

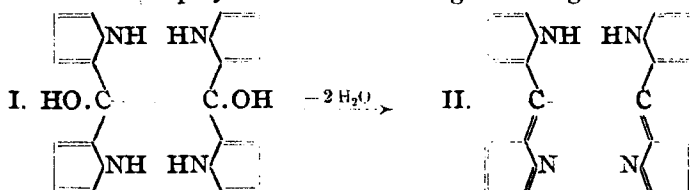
**486. T. N. Godnew und N. A. Naryschkin:**  
**Über einen neuen bei der Einwirkung von Oxalsäure-diäthylester auf**  
**Pyrrol-magnesiumbromid entstehenden Farbstoff.**

(Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

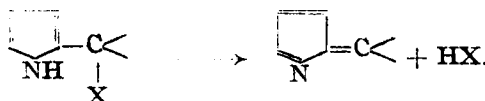
Schon im Jahre 1922 hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß es drei Methoden gibt zur Synthese von Tetra- $\alpha$ -pyrrol-äthylenglykol (I):

1. Einwirkung von Oxalsäure-diäthylester auf Pyrrol-magnesiumbromid,
2. Reduktion von  $\alpha, \alpha'$ -Dipyrrol-keton,
3. Einwirkung von Hexabrom(chlor)-äthan auf Pyrrol-magnesium-bromid<sup>1)</sup>.

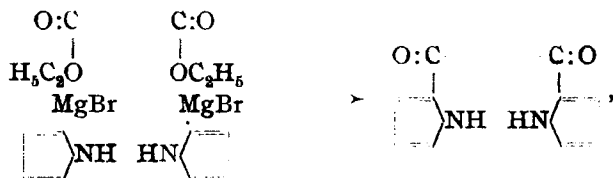
Von diesem Glykol, wie es Tschelinzeff, Terentief und Tronoff<sup>2)</sup> für Diphenyl- $\alpha$ -pyrrol-carbinol, Piloty, Stock und Dormann<sup>3)</sup> für Bis-[2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrol(-5)]-methen u. a. bewiesen haben, kann man mittels Wasser-Abspaltung zum Schema II gelangen, welches nach Willstätter dem Chlorophyll und Hämin zugrunde liegt:



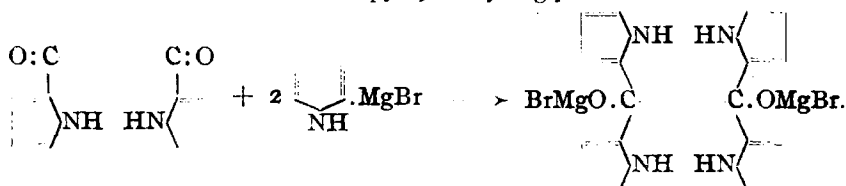
In allen diesen Fällen, in denen der Pyrrol-Kern in  $\alpha$ -Stellung mit einem Kohlenstoffatom mit negativer Gruppe verbunden ist, geht er in eine tautomere Form über und führt zur Bildung von Farbstoffen:



Zur experimentellen Prüfung übergehend, haben wir beschlossen, zuerst die Reaktion des Oxalsäure-diäthylesters mit Pyrrol-magnesiumbromid zu untersuchen. Bei dem normalen Reaktionsverlauf muß in dem ersten Stadium (bei 2 Mol. Pyrrol-magnesiumbromid auf 1 Mol. Ester) Di- $\alpha$ -pyrrol-glyoxal entstehen:




und in dem zweiten — Tetra- $\alpha$ -pyrrol-äthylenglykol:

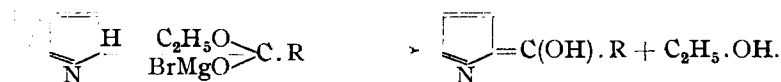


<sup>1)</sup> Astrachaner Med. Journ. 1922, 2—3; C. 1925, II 401.

<sup>2)</sup> Ж. 47, 1211.

<sup>3)</sup> B. 47, 400 [1914].

Auf den ersten Blick stimmt dieses nicht mit den Resultaten von Tschelinzeff und Terentieff<sup>4)</sup> überein. In ihren Versuchen über die Einwirkung von Fettsäure-estern auf Pyrrol-magnesiumbromid blieb die Reaktion in dem ersten Stadium der Keton-Bildung stehen, und sogar bei Überschuß von Pyrrol-magnesiumbromid gelingt es nicht, tertiären Alkohol zu erhalten. Tschelinzeff sieht den Grund darin, daß dem Pyrrol-magnesiumbromid die Konstitution  zukommt, und „daß die im ersten Moment infolge der Einwirkung des Esters gebildete Verbindung 1 Mol. Alkohol abspaltet, einerseits auf Kosten der Oxyäthylgruppe, andererseits auf Kosten des beweglichen Wasserstoffatoms des Pyrrol-Kerns, so daß schließlich Ketone in Enol-Form resultieren“:



Uns scheint es jedoch, daß die Bildung des Pigmentes in den Versuchen von Tschelinzeff, „über dessen Natur man zur Zeit noch nichts näher aussagen kann“, dafür spricht, daß die Reaktion nicht vollständig aufhörte und ein geringer Teil der Substanz bis zur Bildung des tertiären Alkohols weiter reagiert. Bei der Abspaltung des Wassers würde Dipyrryl-alkylcarbinol einen Farbstoff bilden, welcher völlig analog den Produkten von Piloty und H. Fischer sein würde, und welcher auch von Tschelinzeff selbst mit Terentieff und Tronow aus Diphenyl- $\alpha$ -pyrrol-carbinol dargestellt worden ist.

Mit der Theorie von Tschelinzeff über die Bildung des Ketons in Enol-Form würde es nicht im Widerspruch stehen; denn zwischen der Keto- und der Enol-Form stellt sich gewöhnlich ein Gleichgewicht ein, und wenn beim Versuch von Tschelinzeff die Enol-Form überwog, so sind wahrscheinlich auch solche Bedingungen möglich, bei welchen das Keton überwiegen und die Reaktion fortschreiten würde.

Und in der Tat, bei unseren Versuchen über die Einwirkung von Oxal-säure-diäthylester auf Pyrrol-magnesiumbromid nahm das Produkt schon im ersten Moment eine tief rotbraune Farbe an, und nach Zersetzung durch Wasser färbte es sich noch stärker. Es ist augenscheinlich, daß schon im Moment seiner Bildung das Glykol teilweise dehydratisiert wird, in Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Schema. Bei der Einwirkung von Säuren bilden sich intensiv violett gefärbte Salze, sehr ähnlich den von Piloty und H. Fischer beschriebenen Dipyrryl-methen-Salzen. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind eingehender in dem experimentellen Teil beschrieben.

### Beschreibung der Versuche.

Zu Pyrrol-magnesiumbromid, erhalten aus 3,6 g Mg, 23 g  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Br}$  und 10 g Pyrrol, wird eine ätherische Lösung von Diäthyl-oxalat (1:2) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktion, bei welcher viel Wärme frei wird, wurde durch Abkühlen mit Eiswasser gemäßig, wodurch sie innerhalb einer Stunde ruhig verlief. Die anfangs schwach gelbgrüne Färbung der Lösung ging in Braunrot über, und mit dem weiteren Verlauf der Reaktion

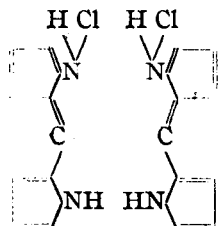
<sup>4)</sup> Ж. 46, 1314.

nahm letztere Färbung an Intensität zu. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Masse etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und weitere 12 Stdn. sich selbst überlassen. Darauf wurde das Reaktionsprodukt durch Eiswasser mit Zusatz von Ammoniumchlorid zersetzt und 3-mal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung (Auszug) von intensiv braunroter Färbung (etwa  $\frac{1}{2}$  Liter) wurde 2-mal mit Wasser gewaschen; letzteres färbte sich braunrot und zeigte ein Absorptionsspektrum, welches dem von Piloty im Jahre 1914 erhaltenen analog war. Der mit Wasser ausgeschüttelte ätherische Auszug zeigte nach etwa 100-facher Verdünnung dasselbe Spektrum. Nach dem Abdestillieren des Äthers, zuletzt unter vermindertem Druck, wurde der Rückstand mit 13-proz. Salzsäure behandelt: unter merkbarer Wärmeabgabe entstand ein Produkt von breiartiger Konsistenz und violetter, goldschimmernder Färbung. Die wäßrige salzsaure Lösung wurde abgessen; sie war rot gefärbt und zeigte Lignin-Reaktion.

Die verbliebene Masse wurde 4-mal mit Chloroform bei Siedetemperatur extrahiert. Zum konzentrierten Chloroform-Auszuge, welcher durch Eis-Kochsalz-Mischung bis auf  $-10^{\circ}$  gekühlt war, wurde bis auf  $-20^{\circ}$  gekühlter absol. Äther hinzugefügt; das als amorphes, schwarzblaues Pulver erhaltene Chlorhydrat wurde abfiltriert und mehrmals mit absol. Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 4 g.

0.1776 g Sbst.: 0.3861 g  $\text{CO}_2$ , 0.0740 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1030 g Sbst.: 0.2272 g  $\text{CO}_2$ , 0.0461 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1156 g Sbst.: 0.0885 g AgCl.  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_2$ . Ber. C 60.17, H 4.46, Cl 19.79. Gef. C 59.30, 60.16, H 4.60, 4.97, Cl 18.95.

Der Substanz wollen wir daher folgende Konstitution zuschreiben:



Das Produkt ist unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Alkohol, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, mäßig löslich in Chloroform und Pyridin.

Die freie Base wurde durch Einwirkung von alkohol. Kalilauge auf das Chlorhydrat, Verdünnung mit Wasser und Ausziehen mit Äther erhalten.

Bei einer Konzentration von 0.03 g pro Liter zeigte die Lösung (bei einer Schichtdicke von 15 mm) völlige Absorption in dem Teile des Spektrums von  $\lambda = 535$  an (das Produkt von Piloty, Bis-[dimethyl-äthyl-pyrrol]-methen, absorbierte von  $\lambda = 492$  an).

Diese Base wird auch durch Ausfällen aus dem zuerst erhaltenen ätherischen Auszuge mittels Petroläthers erhalten. Über die Eigenschaften dieser Verbindung gedenken wir eingehender in der folgenden Mitteilung zu berichten.

Iwanowo-Wosnessensk, Laboratorium der Organischen Chemie.