

Durch trockne Destillation der Carbonsäure wird dann leicht die β -ständige Carboxylgruppe abgespalten, und man erhält das früher beschriebene 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol⁶⁾. Präparativ ist dieses Verfahren von großem Vorteil (die Ausbeute beträgt bis zu 90% d. Th.) und ist vor allen Dingen viel billiger. Bei der Überführung in den Aldehyd erwies es sich auch als vorteilhaft, bei Anwesenheit von etwas Wasser zu arbeiten in ähnlicher Weise, wie dies früher mit Nenitzescu⁷⁾ geschah. Der Aldehyd wurde dann durch alkalische Kondensation mit Malonsäure in die Acrylsäure übergeführt, die völlig farblos ist. Ebenso ist die 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-3-acrylsäure⁸⁾ sowie die in einer späteren Mitteilung zu veröffentlichende 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-3-acrylsäure nicht gefärbt.

Die Decarboxylierung der 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-acrylsäure gelang dann durch trockne Destillation im Vakuum in einer Ausbeute von ca. 70% durch Verfolgen der Kohlensäure-Abspaltung mit Hilfe der Geisler-Pumpe. Nachdem mit Hilfe dieses Verfahrens das Optimum der Abspaltung erkannt war, gelang die Decarboxylierung auch glatt im gewöhnlichen Wasserstrahl-Vakuum durch Erhitzen auf 220°. Wie zu erwarten ist, erfüllt das Vinyl-pyrrol die Ehrlichsche Reaktion nicht; erst beim Kochen tritt Blaufärbung auf, wie dies auch schon früher bei den Pyrrol-acrylsäuren beobachtet wurde. Nach Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung und Umsetzungen liegt mit Sicherheit ein carbäthoxyliertes Vinyl-pyrrol vor. Die katalytische Reduktion führte in guter Ausbeute zum carbäthoxylierten Krypto-pyrrol, das durch Misch-Schmelzpunkt mit dem schon früher mit Klarer⁹⁾ erhaltenen, durch die Grignard-Reaktion in α -Stellung carboxylierten Krypto-pyrrol übereinstimmte. Auch die Überführung in Krypto-pyrrol wurde durchgeführt, so daß eine neue Synthese dieses Blutfarbstoffs-Spaltprodukts vorliegt, und zwar auf folgendem Wege:

2.4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurde durch Verseifen mit Natronlauge und Ansäuern in die freie Säure übergeführt, die, katalytisch reduziert, die uns aus früheren Versuchen her als äußerst unbeständig bekannte 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-5-carbonsäure liefert, die in der Tat sofort Kohlensäure abspaltete und in Krypto-pyrrol übergang, das durch sein Pikrat, Schmelzpunkt und die Analyse identifiziert wurde. Versuche, die ungesättigten Seitenketten mit Natrium-Amalgam oder Aluminium-Amalgam zu hydrieren, verliefen vergeblich; Jodwasserstoffsäure bewirkte keine Reduktion der Vinylgruppe, vielmehr trat Abspaltung des Vinylrestes ein, und es entstand 2.4-Dimethyl-pyrrol. Auch bei Veränderungen der Konzentration der Jodwasserstoffsäure wurde immer das gleiche Resultat erhalten.

Mineralsäuren wirken verharzend; Eisessig-Bromwasserstoff in konz. Zustand führt zur Verkohlung, in starker Verdünnung zu Polymerisationen oder Kondensationen.

Versuche, Dipyrrol-methane und -methene mit Vinyl-Seitenketten aus dem beschriebenen Vinyl-pyrrol zu synthetisieren, sind im Gange, und die Untersuchung dieser Körper wird darüber entscheiden, ob die Vinyl-Seitenkette bei gewissen Blutfarbstoff- oder Gallenfarbstoff-Derivaten eine Rolle spielen kann. Ebenso ist die Synthese weiterer Vinyl-pyrrole nach obiger Methodik im Gange.

⁶⁾ B. 56, 1194 [1922]. ⁷⁾ A. 443, 118 [1925]. ⁸⁾ A. 439, 174 [1924].

⁹⁾ Veröffentlichung erfolgt demnächst.

Beschreibung der Versuche.

100 g gut getrocknetes und fein pulverisiertes 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrrol werden in einem Becherglas unter Rühren mit dem Thermometer so rasch in 200 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Hiernach hält man die Temperatur noch 20 Min. und gießt dann auf 2 kg fein gestoßenes Eis unter Rühren. Die amorph ausgefallene Säure wird abfiltriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und dann in 1 l Wasser suspendiert. Hierzu gibt man unter Rühren soviel 20-proz. NaOH, bis der größte Teil der Säure in Lösung gegangen ist (erkennlich an der alkalischen Reaktion). Nach 1/2-stdg. Rühren wird die alkalische Flüssigkeit filtriert und mit Schwefelsäure die freie 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-carbonsäure ausgefällt. Nach erschöpfendem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus viel Alkohol wird die Säure in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 273° erhalten. Auch Aceton und Eisessig sind zum Umkrystallisieren geeignet. Die Ausbeute schwankt zwischen 70 und im günstigsten Fall 95%.

0.1158 g Sbst.: 0.2406 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 8.7 ccm N (16°, 725 mm).

C₁₀H₁₈O₄N. Ber. C 56.85, H 6.20, N 6.64. Gef. C 56.66, H 6.36, N 6.9.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: Ber. für C₂₀H₂₈O₈N₂ = 422. Gef. = 424.

Die Carbonsäure ist im Vakuum beim raschen Erhitzen unzerstört sublimierbar; bei gewöhnlichem Druck im Schwertkolben erhitzt, spaltet sie glatt Kohlensäure ab, und man erhält in einer Ausbeute bis zu 70% das 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol.

2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-acrylsäure.

(Unter Mitarbeit von Hrn. Mengele.)

Man erhitzt 2 g Aldehyd (1 Mol.), 1.2 g Malonsäure (ca. 1 Mol.) und 1.8 g Piperidin in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad so lange, bis die CO₂-Entwicklung aufhört. Nach dem Erkalten löst man in 100 ccm ca. n/5-Natronlauge, filtriert vom Ungelösten ab und säuert mit verd. Schwefelsäure an. Der Niederschlag wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit H₂O nachgewaschen und auf Ton abgepreßt. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol Schmp. 240°. Ausbeute nahezu quantitativ.

4.782 mg Sbst.: 10.660 mg CO₂, 2.730 mg H₂O. — 5.888 mg Sbst.: 0.334 ccm N (20°, 718 mm).

C₁₃H₁₆O₄N. Ber. C 60.74, H 6.37, N 5.91. Gef. C 60.82, H 6.39, N 6.24.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: Ber. M.-G. 237. Gef. M.-G. 258.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle gelang es, die hellgelb gefärbte Säure zu entfärben. Es ist ein schön krystallisierter, farbloser Körper, der unter Zersetzung, jedoch ohne Dunkelfärbung bei 240° schmilzt.

Auf gleiche Art wurde die 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-3-acrylsäure, Schmp. 203°, und die noch zu veröffentlichende 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-3-acrylsäure, Schmp. 205°, in völlig farblosen, schönen Krystallen erhalten.

2.4-Dimethyl-3-vinyl-5-carbäthoxy-pyrrol.

In Portionen zu je 1 g erhitzt man die soeben beschriebene Acrylsäure in Reagensgläsern bei 12—15 mm Druck in einem Ölbad im Verlauf von 6—7 Stdn. bis auf 220°. Unter Kohlensäure-Entwicklung destilliert das

gebildete Vinyl-pyrrol an die kälteren Teile des Glases hinauf und erstarrt dort zu schön ausgebildeten, monoklinen Prismen, die nahezu reines Vinyl-pyrrol sind. Direkt über dem Ölspiegel beobachtet man einen geringfügigen Anflug von unzersetzt sublimierter Acrylsäure, die durch Misch-Schmelzpunkt und Analyse nachgewiesen wurde. Zur Analyse wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schöne, farblose, rhombische Prismen vom Schmp. 112° . Ausbeute ca. 70% d. Th. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Äther, Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser, nahezu unlöslich in Petroläther. Ehrlichsche Reaktion: kalt negativ, heiß positiv, jedoch Blaufärbung.

4.278 mg Sbst.: 10.670 mg CO_2 , 3.120 mg H_2O . — 5.317 mg Sbst.: 0.3694 ccm N (19° , 719 mm). — 0.3475 g Sbst. in 15.043 g CH_3OH : $\Delta = 0.145^{\circ}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 68.35, H 7.82, N 7.25, M.-G. 193.

Gef. „ 68.04, „ 8.16, „ 7.60, „ 191.

Krystallographischer Befund von Hrn. Prof. Dr. Steinmetz:

„Rautenförmige Blättchen mit einem ebenen Winkel von 62° ; die Schwingungsrichtungen liegen diagonal, und zwar entspricht die längere Diagonale der der kleineren Lichtgeschwindigkeit. Durch die Blättchen im konvergenten Licht ein Interferenzbild zweiaxiger Krystalle sichtbar; die Achsenebene steht senkrecht zur längeren Blättchendiagonale und ist schätzungsweise 20 — 30° gegen die Normale der Blättchenebene geneigt. Daher nur eine Symmetrieebene vorhanden und das Krystallsystem monoklin. Die kurze Blättchendiagonale ist die spitze Bisectrix. Optisch negativ.

Vollkommene Spaltbarkeit senkrecht zur Blättchenebene parallel der längeren Diagonale. Beste Krystalle durch Sublimation. Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol ergibt nur dünne Blättchen ohne deutliche Umgrenzung.“

2.4-Dimethyl-3-vinyl-pyrrol-5-carbonsäure.

4 g Vinyl-carbäthoxy-pyrrol wurden in wenig Alkohol gelöst, mit 25 ccm 5-proz. NaOH versetzt und unter Rückfluß 3 Stdn. gekocht. Hiernach verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbad, verdünnt mit Wasser, filtriert und säuert unter guter Kühlung mit Essigsäure an. Die Carbonsäure krystallisiert in blättchenförmigen Krystallen aus und kann nach Absaugen aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Farblose, hygroskopische Blättchen vom Schmp. 101 — 102° .

4.990 mg Sbst.: 11.930 mg CO_2 , 3.100 mg H_2O . — 6.205 mg Sbst.: 0.4831 ccm N (18° , 723 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 65.42, H 6.71, N 8.49. Gef. C 65.25, H 6.67, N 8.68.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol (Carbäthoxyliertes Krypto-pyrrol).

1 g Vinylverbindung nahm, in Methylalkohol im Verlauf von 3 Stdn. mit 2% Platinmohr versetzt, 130 ccm Wasserstoff auf, während die Theorie 128 ccm verlangt. Aus verd. Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 94° erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit der nach Grignard durch Hrn. Klarer aus Krypto-pyrrol gewonnenen Carbäthoxyverbindung ergab keine Depression.

5.180 mg Sbst.: 12.740 mg CO_2 , 3.960 mg H_2O . — 4.509 mg Sbst.: 0.3048 ccm N (20° , 719 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 67.65, H 8.78, N 7.18. Gef. C 67.50, H 8.61, N 7.45.

Katalytische Hydrierung der
2.4-Dimethyl-3-vinyl-pyrrol-5-carbonsäure.

1 g Vinyl-carbonsäure wurden in Methylalkohol unter Zusatz von 10% Platinmohr katalytisch hydriert. Innerhalb 6 Stdn. wurden 120 ccm Wasserstoff aufgenommen, während 140 ccm berechnet waren. Die Differenz rührt daher, daß die freie Kryptopyrrol-carbonsäure Kohlensäure abgespalten hatte, die in der Wasserstoff-Atmosphäre nachgewiesen werden konnte. Die alkohol. Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, wodurch die Kohlensäure-Abspaltung vervollständigt wurde, und der Ätherauszug gab mit ätherischer Pikrinsäure Kryptopyrrol-Pikrat, Schmp. 135°; Misch-Schmelzpunkt mit reinem Kryptopyrrol-Pikrat identisch. Ausbeute fast quantitativ. 0.1000 g Subst.: 14.3 ccm N (15°, 723 mm). — $C_{14}H_{16}O_7N_4$. Ber. N 15.91. Gef. N 16.12.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure
auf 2.4-Dimethyl-3-vinyl-pyrrol-5-carbonsäure.

2 g Vinyl-carbonsäure wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1.96) und 10 ccm Eisessig 1 Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt und nach Entfärben mit Jodphosphonium und Abdestillieren des Eisessig-Jodwasserstoffs soda-alkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Neben starker Verharzung ging ein Öl über, das mit ätherischer Pikrinsäure ein Pikrat vom Schmp. 91° gab und sich durch den identischen Misch-Schmelzpunkt als Dimethyl-pyrrol-Pikrat erwies.

0.1132 g Subst.: 17.5 ccm N (15°, 723 mm). — $C_{12}H_{12}O_7N_4$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.43.

Auch bei starker Verdünnung der Jodwasserstoffsäure wurde dasselbe Resultat erhalten. Mit starken Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure, tritt weitgehende Verharzung ein, und es entstehen in Alkali unlösliche, amorphe, orange gefärbte Körper. Dieses Resultat wurde sowohl bei der Carbonsäure wie beim Ester erhalten. Wahrscheinlich tritt Ringsprengung ein, weil bei der Destillation Ammoniak auftritt.

**508. Hermann Leuchs und Georg Kowalski:
Über das Verhalten einiger Hydrindone gegen Phenyl-hydrazin.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. November 1925.)

In Hinsicht auf die Umsetzung des β -Benzyl-hydrindon-phenylhydrazons mit Phenyl-hydrazin bei 130°, die zu dem Körper $C_{28}H_{25}N_3$ ¹⁾ führt, wurden andere Hydrindone der gleichen Behandlung unterworfen und gelegentlich auch sonst untersucht.

Das α -Hydrindon selbst lieferte so indes nichts weiter als das bekannte Phenyl-hydrazon, sogar nach langem Erhitzen mit viel Base auf 155° bis 160°. Für dieses Derivat sind im Schrifttum²⁾ Schmelzpunkte angegeben, die von 120° bis 131° wechseln. Es wurde festgestellt, daß es gewöhnlich von 124–128° braun schmilzt, nach dem Auskochen mit Methanol bei 131° bis 133°, aber nach dem Umkösen wieder bei 124–128°. Im evakuierten Röhrchen wurde ein Schmelzpunkt von 134–135° ohne Zersetzung gefunden.

¹⁾ H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 46, 2214 [1913], 58, 1520 [1925].

²⁾ B. 22, 2021 [1889]; Soc. 65, 493; König, Dissertat., Leipzig 1889.