundenlanges Kochen mit 20-proz. Natronlauge bewirkt keine Beeinflussung, bei den carbäthoxylierten Aldehyden wurde die Estergruppe verseift, aber die Aldehydgruppe blieb intakt. Die Unbeständigkeit in saurer Lösung dagegen zeigt sich wieder beim Dimethyl-pyrrol-aldehyd, der leicht in das von H. Fischer und Johanna Bäumer⁴⁾ dargestellte Tetramethyl-dipyrrol-methen, das durch heftigen Niesreiz ausgezeichnet ist, übergeführt werden konnte. Wir finden also auch hier wieder die Abspaltung eines Formylrestes, Beobachtungen, die nicht vereinzelt dastehen. Man denke an die Unbeständigkeit des Nitro-malonaldehyds, des Chlorals (Jodal unbekannt!), des Propargylaldehyds und anderer Aldehyde, offenbar bedingt durch den benachbarten, negativen Rest. Auch in der Indol-Reihe sind schon ähnliche Beobachtungen gemacht worden, so z. B. von A. Ellinger, W. König und P. Friedländer⁵⁾.

Ob den Pyrrol-aldehyden, wie es im Lehrbuch von Meyer-Jacobson II, 3, S.183 erwogen ist, Oxymethylen-Konstitution zukommt, davon soll in einer späteren Abhandlung die Rede sein, wenn die im Gange befindlichen Untersuchungen über *N*-substituierte Aldehyde abgeschlossen sind.

Zu dieser Untersuchung ebenso wie zu den früheren standen uns Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle ehrerbietigst.

Beschreibung der Versuche.

2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol (I).

4.3 g 2.4.5-Trimethyl-pyrrol wurden in 40 ccm vorher mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Chloroform gelöst und nach Zugabe von 8 ccm wasserfreier Blausäure anfangs unter Eiskühlung, später unter Kühlung mit Wasser, mehrere Stunden ein lebhafter Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet. Um Verluste an Blausäure möglichst zu ver-

¹⁾ H. Fischer und W. Zerweck, B. 55, 1943 [1922].

²⁾ A. 394, 86 [1912]; C. 1912, I 1622, 1713, 2025, II 1925; vergl. auch Thielepape, B. 55, 136, 2929 [1922].

³⁾ Ciamician und Silber, B. 45, 1544 [1912]; H. Fischer und Bartholomäus, H. 80, 6 [1912].

⁴⁾ B. 47, 3272 [1914].

⁵⁾ B. 44, 3098 [1911]; daselbst auch Angabe der Gesamtliteratur.

meiden, wurde ein gut wirkender Rückflußkühler aufgesetzt. Es bildeten sich bald 2 Schichten, eine untere, fast farblose, leicht bewegliche Chloroform-Schicht, die noch Blausäure gelöst enthielt, und eine obere, gelbbraun gefärbte, dickflüssige Schicht, die sich bis zum nächsten Tag in eine zähe Masse verwandelt hatte. Diese wurde nun in kaltem Wasser gelöst, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmte und eine rotbraune Farbe annahm. Eine geringe Menge sich ausscheidendes Chloroform wurde im Scheidetrichter abgelassen. Am nächsten Tag wurde die wäßrige Lösung unter Kühlung mit viel Natronlauge versetzt; die Farbe hellte sich dadurch auf, die Lösung trübte sich und nach einigen Minuten war die ganze Flüssigkeit mit rötlichen Krystallen durchsetzt. Starker Ammoniakgeruch konnte festgestellt werden. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Ausscheidung abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden dadurch ganz schwach rötlich gefärbte Krystalle erhalten, welche bei 141° schmolzen. Durch Einengen der Mutterlauge, sowohl des Rohprodukts, wie auch der vom Umkrystallisieren, konnte eine weitere erhebliche Menge des Aldehyds erhalten werden. Die Ausbeute betrug $3.6\text{ g} = 66.6\%$ der Theorie. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wurde die Verbindung in schönen, vollkommen farblosen Krystallen vom Schmp. $143\frac{1}{2}^{\circ}$ erhalten.

0.1074 g Sbst.: 0.2768 g CO_2 , $0.0799\text{ g H}_2\text{O}$. — 0.0838 g Sbst. : 7.8 ccm N (18° , 723 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 70.03 , H 8.09 , N 10.22 .

Gef. » 70.31 , » 8.23 , » 10.39 .

Der Aldehyd reagiert mit dem Ehrlichschen Pyrrol-Reagens in der Kälte negativ, bei Erhitzen stark positiv. Er löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Essigester. Von Wasser und von Benzol wird er in der Wärme leicht, schwerer in der Kälte aufgenommen. In Ligroin ist er auch in der Hitze ziemlich schwer löslich.

Derivate des 2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrols.

I. Phenyl-hydrazon: Der Aldehyd wurde in absol. alkoholischer Lösung mit Phenyl-hydrazin $3\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Durch Versetzen mit Wasser wurde das Phenyl-hydrazon ausgefällt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Derbe, bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp. 138° . Bemerkenswerterweise fast der gleiche Schmelzpunkt wie der Aldehyd.

0.1057 g Sbst.: 17.5 ccm N (19° , 722 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. N 18.48 . Gef. N 18.39 .

II. Oxim: Das Oxim wurde aus dem Aldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßrig-alkoholischer Lösung auf die übliche Weise dargestellt. Es krystallisiert in sehr schönen, farblosen Nadeln und schmilzt nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 164° .

0.0949 g Sbst.: 15.9 ccm N (19° , 720 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Ber. N 18.42 . Gef. N 18.56 .

III. Semicarbazon: Die Darstellung aus dem Aldehyd, Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat erfolgte in wäßrig-alkoholischer Lösung. Die erhaltenen derben Krystalle schmelzen bei 198° .

IV. Aldazin: 0.5 g Aldehyd und 0.7 g Hydrazin-Hydrat wurden 7 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und die Masse mit einem Glasstab öfters zerstoßen. Dann wurde mit Wasser herausgespült, abgesaugt und getrocknet. Schmp. 273° nach vorheriger Dunkelfärbung.

V. Azlacton: 0.8 g Aldehyd, 1.6 g Hippursäure und 1.2 g wasserfreies Natriumacetat wurden fein zerrieben, gut vermengt, mit 7.0 g Essigsäure-anhydrid übergossen und im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Unter Gelb-, dann Rot-

braunfärbung des Gemisches ging das Ausgangsmaterial in Lösung und nach 20 Min. begann die Ausscheidung von braunroten Krystallen. Nachdem im ganzen $\frac{1}{2}$ Sde. erhitzt worden war, wurde der Krystallbrei noch heiß in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, 2-mal mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisiert. Orange bis rotbraun gefärbte Nadeln vom Schmp. 198°.

0.1048 g Subst.: 9.6 ccm N (19°, 724 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.00. Gef. N 10.20.

Bei Annahme, daß auch Acetylierung am Pyrrol-Stickstoff, wie beim Indol-aldehyd¹⁾, eingetreten wäre, berechnet sich für N 8.70%.

VI. 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-3-benzoylamino-acrylsäure (aufgespaltenes Azlacton): 0.9 g Azlacton wurden mit 45 ccm 1-proz. Natronlauge am Rückflußkühler gekocht, bis Ammoniak-Entwicklung festgestellt werden konnte. Dies war nach 20 Min. erreicht. Von wenig Ungelöstem wurde abfiltriert und die noch heiße Lösung mit verd. Schwefelsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion versetzt. Der schwach gelblich gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt und zur Analyse mehrmals aus Lauge-Säure umgefällt. Schmp. 178° unter Gasentwicklung.

0.1069 g Subst.: 9.0 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.36.

VII. Rhodanin-Kondensationsprodukt: 0.5 g Aldehyd, 0.25 g Rhodanin, 0.6 g wasserfreies Natriumacetat wurden mit 10 ccm Eisessig mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde das sehr schön krystallisierte braunrote Kondensationsprodukt abgesaugt. Schmp. 286°.

2.4-Dimethyl-5-formyl-pyrrol (II)²⁾.

Zu einer Lösung von 4 g 2.4-Dimethyl-pyrrol in 40 ccm Chloroform, das vorher mit Phosphorpentoxyd getrocknet worden war, wurden 8 ccm wasserfreie Blausäure zugegeben und unter Eiskühlung und bei Verwendung eines Rückflußkühlers einige Stunden trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Schon bald schieden sich farblose Krystalle, das salzsaure Imid des Aldehyds, aus. Ohne von diesen abzufiltrieren, wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdampft, die zurückbleibenden Krystalle in kaltem Wasser gelöst und Natronlauge zugegeben. Sofort begann unter starker Ammoniak-Entwicklung die Abscheidung des Aldehyds in derben, schwach gelblich gefärbten Krystallen. Ausbeute: 4.75 g = 92% der Theorie.

Die Aufarbeitung der mit Krystallen durchsetzten Chloroform-Lösung kann auch noch auf folgende Weise geschehen. Man schüttelt 2-mal mit Wasser aus und versetzt die wäßrige Lösung vorsichtig mit Natronlauge.

2.4.5-Trimethyl-3-acetyl-pyrrol aus 2.4.5-Trimethyl-3-cyanacetyl-pyrrol.

0.35 g 2.4.5-Trimethyl-3-cyanacetyl-pyrrol³⁾ und 0.22 g Ätznatron, gelöst in 1.6 ccm 90-proz. Alkohol, wurden in einem Einschmelzrohr zuerst $\frac{1}{2}$ Sde. unter häufigem Umschütteln im Wasserbad und hierauf 6 Stdn. im Bombenofen auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres ließ sich kein Druck feststellen; der Rohrinhalt roch stark nach Ammoniak und bestand zum größten Teil aus bräunlichen Nadeln, welche bei 202° und nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 207° schmolzen. Die so erhaltenen, vollkommen farblosen

¹⁾ A. Ellinger und Matsuoka, II, 109, 262 [1920].

²⁾ B. 55, 1949 [1922]. ³⁾ B. 55, 2399 [1922].

Krystalle erwiesen sich als identisch mit 2.4.5-Trimethyl-3-acetyl-pyrrol¹⁾. Misch-Schmelzpunkt mit dieser Verbindung ergab keine Depression.

2.5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-cyan-pyrrol (III).

Salzsaures Hydroxylamin wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit fester Soda neutralisiert und eine alkoholische Lösung des Aldehyds zugegeben. Die Lösung blieb zuerst für ganz kurze Zeit klar, dann begann die Ausscheidung des Oxims, zu deren Vervollständigung noch mit Wasser verdünnt wurde. Durch Umkrystallisieren aus ca. 50-proz. Alkohol erhält man dieses in farblosen Krystallen, welche bei 223° unter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute theoretisch.

0.1172 g Subst.: 14.4 ccm N (18°, 714 mm).

$C_{10}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.54.

0.6 g [2.5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formyl-pyrrol]-oxim, 0.6 g wasserfreies Natriumacetat und 24 ccm Essigsäure-anhydrid wurden $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht, dann zur Zersetzung des Essigsäure-anhydrids mit heißem Wasser versetzt. Hierauf wurde die Hauptmenge der Flüssigkeit durch Abdestillieren entfernt und die zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Lösung mit heißem Wasser verdünnt. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle aus, die noch aus Wasser umkrystallisiert wurden. Die so erhaltenen, vollkommen farblosen, glitzernden, zu Sternchen angeordneten Nadeln schmolzen bei 152°.

0.1128 g Subst.: 0.2579 g CO_2 , 0.0649 g H_2O . — 0.1000 g Subst.: 13.3 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 62.47, H 6.29, N 14.58.

Gef. » 62.37, » 6.43, » 14.68.

2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-cyan-pyrrol (IV).

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus dem Oxim des 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formyl-pyrrols²⁾ durch Wasserabspaltung mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, wie es eben bei der isomeren Verbindung beschrieben wurde. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man schöne farblose Krystalle vom Schmp. 159°.

0.1088 g Subst.: 14.1 ccm N (13°, 724 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.70.

2.4.5-Trimethyl-3-cyan-pyrrol (V).

0.3 g [2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol]-oxim wurden mit 0.4 g wasserfreiem Natriumacetat und 16 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht, das Essigsäure-anhydrid hierauf durch Zugabe von heißem Wasser zersetzt und die Lösung mit Natronlauge neutralisiert. Das dadurch ausgeschiedene Nitril wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 140°.

Pyrrol-aldehyde und Jodwasserstoff-Eisessig.

1. 0.5 g 2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol wurde mit 10 ccm Eisessig und 5 ccm Jodwasserstoff 2 Stdn. im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, die Lösung mit Phosphoniumjodid entfärbt und der Jodwasserstoff-Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde hierauf soda-alkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Es ging eine reichliche Menge von Öl über, das mit dem Ehrlichschen Reagens stark positive Reaktion gab. Mit Diazobenzolsulfonsäure entstand der bekannte rote Farbstoff des 2.4.5-Trimethyl-pyrrols³⁾.

¹⁾ H. Fischer und Bartholomäus, H. 77, 185 [1915].

²⁾ B. 55, 1946 [1922].

³⁾ H. Fischer und Bartholomäus, B. 45, 470 [1912].

2. Auch die α -ständige Aldehydgruppe erwies sich gegen Jodwasserstoff-Eisessig unbeständig, wie folgender Versuch bewies.

0.2 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formyl-pyrrol¹⁾ wurde mit 4 ccm Eisessig und 2 ccm Jodwasserstoff wie oben behandelt. Mit Diazobenzolsulfonsäure wurde der Farbstoff des 2.4-Dimethyl-pyrrols²⁾ erhalten.

2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol aus 2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol.

0.6 g 2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol-semicarbazone wurde mit Natriumäthylat, bereitet aus 0.7 g Natrium und 10 ccm absol. Alkohol, im Einschmelzrohr 7 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde hierauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Schon im Kühler erstarrte das Tetramethyl-pyrrol zu farblosen Krystallen. Diese wurden mit Chloroform herausgespült und das Destillat mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit wenig Äther aufgenommen und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkel, und bald schied sich unter Aufhellung der Farbe das Pikrat in derben, gelben Krystallen ab. Zur Vervollständigung der Krystallisation wurde in Eis gestellt. Schmp. 130°. Ausbeute: 0.6 g.

0.1072 g Subst.: 15.6 ccm N (16°, 713 mm).

$C_{14}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 15.91. Gef. N 16.13.

2.4.5-Trimethyl-pyrrol aus 2.5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formyl-pyrrol.

Zu einer wäßrigen Lösung von 0.45 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.45 g Kaliumacetat wurde eine alkoholische Lösung von 0.6 g 2.5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formyl-pyrrol³⁾ gegeben. Zuerst blieb die Lösung klar, jedoch schon nach ganz kurzer Zeit schied sich das Semicarbazone in farblosen Krystallen ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser vermehrt wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kleine, farblose Krystalle, die bei ca. 244° sintern und sich bei 257° unter Gasentwicklung zersetzen. Ausbeute: 0.7 g.

0.7 g Semicarbazone wurde mit Natriumäthylat, bereitet aus 0.7 g Natrium und 10 ccm absol. Alkohol, im Einschmelzrohr 7 Stdn. auf 150—160° erhitzt und hierauf der Rohrinhalt mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat gab mit Diazobenzolsulfonsäure den bekannten roten Farbstoff des 2.4.5-Trimethyl-pyrrols.

Pyrrol-aldehyde und Lauge.

1. 0.1 g 2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol wurde mit 5 ccm 20-proz. Natronlauge $1\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Es war keine Veränderung wahrzunehmen, der Aldehyd schwamm noch unangegriffen in der Lauge. Hierauf wurde Alkohol bis zur Lösung des Aldehyds zugegeben und noch 6 Stdn. gekocht. Nach Vertreiben des Alkohols schied sich der Aldehyd unverändert wieder aus.

2. 1 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formyl-pyrrol⁴⁾ wurde in wenig heißem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.6 g Ätznatron in 20 ccm Wasser unter Rückfluß so lange gekocht, bis beim Abkühlen keine Ausscheidung mehr erfolgte. Hierauf wurde die Lösung filtriert, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abgesaugt und konnte aus heißem

¹⁾ B. 55, 1945 [1922].

²⁾ H. Fischer und Bartholomäus, H. 76, 483 [1912].

³⁾ B. 55, 1945 [1922]. ⁴⁾ B. 55, 1945 [1922].

10-proz. Alkohol in schönen Krystallen erhalten werden. Schmp. 283—284° unter starker Gasentwicklung. Es war 2,4-Dimethyl-5-formyl-pyrrol-3-carbonsäure entstanden, die Carbäthoxy-gruppe also verseift, die Aldehyd-gruppe jedoch nicht angegriffen worden.

0.0863 g Subst.: 6.6 ccm N (18°, 714 mm).

$C_8H_9O_3N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.43.

3. Eine heiß gesättigte alkoholische Lösung von 1 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formyl-pyrrol¹⁾ wurde mit einer Lösung von 0.6 g Ätznatron in 20 ccm Wasser 1½ Stdn. am Rückflußkühler gekocht, dann filtriert, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es entstand ein dicker Niederschlag aus sehr schön krystallisierten Nadeln bestehend. Die entstandene 2,5-Dimethyl-4-formyl-pyrrol-3-carbonsäure wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 248° unter starker Gasentwicklung.

0.1609 g Subst.: 12.6 ccm N (19°, 714 mm).

$C_8H_9O_3N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.60.

Bis-[2,4-dimethyl-pyrrol]-methen.

2,4-Dimethyl-5-formyl-pyrrol wurde mit wenig konz. Salzsäure übergossen, wobei sofort Lösung eintrat, und nun die rot gefärbte Lösung einige Minuten gekocht. Nach Erkalten wurden die ausgeschiedenen roten Krystalle abgesaugt und mit wenig konz. Salzsäure gewaschen.

Die freie Base wurde aus dem Chlorhydrat durch Zerlegung mit Natronlauge und Ausschütteln mit Chloroform erhalten. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieben derbe, gelbe Krystalle, die noch aus Aceton umkrystallisiert wurden. Schmp. 118°.

Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol]-methen-Chlorhydrat.

Dieser Farbstoff wurde von Piloty, Krannich und Will²⁾ durch Oxydation des entsprechenden Methan-Derivates und von uns¹⁾ durch Erwärmen des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formyl-pyrrols mit Salzsäure dargestellt. Die Gewinnung dieser Verbindung erfolgt am einfachsten nach folgender Vorschrift³⁾:

2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wird in konz. Salzsäure gelöst, Ameisensäure im Überschuß zugefügt und die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einigen Minuten scheidet sich schon in der Hitze der Farbstoff aus. Nach Erkalten wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne rote Krystallnadeln mit blauem Oberflächenglanz vom Schmp. 213°.

Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol]-methen.

Die freie Base wurde aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit Natronlauge und Chloroform gewonnen. Die nach dem Abdunsten des Chloroforms verbleibenden roten Krystalle wurden aus Aceton umkrystallisiert. Bei langsamem Erkalten der Aceton-Lösung schieden sich prächtig dunkelrote, lange Nadeln vom Schmp. 190° ab.

0.1032 g Subst.: 0.2499 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$C_{19}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 66.24, H 7.03.

Gef. » 66.06, » 7.15.

¹⁾ B. 55, 1947 [1922].

²⁾ B. 47, 2544 [1914].

³⁾ vergl. B. 55, 1944 [1922].

2.4.5-Trimethyl-3-[dimethylamino-acetyl]-pyrrol-Chlorhydrat.

0.3 g 2.4.5-Trimethyl-3-chloracetyl-pyrrol¹⁾ wurden mit 2½ ccm einer ca. 50-proz. alkoholischen Dimethylamin-Lösung in ein dickwandiges Reagensrohr eingeschmolzen und ½ Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten und Verdunsten des Alkohols krystallisierten derbe, schwach bräunlich gefärbte Krystalle aus, die nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 245° zeigten. Zur Reinigung wurde die Verbindung kurze Zeit mit warmem absol. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle digeriert und aus der alkoholischen Lösung durch Äther ausgefällt. Vollkommen farblose Krystalle vom Schmp. 248°. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und gibt dann mit Silbernitrat-Lösung die bekannte Fällung von Silberchlorid.

0.0900 g Sbst.: 10.0 ccm N (19°, 722 mm).

C₁₁H₁₉ON₂Cl. Ber. N 12.15. Gef. N 12.34.

2.4.5-Trimethyl-3-[dimethylamino-acetyl]-pyrrol.

Um das freie tertiäre Amin zu erhalten, wurde das salzsaure Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 130°.

0.0980 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 721 mm).

C₁₁H₁₈ON₂. Ber. N 14.43. Gef. N 14.49.

Die physiologische Prüfung mit dem überlebenden Froschauge nach Cushny²⁾ war negativ, d. h. es trat keine Veränderung der Pupillenweite auf.

2.4.5-Trimethyl-3-[phthalimido-acetyl]-pyrrol.

Je 0.5 g 2.4.5-Trimethyl-3-chloracetyl-pyrrol¹⁾ und Phthalimidkalium, fein zerrieben und innig gemischt, wurden im Ölbad 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Aus der bräunlichen, zusammengesinterten Masse wurde dann durch Auskochen mit Wasser das bei der Reaktion entstandene Kaliumchlorid entfernt und der Rückstand hierauf aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 227°.

0.1075 g Sbst.: 9.2 ccm N (16°, 715 mm).

C₁₇H₁₆O₃N₂. Ber. N 9.46. Gef. N 9.51.

¹⁾ B. 55, 2399 [1922].

²⁾ J. of Physiol. 30, 176 [1904].