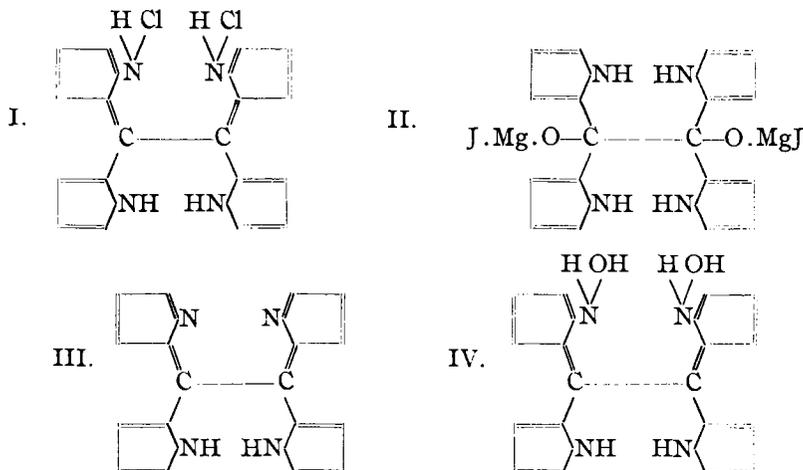


466. T. N. Godnew und N. A. Naryschkin: Über die Einwirkung von Oxalsäure-diäthylester auf Magnesylypyrrol*).

(II. Mitteilung.)

(Eingegangen am 21. Oktober 1926.)

In der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ wiesen wir darauf hin, daß bei der Einwirkung von Pyrrol-magnesiumbromid auf den Oxalsäure-ester scheinbar Tetra- α -pyrrol-äthylenglykol gebildet wird, das von Salzsäure in einen violetten Farbstoff der Formel I verwandelt wird.



Der Umstand, daß das angenommene Glykol nicht farblos, sondern ziemlich intensiv braun gefärbt ist, ließ uns vermuten, daß schon „im Moment seines Entstehens das Glykol teilweise dehydratisiert“ wird. Nachdem es uns jedoch inzwischen gelungen ist, als primäres Reaktionsprodukt die freie Base abzuscheiden, sind wir gezwungen, die anfänglich ausgesprochene Anschauung etwas abzuändern. Denn, wenn wir eine solche Dehydratation voraussetzen würden, so müßten wir, in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Piloty und H. Fischer über einige Methene, der freien Base die Struktur III zuschreiben. In Wirklichkeit hat aber das Reaktionsprodukt die dem Tetra- α -pyrrol-äthylenglykol entsprechende Zusammensetzung, was in striktem Widerspruch zu seinem Farbstoff-Charakter steht.

Unter diesen Umständen scheint uns nun folgende Annahme zulässig zu sein: Die bei der Einwirkung von Oxalsäure-ester auf Pyrrol-magnesiumjodid zunächst entstehende Verbindung II spaltet MgJ(OH) ab und geht in die Verbindung III über; letztere addiert unter Bildung von IV 2 Mol. Wasser. Dementsprechend haben wir hier nicht ein Glykol — eine Pseudobase —, sondern eine wirkliche Farbstoff-Base vor uns. Noch besser begründet erschien uns diese Voraussetzung durch die Resultate, welche der eine von uns bei der Einwirkung von Pyrrol-magnesiumsalzen auf Diketone erhalten hat, und über die bald berichtet werden soll.

*) entsprechend dem Vorschlage von Prof. B. Oddo: „Magnesylypyrrol“ für Pyrrol-magnesiumbromid, -jodid usw.

¹⁾ B. 58, 2703 [1925].

Wie wir bereits früher mitgeteilt haben, führen zwei Wege zur Gewinnung der freien Base: 1. die Verseifung des Chlorhydrats mittels alkoholischer Lauge, 2. die Ausfällung mittels Petroläthers aus der konzentrierten ätherischen Lösung des Reaktionsprodukts. Der erste Weg liefert jedoch so minimale Ausbeuten, daß sich die Bildung der Base nur spektroskopisch feststellen läßt. Die zweite Methode gibt unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen bedeutend bessere Resultate, d. h. bis zu 3 g Base von genügender Reinheit aus 13,5 g Pyrrol.

Beschreibung der Versuche.

Zu Pyrrol-magnesiumjodid, das aus 4,8 g Magnesium, 30 g Methyljodid (in 90 ccm Äther) und 13,5 g Pyrrol (in 40 ccm Äther²⁾) dargestellt war, wurde eine ätherische Lösung (1:2) von 7 g Diäthyl-oxalat im Verlaufe von 30 Min. hinzugefügt. Beim Zugeben der ersten Tropfen des Esters bildete sich in der oberen Schicht ein gelber Niederschlag, der sich beim Schütteln auflöste; gleichzeitig verschwand auch die Schichtung, und die ganze Lösung färbte sich dunkelgrün. Dieser Vorgang wiederholte sich, bis am Ende der Reaktion die Lösung tief braunrot gefärbt erschien. Während des ganzen Verlaufs der Reaktion wurde eine erhebliche Menge Wärme frei, doch stieg die Temperatur dank dem sehr langsamen Zufügen des Esters nicht zu hoch. Die Lösung wurde dann 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und hiernach unter äußerer Kühlung mit Eiswasser und Ammoniumchlorid zersetzt. Das Produkt wurde 3-mal mit Äther (1500 ccm) extrahiert, der ätherische Auszug 2-mal mit Wasser gewaschen, über wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und bis auf etwa 100 ccm eingengt. Diese konzentrierte Lösung der Base wurde bis -20° abgekühlt und mit ebenso stark gekühltem Petroläther im Überschuß behandelt (ca. 300 ccm). Das Produkt fiel zunächst amorph aus, zerfiel aber beim Stehen im Vakuum zu einem schwarzbraunen, glänzenden Pulver. Zur Reinigung wurde es in Chloroform gelöst und von neuem mit Petroläther gefällt. Diese Operation wurde 4–5-mal wiederholt. Die Ausbeute betrug 2,5–3 g.

0,1162 g Sbst.: 0,2835 g CO_2 , 0,0596 g H_2O . — 0,1017 g Sbst.: 15,1 ccm N (20° , 756 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 67,04, H 5,59, N 17,38. Gef. C 66,53, H 5,69, N 16,82.

Das Produkt ist sehr löslich in Chloroform, Pyridin, Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. Bei Einwirkung von Essigsäure geht es mit intensiv violetter Färbung in Lösung, augenscheinlich unter Bildung von essigsaurem Salz, analog der Bildung von Salzen der Mineralsäuren, über welche wir bereits berichtet haben; im Gegensatz zu letzteren sind jedoch die Acetate leicht löslich.

Iwanowo-Wosnessensk. Laborat. für Organ. Chemie d. Polytechn. Instituts.

²⁾ Beim Hinzufügen des Pyrrols in einer Stickstoff-Atmosphäre bildeten sich zuletzt zwei Schichten, von denen die obere fast farblos, die untere, dickere, schwach grün gefärbt war; die grüne Färbung vertiefte sich beim nachträglichen Erwärmen der Reaktionsmasse.