

86. T. N. Godnew: Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Magnesyl-pyrrol und Phthalsäure-diäthylester.

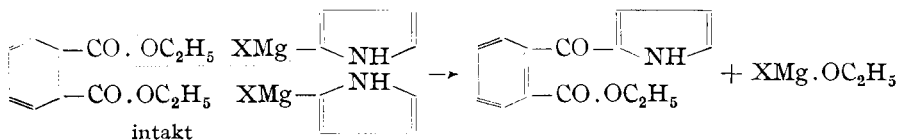
[Aus d. Laborat. für Physiologie u. Biochemie an d. Landwirtschaftl. Instit. zu Gorki, Weißrußland.]

(Eingegangen am 12. Januar 1935.)

Die Einwirkung von Magnesylpyrrol auf Ester, Säure-anhydride und Säure-chloride führt oft, wie die Untersuchungen von B. Oddo¹⁾, W. Tschelinzew²⁾ und meine eigenen³⁾ gezeigt haben, zu den gleichen Reaktionsprodukten, am häufigsten sind es Pyrrol-ketone. Jedoch reagieren Äthoxygruppen in einigen Fällen anders als das Chlor- oder Sauerstoff-Atom; dies war nach Oddo⁴⁾ der Fall bei den Ester-Chloriden zweibasischer Säuren, sowie nach Tschelinzew beim Chlor-kohlensäure-ester und Phosgen⁵⁾, ferner bei dem von mir untersuchten Oxalester und den Estern anderer zweibasischer Säuren.

B. Oddo und Mingoia⁶⁾ haben bei der Einwirkung von Magnesylpyrrol auf Phthalsäure-anhydrid eine Reihe sehr interessanter Produkte beobachtet, wobei in der Hauptsache Pyrrolen-phthalid entstand. Es war nun interessant, die Reaktion zwischen Magnesyl-pyrrol und Phthalsäure-diäthylester zu verfolgen, da in jedem Fall, gleichgültig ob die Reaktion bis zum Keton oder bis zu tertiären Alkoholen fortschritt, ein anders gebautes Produkt, als die Verbindungen von Oddo und Mingoia, zu erwarten war.

In Wirklichkeit entstand indes in reicher Ausbeute Pyrrolen-phthalid. Die Bildung dieser Substanz glaube ich folgendermaßen erklären zu können: Wahrscheinlich verläuft hier die Reaktion wie bei Oddo im Fall der Ester-Chloride nur an einer Carboxylgruppe, während die andere intakt bleibt⁷⁾:



Die so erhaltene Substanz isomerisiert sich, analog wie es Tschelinzew am Dipyrrol-keton und an anderen Pyrrol-ketonen beobachtet hatte, zu seiner Enol-Form. Hierauf erfolgt aus der Carbäthoxygruppe und dem Wasserstoff des Enol-Hydroxyls Alkohol-Abspaltung:



¹⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma), Memorie **320**, XIV Heft 11 [1923].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1399 [1914], **47**, 161, 170 [1915].

³⁾ B. **58**, 2703 [1925], **59**, 2897 [1926]; Journ. prakt. Chem. [2] **121**, 370 [1929].

⁴⁾ loc. cit., S. 111.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ C. **1925**, II 1429.

⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ loc. cit.

Beschreibung der Versuche.

Zu dem auf üblichem Wege aus 2.4 g Magnesium, 11 g Äthylbromid und 6.7 g Pyrrol hergestellten Pyrrol-magnesiumbromid wurde die Lösung von 10 g Phthalsäure-ester in 20 g absol. Äther tropfenweise hinzugefügt. Beim Zusatz der ersten Tropfen wurde die Bildung eines graugrünen Niederschlags und gleichzeitig Erwärmung der Reaktionsmasse beobachtet. Beim Zusatz weiterer Mengen Diäthylphthalat vergrößerte sich die Menge des Niederschlags zusehends. Nach Zusatz des gesamten Ester-Vorrats wurde das Gemisch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und zur Beendigung der Reaktion über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde die Reaktionsmasse, die eine harzige Beschaffenheit und rotbraune Farbe angenommen hatte, mit Eiswasser und Ammoniumchlorid zersetzt. Dann wurde mehrmals mit Äther extrahiert, der hierbei eine intensive rotbraune Farbe annahm. Der Äther wurde unter vermindertem Druck abgedampft, wobei auf dem Boden der Schale von harzigen Beimengungen verunreinigte Krystalle bemerkt werden konnten. Die Krystalle wurden in Äthylalkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht, dann heiß filtriert. Beim Stehen ließ das Filtrat goldgelbe, seidenartige, lange, nadelige Krystalle ausfallen, die mit dem von Oddo beschriebenen Pyrrolen-phthalid größte Ähnlichkeit hatten. Nach wiederholter Krystallisation besaß die vakuum-trockne Substanz den Schmp. 239—240°. Eine Mischprobe mit dem nach Oddo aus Magnesium-pyrrol und Phthalsäure-anhydrid dargestellten Produkt zeigte keine Depression.

0.1284 g Sbst.: 0.3425 g CO₂, 0.0412 g H₂O.

C₁₂H₇O₂N. Ber. C 73.10, H 3.55.

Gef. „ 72.71, „ 3.58.

2.696 mg Sbst. in 37.81 mg Campher: Δ = 16°. — 4.96 mg Sbst. in 36.495 mg Campher: Δ = 31°.

C₁₂H₇O₂N. Ber. Mol.-Gew. 197. Gef. Mol.-Gew. 178, 175.

87. R. Tschesche: Über pflanzliche Herzgifte, VI. Mittel.: Über die Genine der Herzgifte einer Art von *Strophanthus hispidus*.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]

(Eingegangen am 24. Januar 1935.)

Eine Pflanzenfamilie, die besonders reich ist an Herzgifte führenden Vertretern, ist die Familie der Apocynaceen. Zu ihr gehören die vielen *Strophanthus*-Arten, die in den Früchten und oft auch in der Rinde herz-wirksame Glykoside enthalten. Von Fraser¹⁾, von Feist²⁾, von Heffter und Sachs³⁾, vor allem aber von Jacobs und Mitarbeitern⁴⁾ ist eine ganze Anzahl von *Strophanthus*-Samen auf die in ihnen vorkommenden Herzgifte untersucht worden. Danach enthalten *Strophanthus kombé*, *Strophanthus hispidus* und *Strophanthus emini* Glykoside, die als Genin-Anteil *Strophanthidin*, C₂₃H₃₂O₆, enthalten. In der letztgenannten

1) T. R. Fraser u. L. Dobbin, *Transact. Roy. Soc. Edinburgh* **37**, I [1891—93].

2) F. Feist, *B.* **31**, 534 [1898], **33**, 2063, 2069 [1900].

3) A. Heffter u. F. Sachs, *Biochem. Ztschr.* **40**, 83 [1912].

4) W. A. Jacobs u. M. Heidelberger, *Journ. biol. Chem.* **54**, 253 [1922]; W. A. Jacobs u. A. Hoffmann, *Journ. biol. Chem.* **67**, 609 [1926], **79**, 531 [1928].