

## ALFRED TREIBS und ROSWITHA ZIMMER-GALLER

## Über Barbitursäure-pyrrol-methine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

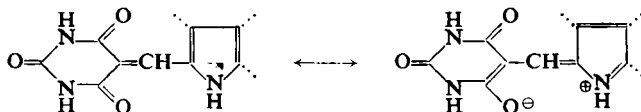
*Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag*

Barbitursäure und ihre *N*-Methylderivate kondensieren mit Pyrrolaldehyden und deren Vinylogen zu charakteristischen Methinderivaten.

Pyrrole bilden mit Aldehyden und vinylogen Aldehyden basischer, aromatischer und quasiaromatischer Verbindungen salzbildende Methinfarbstoffe, die auch aus den entsprechenden Pyrrolaldehyden und der aromatischen Verbindung bei genügender elektrophiler Substitutionsfähigkeit zu erhalten sind<sup>1)</sup>. Nichtbasische kondensationsfähige Ringverbindungen bilden mit Pyrrolaldehyden geringerfarbige, nicht salzbildende Methinderivate wie: Azlactone<sup>2)</sup>, Phthalide<sup>3)</sup>, Rhodanin<sup>4)</sup>, Hydantoin<sup>5)</sup>, Oxindol<sup>6)</sup>, Diketopiperazinbis-<sup>7)</sup> pyrrolmethine, Rhodanin-pyrroltrimethine<sup>8)</sup>.

Da Barbitursäure mit Aldehyden, wie Furfurol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Dimethylaminozimtaldehyd<sup>9)</sup> und anderen, leicht reagiert, war es naheliegend, auch Pyrrolaldehyde in Reaktion zu bringen, umso mehr, als Alloxan mit Pyrrolen zu Pyrrolblaufarbstoffen — ohne Methinbrücke — kondensiert<sup>10)</sup>. Pyrrolaldehyde reagieren tatsächlich sehr schnell, es ist sogar unnötig, Säure als Katalysator zu verwenden.

Die Barbituryl-pyrrol-methine sind durch schwefelgelbe Farbe und extreme Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, eignen sich daher zur Abtrennung und zum Nachweis der Pyrrolaldehyde. Etwas ungünstig sind dabei die sehr hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte. Als vorteilhaftere Aldehydreagenzien erweisen sich *N*-Methyl-<sup>11)</sup> und *N,N'*-Dimethyl-barbitursäure<sup>12)</sup>, deren gelbe Kondensationsprodukte ebenfalls sehr schwer löslich sind, aber tiefere Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte haben.



In gleicher Weise reagieren die vinylogen Pyrrolaldehyde ohne Kondensationsmittel zu den Barbituryl-pyrrol-trimethinen bzw. -pentamethinen, schneller mit etwas Säure.

<sup>1)</sup> Vgl. die vorstehenden Abhandlungen.

<sup>2)</sup> H. FISCHER und W. ZERWECK, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1945 [1922].

<sup>3)</sup> S. dazu H. FISCHER und H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I, S. 72, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1934.

<sup>4)</sup> H. FISCHER und H. BELLER, Liebigs Ann. Chem. **444**, 244 [1925].

<sup>5)</sup> F. G. GONZÁLEZ, C. **1952**, 3158; D. G. HARVEY, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1638.

<sup>6)</sup> H. FISCHER, P. HALBIG und B. WALACH, Liebigs Ann. Chem. **452**, 268 [1927].

<sup>7)</sup> W. KÜSTER und G. KOPPENHÖFER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **172**, 130 [1927].

<sup>8)</sup> M. STRELL und F. KREIS, Chem. Ber. **87**, 1011 [1954].

<sup>9)</sup> M. STRELL und S. REINDL, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges., im Druck.

<sup>10)</sup> A. TREIBS, E. HERMANN und E. MEISSNER, Liebigs Ann. Chem. **612**, 229 [1958].

<sup>11)</sup> H. BILTZ und H. WITTEK, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1035 [1921].

<sup>12)</sup> S. AKABORI, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 141 [1933].

Zur Darstellung der Verbindungen genügt es, molare Mengen der Barbitursäure in Wasser (0.25 g in 10 ccm) mit dem Pyrrolaldehyd-Derivat in der doppelten Menge Äthanol 5–10 Min. auf dem Wasserbad zu erhitzen. Bei den Polymethinen ist Zusatz von wenig konz. Bromwasserstoffsäure zur Beschleunigung der Reaktion günstig. Alle Monomethine bilden gelbe Nadeln, die Trimethine braune Nadeln, während die Lösungen rot sind und wenig markante Spektren aufweisen. Umkristallisation kann aus viel heißem Äthanol oder Eisessig erfolgen. Die Substanzen sind in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, gut löslich in Dimethylformamid, Pyridin, Dimethylsulfoxyd.

Übersicht über die hergestellten Barbituryl-pyrryl-methine

	Schmp. °C korr.**)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
			C	H	N
1. [Barbituryl-(5)]-[pyrryl-(2)]-methin	326*)	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (205.2)	Ber. 52.68 Gef. 52.76	3.44 3.56	20.48 20.87
2. [Barbituryl-(5)]-[2.4-dimethyl-pyrryl-(5)]-methin	362*)	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (233.2)	Ber. 56.64 Gef. 56.67	4.75 5.00	18.02 17.84
3. [Barbituryl-(5)]-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrpyl-(5)]-methin	373*)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (305.3)	Ber. 55.07 Gef. 55.42	4.95 5.13	13.76 13.82
4. [N-Methyl-barbituryl-(5)]-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrpyl-(5)]-methin	301*)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (319.3)	Ber. Gef.		13.16 13.42
5. [N,N'-Dimethyl-barbituryl-(5)]-[pyrpyl-(2)]-methin	162*)	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (233.2)	Ber. Gef.		18.02 17.74
6. [N,N'-Dimethyl-barbituryl-(5)]-[2.4-dimethyl-pyrpyl-(5)]-methin	235*)	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (261.3)	Ber. Gef.		16.09 16.03
7. [N,N'-Dimethyl-barbituryl-(5)]-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrpyl-(5)]-methin	249*)	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (333.3)	Ber. Gef.		12.61 12.31
8. 1-[Barbituryl-(5)]-3-[2.4-dimethyl-pyrpyl-(5)]-trimethin	338 (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (259.3)	Ber. Gef.		16.21 16.03
9. 1-[Barbituryl-(5)]-3.3-bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrpyl-(5)]-trimethin	251 (Zers.)	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O (305.3)	Ber. 56.39 Gef. 56.69	6.06 6.16	10.52 10.30
10. 1-[N,N'-Dimethyl-barbituryl-(5)]-3-[2.4-dimethyl-pyrpyl-(5)]-trimethin	276 (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (287.3)	Ber. Gef.	56.04 6.32	14.63 14.31
11. [Barbituryl-(5)]-[2.4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrpyl-(3)]-methin	375*)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (305.3)	Ber. 55.07 Gef. 55.04	4.95 5.23	13.76 17.67

\*) Kleine Mengen Substanz sublimieren unzersetzt beim Schmelzen.

\*\*) Die Schmelzpunkte wurden durch Auftragen auf den heißen Metallblock gut reproduzierbar gefunden, während sie im Röhrchen viel zu tief liegen, infolge Sublimation und teilweiser Zersetzung.

Wir verwenden dabei ein verbessertes Modell des früher beschriebenen Apparates<sup>13)</sup>. Ein geschliffener Edelstahlblock (V4A), Dicke 1.5 cm, ø 6 cm, mit Thermometerbohrung liegt lose auf einem Eisenring mit Stativklammer, Thermometerstütze und Klappdeckel für ein auswechselbares Uhrglas. Der Deckel hat den Zweck, die Wärmeabstrahlung der Oberfläche des Blocks zu vermindern. Beim Aufwerfen einer sehr kleinen Substanzprobe bei Temperaturen über deren Schmelzpunkt, schmilzt diese sofort zusammen, um alsbald abzusublimieren. Das Verfahren ist auch besonders geeignet für zersetzliche, höchstschmelzende Stoffe; bei tiefschmelzenden werden genau die gleichen Werte erhalten wie im normalen Schmelzpunktsröhrchen.

<sup>13)</sup> H. FISCHER, G. HUMMEL und A. TREIBS, Liebigs Ann. Chem. **471**, 257 [1929].