

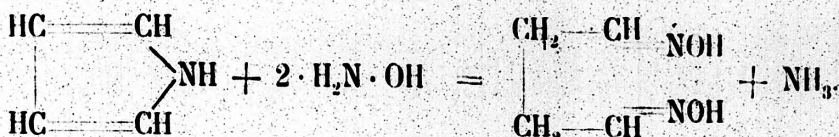
Einige Beobachtungen über Pyrrole.

Von

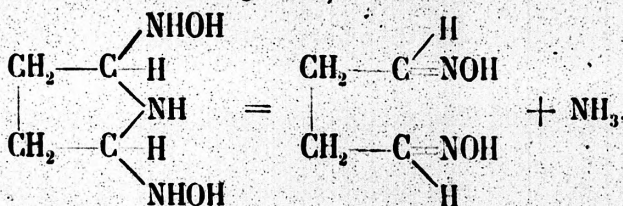
Hans Fischer und W. Zimmermann.

(Aus der II. medizinischen Klinik zu München.)
(Der Redaktion zugegangen am 7. Dezember 1913.)

Von Ciamician und Zanetti¹⁾ ist die Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrole studiert worden, und diese Autoren haben gezeigt, daß diese unter Ammoniakverlust zu Dioximen von γ -Diketonen aufgespalten werden. Im einfachsten Fall, beim Pyrrol selbst erhält man Succindialdoxim



Die Reaktion ist so zu erklären, daß primär Hydroxylamin sich an die beiden Doppelbindungen anlagert und die entstehende Verbindung unter Ammoniakabspaltung in die entsprechenden Dioxime übergeht.¹⁾



Daß der Reaktionsmechanismus tatsächlich im Sinne dieser Gleichung erfolgt, haben die genannten Autoren dadurch bewiesen, daß sie bei der Aufspaltung des N-Äthylpyrrols neben Succindialdoxim Äthylamin nachweisen konnten. Sie stellten weiterhin fest, daß der Eintritt von negativen Radikalen die Widerstandsfähigkeit des Pyrrolringes erheblich erhöht. So blieben N-Phenylpyrrol, $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrol, Tetraphenylpyrrol, Pyrrol- α -Carbonsäuremethylester, $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrroldicarbon-

¹⁾ Chem. Ber., Bd. 22, S. 1918; Bd. 23, S. 1787.

verdünntem Alkohol in derben Prismen erhalten; Schmelzpunkt 195°. Der Schmelzpunkt stimmt überein mit dem von Ciamician und Silber (l. c.) beschriebenen Dioxim, und die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0,0925 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 19° und 720 mm Hg.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2N_2$ (172): Gefunden:

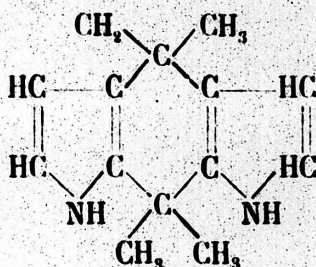
N = 16,28%.

N = 16,29%.

Oxydation von Porphyrinogen zum Mesoporphyrin durch Hydroxylamin.

0,9 g Porphyrinogen wurden in 10 ccm 96%igem Alkohol unter Zusatz von 0,9 g Soda und 0,8 g salzsaurem Hydroxylamin 15 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit wurde im Kühler die Abscheidung eines weißen Sublimats von kohlensaurem Ammoniak beobachtet. Nach der angegebenen Zeit wurde die Lösung in Wasser gegossen, Natronlauge zugesetzt und so ein leuchtend rot gefärbtes Natronsalz abgeschieden. Hieraus wurde mit Hilfe von heißer 2,5%iger Salzsäure 0,35 g krystallisiertes salzsaures Mesoporphyrin erhalten, das durch Überführung in den bei 204° schmelzenden Diäthylester als Mesoporphyrin sicher erkannt wurde.

Baeyer¹⁾ hat Aceton mit Pyrrol kondensiert und Acetonpyrrol erhalten von der Konstitution



Mit diesem Körper konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit bis jetzt keine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt werden, und wir suchten daher nach leichter löslichen analog gebauten Körpern aus substituierten Pyrrolen.

Der nach Benary²⁾ erhaltene α -Methylpyrrol- β -Carbonsäureäthylester reagierte leicht mit Aceton, jedoch nur mit einem

¹⁾ Chem. Ber., Bd. 19, S. 2184.

²⁾ Chem. Ber., Bd. 44, S. 493.

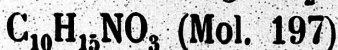
Die Molekulargewichtsbestimmung wurde durch Siedepunktserhöhung in absolutem Alkohol festgestellt: 0,3780 g Substanz bewirkten in 8,122 g Substanz eine Temperaturerhöhung von $0,16^{\circ}$. Hieraus berechnet sich ein Molekulargewicht von 335, während die Theorie 346 verlangt. Es ist also kein Zweifel, daß zwei Moleküle des Pyrrols mit einem Molekül Aceton zusammengetreten sind. Die Ehrlichsche Aldehydreaktion war in der Kälte negativ, in der Hitze positiv mit tiefblauer Farbe, im Spektroskop war ein breiter Streifen im Rot, ein schwacher im Gelb und zwei wieder intensiver ausgebildete im Grün zu beobachten.

Kondensation von 2-4-Dimethyl-5-Acetylpyrrol mit Formaldehyd und Acetaldehyd.

2,5 g 2-4-Dimethyl-5-Acetylpyrrol wurden mit 10 ccm Formaldehyd im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 130° erhitzt. Beim Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einem Krystallbrei. Aus Alkohol und Wasser wurden derbe Prismen vom Schmelzpunkt $136-138^{\circ}$ erhalten. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung waren zwei Moleküle Aldehyd auf ein Molekül Pyrrol eingetreten.

0,1668 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 15° und 720 mm.

0,1561 » » » 0,3510 g CO_2 und 0,1093 g H_2O .



Berechnet: C = 60,91% H = 7,61% N = 7,10%

Gefunden: C = 61,32% H = 7,83% N = 6,93%

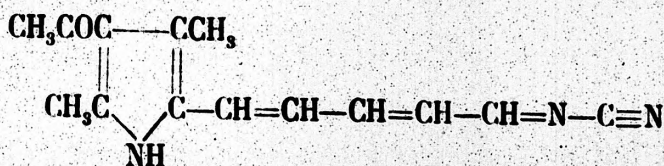
Molekulargewichtsbestimmung.

0,7005 g Subst. bewirkten in 12,49 g Aceton eine Siedepunktserhöhung von $0,46^{\circ}$.

M.-Gew. ber.: = 197, gef. = 204.

1 g Formaldehydprodukt wurde mit 1 ccm verdünnter und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Darnach wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda alkalisch gemacht und mit Wasserdampf ein Öl abgetrieben, das durch sein bei 94° schmelzendes Pikrat sowie seinen schön krystallisierenden α -Azofarbstoff als

stoffbrücke in α -Stellung zu erhalten. Um das Endergebnis gleich vorwegzunehmen, sei bemerkt, daß die Reaktion hier anders verlief. Es entstand ein Cyanamidderivat von vermutlich folgender Konstitution



wie sie König und Ebert¹⁾ beschrieben haben, und wir haben die weitere Untersuchung aufgegeben, weil dies Gebiet anderweitig bearbeitet wird.

12 g 2-4-Dimethyl-3-Acetylpyrrol wurden in 85 ccm Methylalkohol gelöst und mit 8,5 g Pyridin und 42,8 ccm Bromcyan (ätherische Normallösung) ca. 1 Stunde stehen gelassen. Nach der angegebenen Zeit hatten sich 8 g schön krystallisierter roter Farbstoff abgeschieden. Derselbe war jedoch nicht einheitlich, sondern bestand aus einem grün schillernden, in Aceton fast unlöslichen Körper und einem in Aceton leichter löslichen gelb gefärbten Körper vom Schmelzpunkt 208°. Letzterer war weitaus das Hauptprodukt, das wir allein untersucht haben. Aus Chloroform und Petroläther ließ sich der Körper leicht in derben Prismen erhalten und nach der Analyse lag ein Cyanamidderivat vor.

0,1405 g Substanz gaben 21,0 ccm N bei 18° und 718 mm Hg
 0,2032 „ „ „ 32,3 „ „ „ 18° „ 714 „ „

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$: N = 17,14%

Gefunden: N = 16,98; 17,12%.

¹⁾ Ebert, Inauguraldissertation, Dresden 1913.