

Hat die Lösung 6 Stdn. gekocht, so wird nach Zusatz von 6 ccm Eisessig weitere 12 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelbes Öl aus, das nach einigen Tagen langsam krystallisiert. Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol und Alkohol erhält man die reine Verbindung als gelblich-weiße Krystalle, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich sind. Schmp. 146°.

4.400 mg Subst.: 10.720 mg CO₂, 2.335 mg H₂O. — 6.993 mg Subst.: 0.389 ccm N (20°, 767 mm).

C₂₅H₂₈O₆N₂. Ber. C 66.7, H 5.8, N 6.2. Gef. C 66.5, H 5.9, N 6.5.

1.4-Diphenyl-2.6-dimethyl-dihydro-pyridin-3.5-dicarbon-säure-dimethylester: 5.2 g Acetessigsäure-methylester und 3.7 g Anilin wurden in 50 ccm Alkohol 10 Min. gekocht; dann wurde nach Zusatz von 4.2 g Benzaldehyd und 2 ccm Eisessig 6 Stdn. weiter erhitzt. Die orangefarbene Lösung schied nach einigen Tagen eine krystallinische Masse ab, die mehrmals aus Aceton umgelöst wurde. Weiße, glänzende Krystalle, Schmp. 197°, die in Aceton leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Die Aceton-Lösung bleibt mit Kaliumpermanganat etwa 30 Min. gefärbt, die Eisessig-Lösung dagegen entfärbt sich momentan.

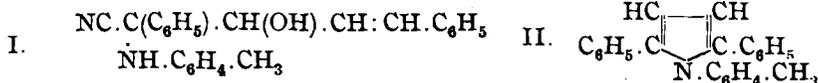
4.235 mg Subst.: 11.400 mg CO₂, 2.365 mg H₂O.

C₂₃H₂₃O₄N. Ber. 73.2, H 6.1. Gef. C 73.4, H 6.3.

166. Sven Bodfors: Der Reaktions-Mechanismus der Pyrrol-Synthese nach v. Miller und Plöchl.

(Eingegangen am 20. Februar 1930.)

Durch Einwirkung von Zimtaldehyd auf Phenyl-*p*-toluidino-acetonitril, C₆H₅·(CH₃·C₆H₄·NH)CH.CN, haben v. Miller und Plöchl¹⁾ ein Kondensationsprodukt erhalten, das nach ihnen die Konstitution (I) besitzt. Die Verbindung spaltet beim Erhitzen Cyanwasserstoff und Wasser ab und gibt einen Körper vom Schmp. 181°, der als 1-*p*-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol (II) bezeichnet wird.



Ein Körper von dieser Konstitution ist aber früher von Baumann²⁾ aus *p*-Tolyl-pyrrol-dibenzoessäure, sowie von Paal und Braikoff³⁾ aus *p*-Tolyl-diphenyl-pyrrol-carbonsäure dargestellt worden; es ist deshalb wahrscheinlich, daß diese Verbindung von Schmp. 201° durch Formel II auszudrücken ist. Die Verbindung von v. Miller und Plöchl (Schmp. 181°) muß demnach eine andere Struktur haben. Sie ist aber offenbar ebenfalls ein Pyrrol. Da die Reaktion eine bisher wenig beachtete elegante Methode sein dürfte, Aryl-pyrrole darzustellen, habe ich sie näher untersucht.

Kondensierte ich α -Anilino-phenyl-essigsäurenitril, C₆H₅·CH(CN)NH·C₆H₅, mit Zimtaldehyd (z. B. mit alkohol. Kalilauge) in der Kälte, so entstand eine Verbindung C₂₃H₂₀ON₂, die unter Gasentwicklung bei etwa 183° schmolz. Diese spaltet beim Kochen in alkohol. Lösung leicht 1 Mol.

¹⁾ B. 31, 2718 [1899].

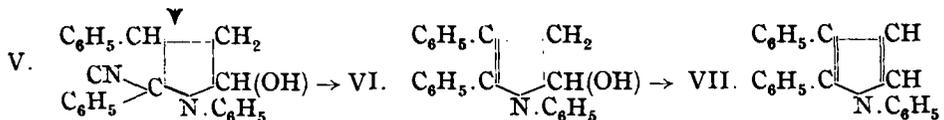
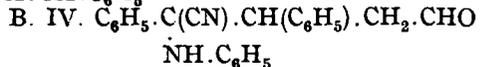
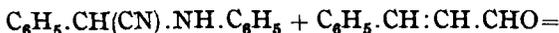
²⁾ B. 20, 1492 [1887].

³⁾ B. 22, 3090 [1889].

Cyanwasserstoff ab und gibt einen Körper $C_{22}H_{19}ON$ (Schmp. 160°). Beim Schmelzen verliert der letztere 1 Mol. Wasser und liefert ein Triphenylpyrrol vom Schmp. 178° . Diese Verbindung ist identisch mit einem von Almström⁴⁾ über die Desyl-essigsäure erhaltenen Pyrrol, das nach seiner Darstellungsweise ohne Zweifel als 1.2.3-Triphenylpyrrol⁵⁾ (VII) zu bezeichnen ist. Die Verbindung von v. Miller und Plöchl muß demnach als 1-*p*-Tolyl-2.3-diphenylpyrrol aufgefaßt werden.

Die Richtigkeit dieses Konstitutions-Beweises ist auch auf folgendem Wege geprüft worden: Ist die Auffassung von v. Miller und Plöchl bezüglich des Reaktions-Mechanismus richtig, so wäre meine Verbindung (Schmp. 178°) das 1.2.5-Triphenylpyrrol. Dieser Körper ist aber in derselben Weise wie das oben erwähnte *p*-Tolyl-Derivat schon früher dargestellt worden, nämlich durch Destillation von Phenylpyrrol-dibenzoesäure⁶⁾ oder Triphenylpyrrol-carbonsäure⁷⁾ mit Kalk und schmilzt bei 231° . Die beiden Stoffe sind also nicht identisch. Nun könnte man aber denken (eine Möglichkeit, die auch Kopf und Paal hervorheben), daß bei der Kalk-Destillation eine Isomerisation stattgefunden haben kann. Ich habe deshalb das 1.2.5-Triphenylpyrrol auf die denkbar einfachste Weise, nämlich aus Diphenacyl, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, und Anilin dargestellt. Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 231° und ist demnach mit der von Baumann, Kopf und Paal identisch. Die Konstitution des 1.2.3- und des 1.2.5-Triphenylpyrrols ist damit festgestellt.

Für die Reaktion zwischen α -Anilino-phenyl-essigsäurenitril und Zimtaldehyd sind vier Möglichkeiten denkbar: A) Der Imid-Wasserstoff des Nitrils reagiert mit dem Aldehyd-Sauerstoff; B) Der Wasserstoff in der $CH<$ -Gruppe des Nitrils reagiert mit der Doppelbindung des Aldehyds; C) Der Imid-Wasserstoff reagiert mit der Doppelbindung; D) Der CH -Wasserstoff des Nitrils reagiert mit der Aldehydgruppe. Der Fall D entspricht der von v. Miller und Plöchl gemachten Annahme. Da dieses Reaktions-Schema, wie auch Fall C, zu einem 1.2.5-Triphenylpyrrol führen muß, sind diese Möglichkeiten ausgeschlossen. Wir haben also nur zwischen A und B zu entscheiden.



4) A. 400, 146 [1913].

5) Almström nennt die Verbindung 1.4.5-Triphenylpyrrol, was auf dasselbe herauskommt.

6) Baumann, B. 20, 1491 [1887]. 7) Kopf, Paal, B. 21, 3062 [1888].

Wie Clarke und Lapworth⁸⁾ gezeigt haben, reagiert α -Anilino-phenyl-essigsäurenitril mit Carvon. Da das gebildete Produkt unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Anilin in Benzoyl-dihydro-carvon übergeführt werden kann, hat in diesem Falle sehr wahrscheinlich die Doppelbindung des Ketons reagiert. Wir müssen also annehmen, daß auch in unserem Falle die Doppelbindung des Zimtaldehyds sich mit dem Nitril kondensiert hat, also nach Schema B. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, daß man, wie Clarke und Lapworth gefunden haben, den Zimtaldehyd gegen Benzal-acetophenon austauschen kann. Die Reaktion scheint in diesem Falle, wie ich geprüft habe, sogar schneller und glatter zu verlaufen.

Meinem ersten Kondensationsprodukt aus α -Anilino-phenyl-essigsäurenitril und Zimtaldehyd (Schmp. 183⁰) kann aber die Konstitution IV kaum zugeschrieben werden, denn das Produkt ist z. B. in Aceton-Lösung gegen Permanganat sehr beständig, und die Aldehydgruppe läßt sich auch auf andere Weise nicht nachweisen. Das entsprechende Kondensationsprodukt mit Benzal-acetophenon, das analog IV eine Carbonylgruppe enthalten sollte, ist ebenfalls gegen Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin indifferent. Wir müssen deshalb annehmen, daß die Kondensation sogleich weiter gegangen ist zu der Verbindung V. Diese kann leicht 1 Mol. Cyanwasserstoff abspalten; ich drücke deshalb die Konstitution der Verbindung C₂₂H₁₉ON (Schmp. 160⁰) durch Formel VI aus. Durch Abgabe von 1 Mol. Wasser entsteht dann schließlich das 1.2.3-Triphenyl-pyrrol (VII) von Schmp. 178⁰.

Diese Pyrrol-Synthese läßt sich wahrscheinlich leicht nach mehreren Richtungen ausdehnen. Ich führe hier nur als Beispiel eine solche Analogie-Reaktion an. β -Naphthylamino-phenyl-essigsäurenitril kondensiert sich mit Zimtaldehyd zu einer mit V analogen Verbindung, die unter HCN- und H₂O-Abgabe in 1- β -Naphthyl-2.3-diphenyl-pyrrol übergeht.

Die von Clarke und Lapworth (loc. cit., S. 704) aus Benzal-acetophenon und α -Anilino-phenyl-essigsäurenitril erhaltene, als γ -Cyan- α -benzoyl- γ -anilino- β , γ -diphenyl-propan bezeichnete Verbindung ist also eo ipso wahrscheinlicher in Analogie mit V als 1.2.3.5-Tetraphenyl-2-cyan-5-oxy-tetrahydro-pyrrol aufzufassen. Bei ihrer Darstellung kann man übrigens statt des Alkalis Piperidin als Kondensationsmittel verwenden.

Beschreibung der Versuche.

Das als Ausgangsmaterial verwendete α -Anilino-phenyl-essigsäurenitril wurde am besten folgendermaßen dargestellt: Zu einer Lösung von 42 ccm Anilin und 36.5 ccm Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig wurde unter Schütteln und Wasser-Kühlung eine konz. Lösung von 30 g Cyankalium zugesetzt. Das ausgeschiedene gelbliche Öl erstarrte bald zu einer Krystallmasse, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser genügend rein war.

1.2.3-Triphenyl-2-cyan-5-oxy-tetrahydro-pyrrol (V): 10 g Nitril und 7 g Zimtaldehyd wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 5 ccm 2-n. methylalkohol. Kalilauge versetzt. Die Reaktion tritt sofort unter Erwärmung ein. Nach einigen Tagen hatte sich eine Menge fast rechtwinkliger Prismen abgeschieden, die mit Alkohol gut gewaschen

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 91, 694 [1907].

wurden. Die Substanz wurde wiederholt in Pyridin gelöst und mit Äther fraktioniert ausgefällt; sie schied sich dann in langen, weißen, seideglänzenden Nadeln ab, die bei etwa 183° unter heftiger Gasentwicklung schmolzen. Die Verbindung ist unbeständig und deshalb schwierig ohne Zersetzung zu reinigen. Die beim Schmelzen entweichenden Gase bestehen aus Wasserdampf und Cyanwasserstoff, der mit Hilfe von Eisensalzen oder durch Auffangen in Silbernitrat-Lösung nachgewiesen wurde.

4.020 mg Sbst.: 12.00 mg CO₂, 2.330 mg H₂O.

C₂₃H₂₀ON₃. Ber. C 81.2, H 5.9. Gef. C 81.4, H 6.5.

1.2.3-Triphenyl-5-oxy-dihydro-pyrrol (VI): Für die Darstellung kann man eine alkohol. Lösung von VI einige Zeit kochen; bequemer erhält man die Verbindung jedoch direkt durch 1/2—1 stdg. Kochen von 10 g Nitril und 7 g Zimtaldehyd in 50 ccm Alkohol mit 2 ccm 2-n. alkohol. Kali. Man säuert dann mit Eisessig an und läßt krystallisieren. Ausbeute fast quantitativ. Gelblich-weiße, wollige Krystallnadeln, die aus Alkohol mehrmals umgelöst werden müssen. Schmp. 160° ohne Gasentwicklung. Bei fortgesetztem Erhitzen fängt die Schmelze bei etwa 172° an, sich unter Gasentwicklung zu zersetzen (Bildung von Triphenyl-pyrrol).

3.830 mg Sbst.: 11.820 mg CO₂, 2.100 mg H₂O.

C₂₂H₁₉ON. Ber. C 84.4, H 6.1. Gef. C 84.2, H 6.1.

1.2.3-Triphenyl-pyrrol (VII): Die Verbindungen V oder VI wurden in einem kleinen Fraktionierkolben über freier Flamme erhitzt. Sobald die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde der Rückstand, am besten im Wasserstoffstrom, schnell überdestilliert. Im Kolben bleibt dabei fast nichts zurück. Das Destillat, das sofort zu einer gelblich-weißen Krystallmasse erstarrte, wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Zur Darstellung genügt es natürlich auch, V oder VI ohne nachfolgende Destillation zu erhitzen. Die Verbindung ist ziemlich löslich in heißem Eisessig, schwerlöslich in Alkohol; sie krystallisiert in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 178°.

3.960 mg Sbst.: 13.065 mg CO₂, 2.075 mg H₂O.

C₂₂H₁₇N. Ber. C 89.5, H 5.8. Gef. C 90.0, H 5.9.

1-β-Naphthyl-2.3-diphenyl-2-cyan-5-oxy-tetrahydro-pyrrol: 10 g β-Naphthylamino-phenyl-essigsäurenitril und 6 ccm Zimtaldehyd wurden in siedendem Alkohol gelöst und die noch nicht ganz abgekühlte Lösung mit 5 ccm 2-n. alkohol. Kalilauge vermischt. Nach einigen Tagen hatte sich in reichlicher Menge eine Krystallmasse abgeschieden, die, obgleich dies große Verluste verursachte, mehrmals aus siedendem Aceton umgelöst wurde. Gelblich-weiße Krystallnadeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind; sie schmelzen unter heftiger Gasentwicklung bei 191—195°.

4.110 mg Sbst.: 0.250 ccm N (18°, 714 mm).

C₂₇H₂₂ON₂. Ber. N 7.2. Gef. N 6.7.

1-β-Naphthyl-2.3-diphenyl-pyrrol: Die soeben beschriebene Verbindung wurde im Ölbade bei 200—220° geschmolzen, bis die Gasentwicklung nachgelassen hatte; dann wurde der Rückstand abwechselnd aus Eisessig, Alkohol und Essigester umkrystallisiert. Dünne, weiße Nadelchen vom Schmp. 184°. Leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Eisessig und Alkohol.

4.485 mg Sbst.: 14.745 mg CO₂, 2.170 mg H₂O. — 4.150 mg Sbst.: 13.860 mg CO₂, 2.220 mg H₂O.

C₂₈H₁₉N. Ber. C 90.5, H 5.5. Gef. C 89.7, 91.1, H 5.4, 6.0.

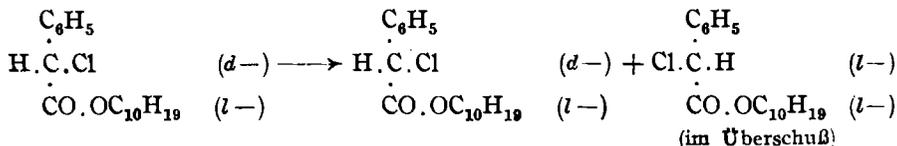
1.2.5-Triphenyl-pyrrol: Diphenacyl (das am besten nach Bodforss⁹⁾ dargestellt wird) reagiert weder mit siedendem Anilin, noch mit Anilin in Alkohol- oder Eisessig-Lösung. Setzt man aber zu einer Lösung von Diphenacyl in heißem Anilin (Temp. 150–155°) ein wenig Anilin-Chlorhydrat als Katalysator hinzu, so tritt sofort eine heftige Reaktion unter Wegdampfen von Wasser ein, und die Mischung erstarrt in wenigen Sekunden zu einer halbfesten Masse, die aus Eisessig umkrystallisiert wird. Ausbeute quantitativ. Schmp. 231°.

167. Isobel Agnes Smith: Über die asymmetrische katalytische Racemisation von Amygdalin.

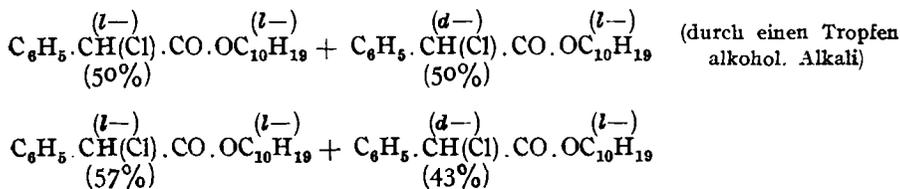
[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews University.]
(Eingegangen am 29. Januar 1931.)

Die Untersuchung der durch Spuren alkohol. Alkalis bewirkten asymmetrischen katalytischen Racemisation wurde vor mehreren Jahren begonnen¹⁾. An zwei Beispiele sei erinnert: 1. Wenn zu einer äthylalkohol. Lösung von *d*-Phenyl-chlor-essigsäure-*l*-menthylester mit der Drehung $\alpha_D = +0.16^\circ$ ($l = 2$, $c = 1.444$) ein einziger Tropfen (0.02 ccm) alkohol. Kalis (0.4487-n.) zugesetzt wurde, so erfolgte schnell ein Drehungswechsel nach links hinüber; die Drehung betrug nach 2 Min. -0.25° und nahm allmählich zu, bis nach 96 Min. ein Maximalwert von $\alpha_D = -2.50^\circ$ erreicht war. Während dieses bemerkenswerte Ergebnis nicht einer „Umesterung“ zugeschrieben werden kann, auch kein Beispiel von asymmetrischer Synthese im strengen Sinne des Ausdrucks ist, so zeigt es doch den asymmetrisch richtenden Einfluß einer optisch aktiven Gruppe bei der desmotropen Umwandlung.

Ferner war dadurch bewiesen, daß der Einfluß des Katalysators ein Überwiegen des Esters der *l*-Säure bewirkte; die folgende Umwandlung war somit definitiv festgestellt:



2. Der richtende Einfluß einer optisch aktiven *l*-Menthylgruppe kann dazu benutzt werden, um ein Gemisch gleicher Mengen von diastereoisomeren Estern quantitativ in ein Gemisch aus ungleichen Mengen derselben Ester zu verwandeln, wie folgendes Schema veranschaulicht:



⁹⁾ B. 51, 199 [1918].

¹⁾ McKenzie u. Smith, Journ. chem. Soc. London 123, 1962 [1923], 125, 1582 [1924]; B. 58, 894 [1925].