

Die spezifische Drehung der Catechin-Gemische.

1. 0.1164 g *d*-Catechin und 0.1056 g *d,l*-Epi-catechin = 0.2220 g Gemisch; in 6.5 ccm 96-proz. Alkohol inaktiv.

2. 0.1098 g *l*-Epi-catechin und 0.1113 g *l*-Catechin = 0.2211 g Gemisch; in 96-proz. Alkohol $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = \frac{-1.03^\circ \times 6.857}{0.2211 \times 0.839 \times 1} = -38.0^\circ$; berechnet für *l*-Epi-catechin allein $= \frac{-69^\circ \times 0.1098}{0.2211} = -34.28^\circ$.

3. 0.0942 g *d,l*-Catechin und 0.0452 g *l*-Epi-catechin zusammen 0.1394 g; $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = \frac{-0.32^\circ \times 10.67}{0.1394 \times 0.839 \times 1} = -29^\circ$; ber. für das *l*-Epi-catechin allein $= \frac{-69^\circ \times 0.0452}{0.1394} = -22.35^\circ$.

Also bewirkt die Gegenwart des *l*- oder *d,l*-Catechins eine Erhöhung der Drehung beim *l*-Epi-catechin, während das *d*-Catechin durch die Gegenwart der Epi-Formen anscheinend nicht beeinflusst wird.

Die Chemische Fabrik E. Merck hat wiederholt in sehr entgegenkommender Weise für uns größere Mengen Pegu-Catechu extrahiert und hat auch sonst unsere Arbeit nachhaltig gefördert. Wir sind ihr dafür zu großem Danke verpflichtet.

172. Hans Fischer, Bernhard Weiß und Max Schubert: Einige Umsetzungen des 2.4-Dimethyl-pyrrols.

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

(Eingegangen am 24. März 1923.)

Für synthetische Versuche mit Pyrrolen sind die Ausgangsmaterialien teuer und schwierig zu erreichen. Relativ am leichtesten zugänglich ist das von Knorr gewonnene 2.4-Dimethyl-pyrrol (I), das leicht durch Abspaltung der Carbäthoxy-Reste aus 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrrol erhalten werden kann. Schon früher wurde dieses Pyrrol zu Synthesen benutzt¹⁾ und neuerdings haben wir es wiederum eingehenden Umsetzungen unterzogen und damit eine Reihe neuer Körper erhalten, die weiter benützt werden sollen für synthetische Versuche in der Blut- und Gallenfarbstoff-Reihe. Die Tafel (S. 1196) erteilt darüber Aufschluß.

Das 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol (XV) faßten wir ins Auge als Ausgangsmaterial für die Einführung einer Seitenkette in β -Stellung, wobei die Einführung des Äthylrestes zum Kryptopyrrol, des Propionsäurerestes zur Kryptopyrrol-carbonsäure, nach nachträglicher Abspaltung des Acetylrestes, führen mußte. Dieses Pyrrol XV ist von Magnanini²⁾ zuerst durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-carbonsäure erhalten worden, dann von C. U. Zanetti und E. Levi³⁾ nach Knorr aus Nitroso-acetylaceton und Acetessigester.

Billiger und einfacher ist die direkte Darstellung aus 2.4-Dimethyl-pyrrol durch Umsetzung mit Acetonitril. Hierbei wurde ein prachtvoll krystallisierendes Ketimin als salzsaures Salz in grünen

¹⁾ H. Fischer und J. Bäumer, B. 47, 3272 [1914]; H. Fischer und W. Zerweck, B. 55, 1942 [1922], 56, 519 [1923].

²⁾ B. 21, 2866 [1888]. ³⁾ B. 27, Ref. 585 [1894].

Nadeln isoliert, aus dem leicht mit verd. Natronlauge das farblose Imin erhalten werden kann. In diesem sitzt die neueingeführte Seitenkette sehr locker; denn bei der katalytischen Reduktion mit Platinmohr wird die Seitenkette abgesprengt, und man erhält 2.4-Dimethyl-pyrrol, das durch den schön krystallisierenden Azofarbstoff charakterisiert wurde. Pyrrol XV nun erwies sich als nicht weiter kondensationsfähig, und wir variierten deshalb die Seitenkette.

Es wurde mit Hilfe der Grignardschen Verbindung in das Dimethyl-pyrrol entsprechend den Arbeiten von Oddo⁴⁾ in α -Stellung der Carbäthoxyrest eingeführt und dadurch Pyrrol II erhalten. Die Konstitution von II wurde sichergestellt durch Überführung in die Säure III, die von Magnanini⁵⁾ aus dem Pyrrokoll des Dimethyl-pyrrols erhalten wurde und von uns durch Einleiten von Kohlensäure in die Grignardsche Verbindung des 2.4-Dimethyl-pyrrols.

Das Dimethyl-carbäthoxy-pyrrol (II) wurde dann mit Blausäure entsprechend den Angaben von Fischer und Zerweck⁶⁾ in den Aldehyd IV übergeführt. Der Aldehyd wurde charakterisiert durch ein Azlacton, Phenylhydrazon und Oxim (XIII), das in das Nitril XIV übergeführt wurde. Das Nitril soll für weitere Synthesen Verwendung finden. Dieses Nitril scheint noch bequemer durch Kondensation von Acetessigsäurenitril mit Isonitroso-acetessigester darstellbar zu sein.

Das Semicarbazon des Aldehyd IV (XI) krystallisiert schön und gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat das schwerzugängliche 2.3.4-Trimethyl-pyrrol (XII), das zuerst von Fischer und Hahn⁷⁾ in reinem Zustande gewonnen wurde. Aus IV wurde durch Verseifen mit Kalilauge und trockne Destillation der schön krystallisierende Aldehyd VI erhalten. Auch dieser Aldehyd setzt sich mit Überchlorsäure zu einem schön krystallisierenden Perchlorat eines Dipyrrol-methens um.

Ebenso wie die Einführung der Aldehydgruppe in die β -Stellung zu IV gelang es uns auch, den Chloracetyl-Rest in das Pyrrol II einzuführen und VII zu erhalten, das durch Umsetzung mit Cyankalium das Nitril VIII ergab, hoffentlich das Ausgangsmaterial für die Kryptopyrrol-carbonsäure.

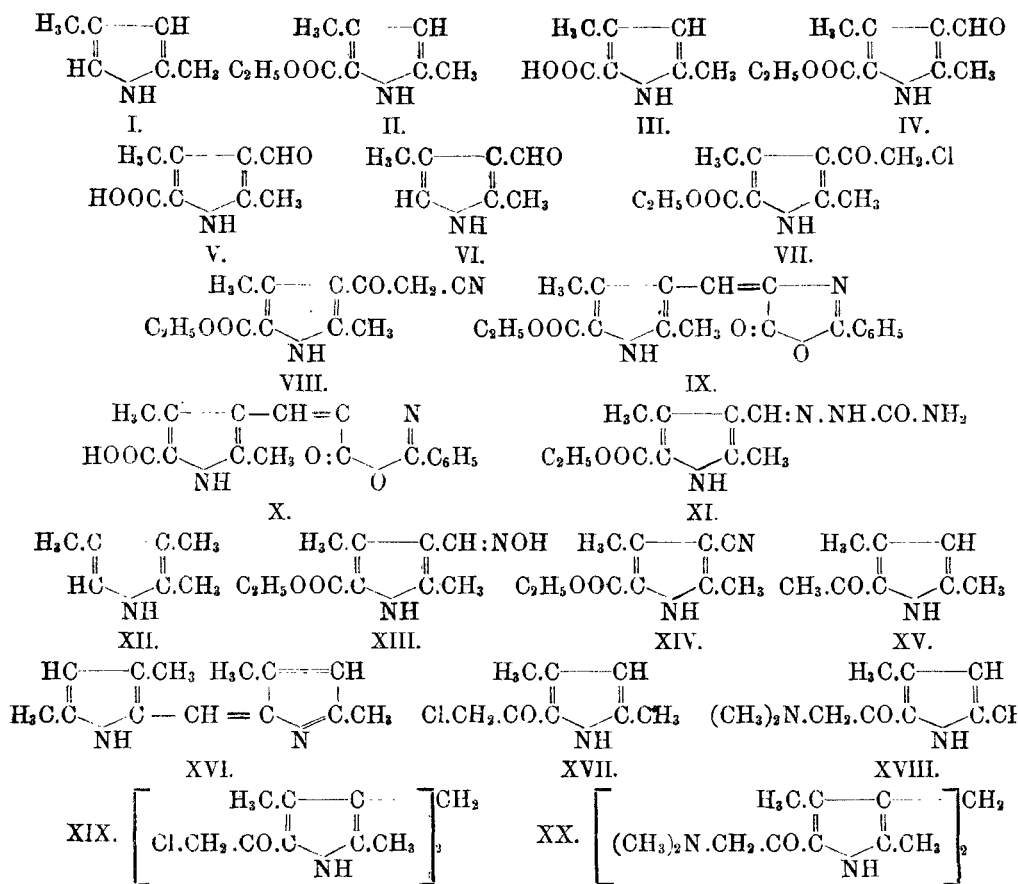
In das 2.4-Dimethyl-pyrrol wurde weiterhin der Chloracetorest eingeführt, wobei kein stabiles Imin als Zwischenprodukt beobachtet wurde. Der erhaltene Chloracetokörper XVII wurde mit Dimethylamin zu XVIII umgesetzt. Weiterhin wurde XVII mit Formaldehyd in das schön krystallisierende Dipyrrol-methan XIX übergeführt, das als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen dienen soll. Demselben Zweck soll XVI dienen, das von Fischer und Bäumer, sowie Fischer und Zerweck schon erhalten wurde und dessen bequemste Darstellung erfolgt durch Kondensation des Dimethyl-pyrrols mit Ameisensäure und Überchlorsäure. Aus dem Perchlorat erhält man direkt durch Umsetzen mit Natronlauge das freie Methen.

⁴⁾ G. 39, 649 [1909]; C. 1909, I 914.

⁵⁾ B. 21, 38 [1888].

⁶⁾ H. Fischer und W. Zerweck, B. 55, 1942 [1922].

⁷⁾ H. Fischer und A. Hahn, H. 84, 254.



Beschreibung der Versuche⁸⁾.

Ketimin des 2,4-Dimethyl-5-acethyl-pyrrols. (S.)

Die Mischung von 0.9 g 2,4-Dimethyl-pyrrol (1 Mol.) und 0.8 g Acetonitril (2 Mol.) wurde in 5 ccm absol. Äther gelöst und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach 1-tägigem Stehen wurden die gebildeten Krystalle (derbe, grüne Nadeln) abgesaugt und mit absol. mit Salzsäuregas gesättigtem Äther gewaschen. Rückstand 1 g. Die Mutterlauge schied nach 1-tägigem Stehen bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit eine weitere, weniger reine Krystallisation ab. Der Rückstand wurde dann mit wenig Wasser vorrieben und abgesaugt. Das Filtrat gab bei Zusatz von wenig verd. Natronlauge einen voluminösen Niederschlag von farblosen Flocken, der rasch filtriert, mit Wasser gewaschen und scharf abgesaugt wurde. Das noch ungelöst gebliebene Imin-Chlorhydrat wurde in gleicher Weise weiterbehandelt, bis kein Rückstand mehr verblieb. Die letzten, reinsten Niederschläge, welche hierbei mit Natronlauge entstanden, waren krystalli-

⁸⁾ Die Versuche des Hrn. Weiß sind mit (W.), die des Hrn. Schubert mit (S.) gezeichnet.

siert (feine Nadelchen). Das erhaltene Produkt ergab zusammen getrocknet 0.7 g. Umkrystallisiert aus wenig absol. Alkohol: Schmp. 141°. Das Produkt ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther, sehr schwer in Wasser; es sublimiert bei 100° unzersetzt in feinen Nadeln.

0.0886 g Sbst.: 16.3 ccm N (16°, 721 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.61.

Katalytische Hydrierung des Ketimins. (S.)

0.3 g des vorigen Imins wurden in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.05 g Platinmohr versetzt. Nach 12-stündigem Schütteln betrug die Wasserstoff-Absorption 50 ccm. Beim Öffnen der Schüttel-Ente machte sich starker Ammoniak-Geruch bemerkbar. Die klare, gelbe Lösung wurde filtriert und im Vakuum abgedampft. Das rückständige Öl wurde in wenig Äther gelöst und zu der wäßrigen, mit einigen Tropfen konz. Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung von 0.6 g Diazobenzol-sulfonsäure gegeben. Nach kurzem Schütteln und Reiben mit dem Glasstab erfolgte die Abscheidung des in rotbraunen Nadeln krystallisierenden Farbstoffes. Abgesaugt, mit Alkohol, Äther gewaschen: 0.15 g. Zur Umkrystallisation wurde in $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst, filtriert und durch Zusatz verdünnter Salzsäure der Farbstoff gefällt. Das Produkt erwies sich als halogenfrei.

5.412 mg Sbst.: 0.737 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N_3S$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.15.

2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol (XV). (S.)

0.7 g des freien Imins wurden in 25 ccm Wasser aufgeköcht bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches und die Lösung durch rasches Filtrieren von harzigen Rückständen befreit. Beim Erkalten schied sich das gebildete 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol in farblosen Nadeln ab, die getrocknet sofort den richtigen Schmp. 121° zeigten. Ausbeute 0.3 g. Umkrystallisiert aus Alkohol-Wasser: Schmp. 121°. Misch-Schmp. mit auf anderem Wege dargestelltem 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol ergab keine Depression.

0.1556 g Sbst.: 14.4 ccm N (19°, 723 mm).

$C_8H_{11}ON$. Ber. N 10.17. Gef. N 10.29.

2.4-Dimethyl-5-chloracetyl-pyrrol (XVII). (S.)

1 g 2.4-Dimethyl-pyrrol (1 Mol.) wurde mit 1 g Acetonitril ($\frac{1}{4}$ Mol.) gemischt und in 5 ccm absol. Äther gelöst. Hierbei auftretende Flocken blieben unbeachtet. Hierauf wurde die eisgekühlte Lösung unter Ausschluß feuchter Luft mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierbei erstarrte das zunächst abgeschiedene, dunkle Öl zu feinen Nadeln. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen in Eis wurde der gebildete, dicke Krystallbrei abgesaugt und mit absol., mit trockner Salzsäure gesättigtem Äther gewaschen. Der hellgelbe Rückstand wurde im Vakuum über festem Ätzkali von Salzsäure befreit und in Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung schied beim Erhitzen im siedenden Wasserbad 1.1 g grün-grau gefärbte Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Alkohol, mit wenig Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet: 0.9 g farblose Nadeln vom Schmp. 143°. Das Produkt ist leicht löslich in Chloroform und Äther, ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.1283 g Sbst.: 0.2626 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1362 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 723 mm).

C₈H₁₀ONCl. Ber. C 55.96, H 5.88, N 8.16.
Gef. » 55.84, » 6.17, » 8.22.

2.4-Dimethyl-5-dimethylaminoaceto-pyrrol (XVIII). (S.)

0.2 g 2.4-Dimethyl-5-chloracetyl-pyrrol wurden mit 2 ccm absol. alkohol. 30-proz. Dimethylamin-Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. im zugeschmolzenen Rohr im siedenden Wasserbad erhitzt. Die entstandene hellgelbe Lösung hinterließ beim Verdunsten auf dem Uhrglas derbe Nadeln, die aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert, bei 137° schmolzen. Dieses Produkt, das Halogen enthielt, wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und mit verd. Natronlauge versetzt, wobei sich sofort ein Niederschlag von farblosen Nadeln bildete. Zur Umkrystallisation wurde in verd. Salzsäure gelöst, filtriert und mit verd. Natronlauge gefällt. Auf dem Wasserbade getrocknet: Schmp. 110°. Das Produkt ist halogenfrei.

5.173 mg Sbst.: 0.740 ccm N (18°, 711 mm).

C₁₀H₁₆ON₂. Ber. N 15.55. Gef. N 15.7.

Bis-[2.4-dimethyl-5-chloracetyl-pyrrol]-methan (XIX). (S.)

0.5 g 2.4-Dimethyl-5-chloracetyl-pyrrol, in 10 ccm absol. Alkohol in der Hitze gelöst, wurden mit 2 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung und 10 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Min. zum Sieden erhitzt. Nach 1-tägigem Stehen wurde der gebildete krystallisierte Niederschlag abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet: 0.4 g. Umkrystallisiert aus Eisessig: Schmp. 258°. Das Produkt ist sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Petroläther, Benzol und Wasser, schwer löslich in Eisessig.

0.1078 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 7.8 ccm N (19° 717 mm).

C₁₇H₂₀O₂N₂Cl₂. Ber. C 57.45, H 5.68, N 7.89.
Gef. » 57.23, » 5.64, » 7.98.

Bis-[2.4-dimethyl-5-dimethylaminoaceto-pyrrol]-methan (XX). (S.)

0.1 g Bis-[2.4-dimethyl-5-chloracetyl-pyrrol]-methan wurden mit 1 ccm 30-proz. absol.-alkohol. Dimethylamin-Lösung im zugeschmolzenen Rohr $\frac{1}{2}$ Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt. Die dunkelrote alkohol. Lösung hinterließ beim Verdunsten auf dem Uhrglas ein dunkles, mit Krystallen durchsetztes Öl. Dieses wurde mit Wasser verrieben und, ohne die hierbei auftretende Krystallisation zu beachten, durch Aufkochen gelöst, rasch filtriert und das Filtrat mit verd. Natronlauge versetzt. Es erfolgte eine Abscheidung von farblosen Flocken, die abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet wurden. Zur Umkrystallisation wurde in wenig Alkohol gelöst, Wasser und etwas verd. Natronlauge hinzugesetzt: farblose Nadeln. Schmp. 170° nach vorhergehender Sinterung.

5.035 mg Sbst.: 0.666 ccm N (15°, 721 mm).

C₂₁H₃₂O₂N₄. Ber. N 15.05. Gef. N 14.88.

Bis-[2.4-dimethyl-pyrrol]-methen (XVI). (S.)

1 g 2.4-Dimethyl-pyrrol wurde mit 2 g Ameisensäure (90-proz.) versetzt, 10 Tropfen Überchlorsäure (20-proz.) zugegeben und mehrmals

kurz aufgekocht. Nach 1-tägigem Stehen wurden die abgeschiedenen rot-braunen Nadeln abfiltriert: 0.5 g. Umkrystallisiert aus Aceton-Petroläther. Bei 200° verfärbte sich das Produkt im Schmelzpunktröhrchen und war bei 260° noch nicht geschmolzen.

5.004 mg Sbst.: 0.433 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{18}H_{17}N_2O_4Cl$. Ber. N 9.32. Gef. N 9.60.

Zur Darstellung der freien Base aus dem Perchlorat wurden 0.5 g in überschüssiger, verd. Natronlauge suspendiert und gelinde erwärmt, wobei die Nadeln eine strohgelbe Farbe annahmen: 0.3 g. Umkrystallisiert aus Alkohol-Wasser. Gelbe Nadeln vom Schmp. 117°.

5.050 mg Sbst.: 0.645 ccm N (17° 715 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 14.14.

2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol (II). (W.)

Es wird in üblicher Weise eine Grignard-Lösung von 6 g Bromäthyl und 1.4 g Magnesium bereitet. Zu dieser Lösung läßt man dann eine solche von 3.4 g 2.4-Dimethyl-pyrrol, im doppelten Volumen Äther gelöst, tropfen. Jeder Tropfen der Pyrrol-Lösung erzeugt eine lebhafte Reaktion und die Äther-Grignard-Lösung wird ganz dunkelbraun. Es scheidet sich dann ein dunkles Öl ab, welches die Grignard-Verbindung des Pyrrols darstellt. Zu dieser Lösung läßt man dann eine solche von 4.3 g Chlorameisensäure-ester, ebenfalls in Äther gelöst, allmählich zutropfen. Auch hier erzeugt jeder Tropfen starke Reaktion, die gegen Ende verschwindet. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man dann noch 5 Stdn. im Wasserbad. Dann kühlt man mit Eis, versetzt die Lösung mit einer, ebenfalls mit Eis gekühlten konz. Ammoniumchlorid-Lösung. Man äthert dann aus, dampft den Äther ab und streicht die zurückbleibende Masse auf Tonteller, löst heiß in Alkohol und läßt krystallisieren. Man erhält so den Ester in fast farblosen Krystallen, die nach nochmaligem Umkrystallisieren rein sind: Schmp. 125°. Ausbeute 60—70% der Theorie. Weitere, aber unreinere Mengen an Ester lassen sich auch durch Fällen der Mutterlaugen mit Wasser gewinnen. Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Ehrlichs Aldehyd-Reaktion: kalt positiv.

0.1086 g Sbst.: 0.2568 g CO_2 , 0.0776 g H_2O . — 0.0981 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 729 mm).

$C_9H_{13}O_2N$. Ber. C 64.63, H 7.84, N 8.11.

Gef. » 64.51, » 7.99, » 8.28.

2.4-Dimethyl-pyrrol-5-carbonsäure (III) aus 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol. (W.)

Der Ester wird durch Aufkochen mit 50-proz. Kalilauge verseift, filtriert und unter Eiskühlung mit der gerade hinreichenden Menge eiskalter, verd. Schwefelsäure versetzt und rasch ausgeäthert. Äther abgedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und mit Ligroin unter Eiskühlung gefällt. Diese Prozedur muß oftmals wiederholt werden, um die Carbonsäure schließlich in rein-weißer, krystallisierter Form zu erhalten: Schmp. 136°. Diese Säure entspricht ganz der von Magnanini⁹⁾ aus Tetramethyl-pyrrolyl-pyrrol-carbonsäure mittels Kalilauge dargestellten Säure.

0.0990 g Sbst.: 9 ccm N (17°, 720 mm).

$C_7H_9O_2N$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.14.

⁹⁾ B. 21, 38 [1888].

Die oben beschriebene Säure kann man auch aus der Grignard-Verbindung des 2,4-Dimethyl-pyrrols durch Einleiten von Kohlendioxyd entsprechend der Vorschrift von B. Oddo erhalten. Diese stimmt in allen Eigenschaften mit der oben genannten überein.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-3 (IV). (W.)

Man löst 3 g Ester in absol. Äther, gibt 2 ccm wasserfreie Blausäure zu und leitet unter Eiskühlung ziemlich rasch trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Es scheidet sich Imidechlorid ab, welches nach einigem Stehen abfiltriert wird. Nach Waschen mit Äther wird es in kaltem Wasser gelöst, filtriert und auf dem Wasserbad erwärmt. Es scheidet sich der Aldehyd bald in Flocken ab. Man läßt noch einige Zeit stehen, filtriert und krystallisiert aus heißem Wasser um: Schmp. 145°. (Ausbeute ca. 85% der Theorie.) Der Körper löst sich in heißem Wasser und krystallisiert beim Erkalten in Nadeln wieder aus. Auch in den meisten organischen Lösungsmitteln ist er löslich. Ehrlichs Aldehyd-Reaktion: kalt schwach, bei Erwärmen stärker positiv.

0.0938 g Sbst.: 0.2118 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 6.7 ccm N (19°, 723 mm).

C₁₀H₁₃O₃N. Ber. C 61.51, H 6.72, N 7.18.
Gef. » 61.60, » 6.96, » 7.49.

Carbonsäure dieses Aldehyds (V). (W.)

3 g Aldehyd und Kalilauge (1:1) wird ca. 1/4 Stde. bis zur völligen Lösung erhitzt, filtriert, mit Eis versetzt und unter guter Kühlung und Rühren kalte verd. Schwefelsäure zugegeben, wobei ein zu großer Überschuß derselben zu vermeiden ist. Rasch abfiltrieren, mit kaltem und warmem Wasser waschen und trocknen. Aus viel Alkohol ist die Säure umzukrystallisieren: Schmp. 230° (aber schon vorher teilweise Zersetzung). Ausbeute: 3 g Ester geben 2.2 g Säure.

0.0990 g Sbst.: 7.1 ccm N (17°, 729 mm).

C₈H₉O₃N. Ber. N 8.38. Gef. N 8.1.

2,4-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-3 (VI). (W.)

Man gibt in einen Schwertkolben gut getrocknete Carbonsäure und erhitzt vorsichtig mit rußender Flamme. Indessen evakuiert man den Kolben und kühlt den Kolbenfortsatz durch aufgelegte, feuchte Läppchen. Der Aldehyd destilliert ölig, erstarrt aber rasch zu einer schwach-braun gefärbten, krystallinen Masse. Man nimmt diese heraus, preßt auf Ton gut ab, löst in wenig Chloroform und fällt unter Eiskühlung mit Ligroin. Dies wiederholt man öfters: Schmp. 126°. Der Aldehyd löst sich im heißen Wasser und kann auch so gereinigt werden. Aldehyd-Reaktion, auch kalt, positiv.

0.0965 g Sbst.: 0.2411 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.0909 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 724 mm).

C₇H₉O N. Ber. C 68.25, H 7.37, N 11.39.
Gef. » 68.16, » 7.42, » 11.47.

In diesen Aldehyd versuchten wir nach der Blausäure-Methode eine zweite Aldehydgruppe einzuführen, um dadurch zu einem Pyrrol-dialdehyd zu gelangen. Dies ist bis jetzt noch nicht gelungen, die Versuche werden aber fortgesetzt.

Derivate des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-aldehyds-3.

Phenyl-hydrazon: 0.7 g Aldehyd werden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und Phenyl-hydrazin zugegeben, dann wird 30 Min. erwärmt. Nach kurzer Zeit

krystallisiert das Phenyl-hydrizon aus. Man läßt erkalten, versetzt mit wenig Wasser und saugt ab. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 204°.

0.0970 g Subst.: 12.9 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{16}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.90.

Azlacton: 1.2 g Aldehyd werden mit 1.8 g Hippursäure, 2.2 g trockenem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäure-anhydrid 35 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und dann in kaltes Wasser gegossen. Man rührt gut um, um das Essigsäure-anhydrid in Lösung zu bringen und läßt über Nacht stehen, wodurch das Azlacton krystallisiert erhalten wird. Man krystallisiert dann aus viel Alkohol um: Schmp. 232°. Ausbeute 1.3 g.

0.0964 g Subst.: 7.2 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.36.

Bei einem Aufspaltungsversuch mit Kalilauge wurde die 5-Carbonsäure erhalten.

0.0964 g Subst.: 7.8 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{17}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.05.

Oxim (XIII): 0.98 g Aldehyd werden in Alkohol gelöst, und eine wäßrige Lösung von 0.7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat wurde zugefügt, die mit fester Soda bis zur neutralen Reaktion versetzt war. Nach schwachem Aufwärmen fällt das Oxim in schönen Krystallen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden: Schmp. 196–197°.

0.0924 g Subst.: 11.4 ccm N (16°, 704 mm).

$C_{10}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.51.

Nitril (XIV) aus obigem Oxim.

0.2 g Oxim werden mit 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat und 8 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann in Wasser gegossen und erstarren lassen. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 171°.

0.0970 g Subst.: 12.9 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.84.

Semicarbazon (XI): 1.56 g Aldehyd wird in wenig Alkohol gelöst, ebenso 0.89 g Semicarbazid-Chlorhydrat in wenig Wasser und 0.76 g Kaliumacetat in Alkohol. Man gießt die drei Lösungen zusammen und erwärmt schwach. Rasch tritt Trübung auf, und besonders bei Zusatz von Wasser fällt das Semicarbazon aus. Aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert: Schmp. unter Zersetzung bei 285°.

0.0977 g Subst.: 19 ccm N (15°, 723 mm).

$C_{11}H_{16}O_3N_4$. Ber. N 22.22. Gef. N 21.93.

2.3.4-Trimethyl-pyrrol (XII). (W.)

0.6 g Semicarbazon, mit Alkohol angerieben, wird im Einschlußrohr mit einer Lösung von 0.75 g Natrium im 10 ccm absol. Alkohol 8 Stdn. lang auf 160–170° erhitzt. Die Masse wird mit wenig Wasser herausgespült und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Es geht zunächst Alkohol über, dann aber ein Öl, welches teilweise zu kleinen Krystallen im Kühler erstarrt. Man äthert das Destillat aus, dampft entweder Äther ab und destilliert das zurückbleibende braune Öl im Vakuum oder man versetzt die ätherische Lösung mit Pikrinsäure-Äther-Lösung, wodurch das Pikrat des Trimethyl-pyrrols ausfällt. Umkrystallisieren aus Alkohol.

0.0839 g Subst.: 12.7 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{13}H_{13}O_7N_4$. Ber. N 16.62. Gef. N 16.99.

2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-chloracetyl-pyrrol (VII). (W.)

2.04 g Ester werden in wasserfreiem Äther oder trockenem Chloroform gelöst und 0.06 g Chlor-acetonitril zugegeben. Dann wird unter Küh-

lung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Imidechlorid scheidet sich oft erst über Nacht aus. Man filtriert ab, löst in kaltem Wasser, filtriert rasch und läßt stehen; es scheidet sich das Chloracetyl-Produkt schon in der Kälte aus. Umkrystallisiert aus Alkohol: Schmp. 163°. Ehrlichs Reagens bei Erwärmen schwach positiv. Der Staub des Produktes reizt stark zum Niesen.

0.1026 g Sbst.: 0.2035 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1099 g Sbst.: 5.7 ccm N (15°, 727 mm).

C₁₁H₁₄O₃NCl. Ber. C 54.17, H 5.79, N 5.75.
Gef. » 54.12, » 5.91, » 5.88.

2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-cyanacetyl-pyrrol (VIII). (W.)

0.5 g Chloracetonitril-Produkt, in 15 ccm Alkohol gelöst, werden mit 0.2 g Kaliumcyanid, in wenig Wasser gelöst, versetzt und 4 Stdn. gekocht. Die Lösung färbt sich gelb. Man läßt erkalten und versetzt bis zur Trübung mit Wasser und Eisstückchen. Nach längerem Stehen krystallisiert der Körper aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ihn rein: Schmp. 172—173°.

0.0948 g Sbst.: 10 ccm N (16°, 723 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₂. Ber. N 11.96. Gef. N 11.86.

173. Hans Fischer und Max Schubert: Synthetische Versuche mit Blutfarbstoff-Spaltprodukten und Komplexsalz-Bildung bei Dipyrroly-methenen (I. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 24. März 1923.)

Durch die Arbeiten von H. Fischer und Bartholomäus¹⁾ ist bewiesen, daß im Blutfarbstoff die Pyrrolkerne durch Kohlenstoffatome in α -Stellung verknüpft sind, und früher schon sind auch die Spaltprodukte des Blutfarbstoffs für synthetische Versuche herangezogen worden, sowohl von H. Fischer als auch von O. Piloty. Bei diesen Versuchen sind bis jetzt jedoch nur bimolekulare Pyrrole mit gleichen Substituenten erhalten worden, und nachdem in der Bilirubinsäure zuerst von Fischer und Röse²⁾, etwas später von Piloty und Thannhauser³⁾ eine Kombination eines basischen Oxy-pyrrols mit einer Pyrrol-carbonsäure erhalten wurde, ist das wichtigste Ziel zunächst: die Kombination eines basischen Blutfarbstoff-Derivates mit einer sauren Komponente. Die bisherigen Methoden sind für diese Synthesen nicht ausreichend, weil sowohl durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge wie auch von Glyoxal immer nur gleichartige Pyrrole in Kombination gebracht werden können, während man bei Anwendung der Pyrrol-aldehyde als zweite Komponente ein beliebiges Pyrrol verwenden kann. Als Ausgangsmaterial benutzten wir zunächst das Kryptopyrrol, das in den Aldehyd übergeführt werden sollte.

Das Kryptopyrrol wurde von H. Fischer und Bartholomäus⁴⁾ als Spaltprodukt des Blutfarbstoffes bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff aufgefunden. Synthetisch ist es schon früher von Knorr und Heß gewonnen worden⁵⁾.

¹⁾ H. 84, 266. ²⁾ B. 45, 1579 [1912]. ³⁾ B. 45, 2393 [1912].

⁴⁾ B. 45, 1979 [1912]. ⁵⁾ B. 44, 2758 [1911].