

ALFRED TREIBS und FRANZ REITSAM

ÜBER DIE AUTOXYDATION UND SPALTUNG MEHRKERNIGER PYRROLDERIVATE — TRIPYRRYLÄTHYLENE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 6. Februar 1957)

In *ms*-Stellung substituierte Dipyrrylmethane spalten bei der durch Säuren geförderten Autoxydation die *ms*-Substituenten ab und bilden Dipyrrylmethene. Tetrapyrryläthane werden durch Oxydationsmittel zu Dipyrrylmethenen, durch Säuren zu Tripyrryläthylenen und Pyrrolen gespalten.

Die Abspaltung von Pyrrolen aus Tripyrrylmethanen sowie bestimmten Dipyrrylphenylmethanderivaten zu Farbstoffen mit Pyrrolengruppen und ihre Wiederanlagerung konnten als spezielle Fälle von Pyrrol-Austausch-Reaktionen erkannt werden^{1,2)}.

Diese Feststellungen waren Anlaß, die Reaktionen weiterer mehrkerniger Pyrrol-derivate eingehend zu untersuchen, insbesondere der Dipyrrylmethane und Tetrapyrryläthane, die aus Carbonyl- bzw. Dicarbonylverbindungen leicht zugänglich sind.

Zunächst wurden einige Isonitrosoketone mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol umgesetzt. Mit 1,3-Diisonitroso-cyclohexanon-(2)³⁾ war bereits von E. HERRMANN⁴⁾ das Dipyrrylmethan I erhalten worden, dessen Konstitution gesichert werden konnte. Isonitroso-methyläthylketon gibt II und Isonitroso-acetylaceton ein zweifaches Dipyrrylmethan III. Die Abspaltung je eines Pyrrolkernes aus diesen Verbindungen zu Pyrrolenderivaten gelang nicht. Mit α - und β -Benzilmonoxim konnten keine Dipyrrylmethane gefaßt werden.

Während Glyoxal mit negativ substituierten Pyrrolen Tetrapyrryläthane bildet, reagiert Diacetyl nur mit einer Carbonylgruppe zum *ms*-Methyl-*ms*-acetyl-dipyrrylmethanderivat IV, beim Benzil bleibt sogar die erste Reaktionsstufe, das Carbinol V, erhalten. Wasserabspaltung aus V gelingt nicht, die Verbindung gibt die Ehrlich-Reaktion bereits in der Kälte, zerfällt also sehr leicht; sie kann sich nicht zum entsprechenden Pyrrolenderivat stabilisieren. Vermutlich ist die Umsetzung mit einem zweiten Mol. Pyrrol aus sterischen Gründen behindert.

Alle bisher beschriebenen Reaktionen gelingen nur glatt bei Ausschluß von Luft unter Verwendung von Mineralsäure als Katalysator. Bei Luftzutritt dagegen entsteht mit Isonitroso-methyläthylketon, Diacetyl, α - und β -Benzilmonoxim und Benzil das in *ms*-Stellung nicht substituierte Dipyrrylmethen VI, was nicht ohne weiteres verständlich ist, da stabile Substituenten eliminiert werden. Die Verbindungen II, IV, V sowie die Oxime von V, die mit den Benzilmonoximen gebildet werden dürften, sind danach durch die Pyrrol-Substituenten so labilisiert, daß sie durch

1) A. TREIBS und E. HERRMANN, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 168 [1955].

2) A. TREIBS, E. HERRMANN, E. MEISSNER und A. KUHN, Liebigs Ann. Chem. **602**, 153 [1957].

3) A. TREIBS und A. KUHN, Chem. Ber., im Druck.

4) Dissertat. Techn. Hochschule München, 1954.

Bromoxydation in VI über, nicht in das erwartete *ms*-Methyl-pyrromethen. Die Oxydation des negativ substituierten Dipyrrylmethans VIII erfolgt nach Beobachtungen von Herrn G. FRITZ⁷ in saurer Lösung bereits mit Luftsauerstoff. Unter Stickstoff werden die Dipyrrylmethane jedoch in siedendem Alkohol auch in Gegenwart von viel starker Säure nicht verändert. Die leichte Autoxydierbarkeit der Dipyrrylmethane von Alkylpyrrolen ist altbekannt, die Isolierung gelingt nur unter Sauerstoffausschuß⁶⁾.

Auch die Tetrapyrryläthane zerfallen bei Oxydation mit Eisen(III)-chlorid leicht in 2 Moll. Dipyrrylmethen, wie bereits H. FISCHER und Mitarbb.^{7,8)} festgestellt hatten. Aus Alkylpyrrolen und Glyoxal wurden sogar nur die betreffenden Dipyrrylmethene erhalten, was durch primären Zerfall des Glyoxals unter Ameisensäurebildung gedeutet wurde^{9,10)}.

Alle diese Reaktionen finden ihre Erklärung durch ein allgemeines Prinzip der Pyrrolchemie, das in seiner Allgemeinheit hier zum ersten Mal ausgesprochen wird.

Pyrrole sind autoxydabel, und zwar geht die Empfindlichkeit der Basizität¹¹⁾ parallel. Man muß daher annehmen, daß der Sauerstoffangriff an der polaren Pyrrolen-Grenzform des Kernes erfolgt, deren Ausbildung der Basizität konform geht. Auch die katalytische Wirkung von Säuren ist so verständlich. In der Regel werden Autoxydationen dagegen durch Alkalien gefördert.



Substituenten am Pyrrolkern werden durch diesen vor allem oxydationsempfindlich gemacht, wenn das am Pyrrolkern sitzende C-Atom einen weiteren Pyrrolkern trägt, wodurch Methinfarbstoff-Bildung möglich wird.

Über den Mechanismus dieser Oxydationsreaktion können einige Aussagen gemacht werden. Formal bedeutet die Bildung von Dipyrrylmethen ohne *ms*-Substituenten das Herauslösen einer Carbonylgruppe aus dem Ausgangsketon oder Aldehyd in Form von Ameisensäure. Auch *ms*-Phenyl-bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-methan (IX) spaltet den Phenylkern ab. Bei der Behandlung mit Luftsauerstoff war die Bildung des Dipyrrylmethens einwandfrei zu beobachten, doch konnte es infolge starker Verharzung nicht rein isoliert werden. Bei der Oxydation mit Brom konnte das Dipyrrylmethen VI gefaßt werden, für das Auftreten von Benzol oder Brombenzol bzw. Phenol bei der Autoxydation ergaben sich jedoch keine Hinweise. Dagegen konnte eine kleine Menge Benzaldehyd isoliert werden. Die Rückspaltung eines Dipyrrylmethans zum Ausgangsaldehyd ist damit zum erstenmal verwirklicht worden; auf dem Wege der Hydrolyse gelingt diese Reaktion nicht. Der Benzaldehyd verdankt seine Entstehung zweifellos einer Nebenreaktion, da er ja das zentrale C-Atom enthält.

Damit ist bewiesen, daß der Angriff des Broms nicht am zentralen Kohlenstoffatom erfolgt, da in diesem Falle Benzoesäure hätte gebildet werden müssen. Auch bei

6) A. TREIBS und H. SCHERER, Liebigs Ann. Chem. 577, 139 [1952].

7) H. FISCHER und M. SCHUBERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2379 [1923].

8) H. FISCHER und H. BELLER, Liebigs Ann. Chem. 444, 238 [1925].

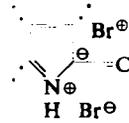
9) H. FISCHER und K. EISMAYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2026 [1914].

10) H. FISCHER und H. BAUMGARTNER, Liebigs Ann. Chem. 493, 1 [1932].

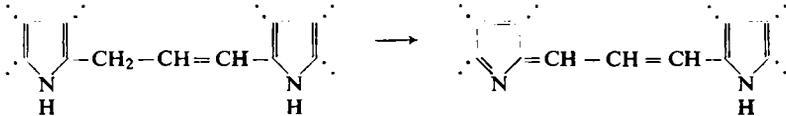
11) A. TREIBS und H. G. KOLM, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

der Entstehung des Hauptproduktes, des in *ms*-Stellung nicht substituierten Dipyrrolmethens kann Brom nicht an dieser Stelle einwirken, da andernfalls das oxydationsstabile *ms*-Phenyl-pyrromethan sich hätte bilden müssen.

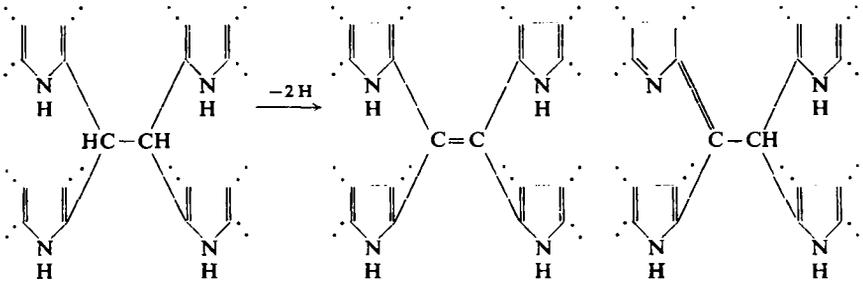
Brom wird wahrscheinlich folgendermaßen addiert:



Ein klares Beispiel ist auch die Autoxydation der Leukotrimethinfarbstoffe¹²⁾:



Die erwähnte Oxydation von Tetrapyrroläthänen zu 2 Moll. Dipyrrolmethen fügt sich ganz in den Rahmen dieser Oxydationsprozesse ein. Bei der von H. FISCHER und H. BELLER⁸⁾ angegebenen Dehydrierung eines Tetrapyrroläthans mit Aluminiumchlorid und der durch H. FISCHER und J. KLARER¹³⁾ durch Eisenchlorid erzielten Dehydrierung zum Tetrapyrroläthylen



mußte es sich jedoch um ganz andersartige Reaktionen handeln. Auch wenn man für letzteres eine tautomere Dipyrrolmethen-dipyrrolmethan-Struktur annähme, bestünde keine volle Analogie, denn dann müßte die Verbindung zerfallen.

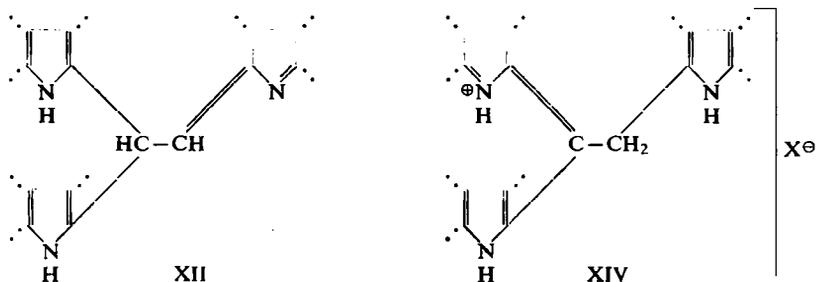
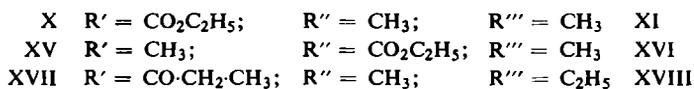
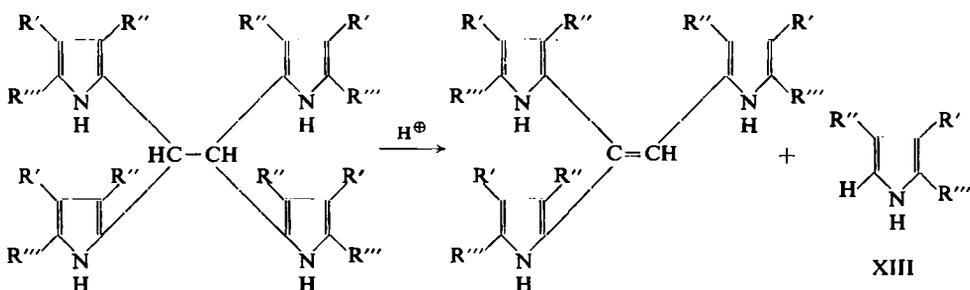
Wir untersuchten das Tetrakis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-äthan (X) in der Absicht, durch Behandlung mit Säure einen Pyrrolkern abzuspalten, in Analogie zur Abspaltung eines Pyrrolkerns aus Tripyrrylmethan zu Dipyrrolmethen²⁾, und erwarteten die Bildung eines Tripyrryläthylens XI über eine Pyrrolen-Zwischenstufe XII.

Der Versuch bestätigte die Voraussage, das farblose Tris-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-äthylen (XI) und das Pyrrol XIII wurden gefaßt. XI besaß auch die erwartete Fähigkeit der Salzbildung durch Umlagerung nach XIV, mit konz. Säure färbte sich seine Lösung rot, um beim Verdünnen wieder abzublassen. Charakteristisch ist auch eine blutrote Färbung mit Eisenchlorid; weiterhin gelangen Substitutionsreaktionen, über die später eingehend berichtet werden soll. XI kristallisiert mit Lösungsmitteln und erweist sich als sehr reaktionsfähig; jedoch konnte die Hy-

¹²⁾ A. TREIBS und E. HERRMANN, Liebigs Ann. Chem. **592**, 1 [1955]; **589**, 207 [1954].

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. **447**, 52 [1926].

drierung mit Pd auf Aktivkohle nicht erreicht werden. Bei längerem Kochen mit Säure färbt es sich grün, eine Farbreaktion, die auch bei einfachen Dipyrromethanen zu beobachten ist. H. FISCHER und M. SCHUBERT¹⁴⁾, die das Tetrapyrrolylathan X zuerst erhalten hatten, stellten beim Kochen der sehr schwer löslichen Verbindung mit konz. Salzsäure keine Veränderung fest, da sie kein Lösungsmittel anwendeten. In alkoholischer Suspension wird es jedoch zum Dipyrromethen VI abgebaut, nur unter Luftabschluß entsteht XI in guter Ausbeute.



Auch das isomere Tetrapyrrolylathan XV⁸⁾ konnte in gleicher Weise zum Pyrrol und Tris-[2.3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-äthylen (XVI) gespalten werden, das jedoch zum Unterschied von XI gelb ist und daher wohl zum Teil aus der tautomeren Methenform analog XIV besteht. XVI kann auch im Gegensatz zu XI direkt aus dem Pyrrol und Glyoxal glatt erhalten werden und zeigt alle Reaktionen von XI, so daß die Konstitution gesichert ist. Es erwies sich als vollkommen identisch mit der nach Vorschrift mittels AlCl₃ erhaltenen Verbindung. Das Tetrapyrrolylathan XVII¹³⁾ ergab ebenso das gelbe Tris-[4-methyl-2-äthyl-3-propionyl-pyrrol-(5)]-äthylen (XVIII), welches gleichfalls übereinstimmende Eigenschaften mit XI besitzt. Unsere Verbindung stimmt, mit Ausnahme der nicht durchführbaren Reduktion, vollständig mit der von H. FISCHER und J. KLARER als Tetrapyrrolyl-äthylen angesprochenen Verbindung überein. Von den untersuchten Tetrapyrrolylathanen wird XVII

¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2379 [1923].

am leichtesten gespalten und konnte auch thermisch in Pyrrol und Äthylenderivat zerlegt werden. Dagegen gelang uns die Spaltung mit Eisenchlorid nicht einwandfrei.

Das Tetrapyrrolylathan XV erhielten wir mit höherem Schmp., XVII mit wesentlich tieferem als angegeben. Unsere Tripyrrolyläthylene XVI und XVIII stimmen jedoch in Schmp. und den Eigenschaften überein mit den Angaben für die angeblichen Tetrapyrrolyläthylene. XI, XVII und XVIII können Kristall-Lösungsmittel sehr fest binden. Für XVI wird ausdrücklich bemerkt, daß die Hydrierung nicht einwandfrei gelingt, während XVIII mit Natrium und Alkohol Ausgangsäthan ergeben haben soll. Tetrapyrrolyläthylene, die bei der Diskussion der Porphyrinformel eine wichtige Rolle spielten, können durch Elementaranalyse von Tripyrrolyläthylenen nicht unterschieden werden, die Molekulargewichtsbestimmung war zwar durchgeführt, dürfte aber infolge der mäßigen Löslichkeit der Verbindungen unsicher sein. Da sowohl Aluminiumchlorid wie auch Eisenchlorid sauer reagieren, ist der von uns bewiesene Spaltungsmechanismus gesichert. Die Tetrapyrrolyläthylene sind aus der Literatur zu streichen.

Der HANS-FISCHER-GESELLSCHAFT sind wir für ihre Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.1-Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrolyl-(5)]-2.6-diisonitroso-cyclohexan (I): Eine Lösung von 0.35 g (2 mMol) *2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* und 0.2 g (1.3 mMol) *1.3-Diisonitroso-cyclohexanon-(2)* in 5 ccm Äthanol wurde mit 0.05 ccm Bromwasserstoffsäure 10 Min. auf 60° erwärmt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich farblose Kristalle in wechselnder Ausbeute, meist weniger als 10% ab. Aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 251°, unter Verpuffen. Wegen des explosiven Zerfalls bereitete die Analyse Schwierigkeiten.

$C_{24}H_{32}O_6N_4$ (472.3) Ber. C 61.00 H 6.79 N 11.87
Gef. C 57.77, 59.17 H 6.94, 6.87 N 11.87, 11.17

2.2-Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrolyl-(5)]-3-isonitroso-butan (II): 100 mg *Isonitroso-methyläthylketon* (1 mMol) wurden mit 350 mg *2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol* (2 mMol) in 5 ccm Äthanol gelöst und mit 0.07 ccm konz. HBr versetzt; nach 10 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde mit wenig Wasser ein gelbbraunes Öl ausgefällt, das durch längeres Anreiben zum Erstarren gebracht werden konnte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther wurden farblose glänzende Kristalle vom Schmp. 202° erhalten, Ausb. 100 mg (93% d. Th.).

$C_{22}H_{31}O_5N_3$ (417.5) Ber. C 63.28 H 7.48 N 10.06 Gef. C 63.46 H 7.38 N 9.59

Die Substanz ist in organ. Lösungsmitteln gut löslich, unlöslich in NaOH und gibt die Ehrlich-Reaktion in der Wärme. Sie ist in konz. Salzsäure unter Veränderung mit brauner Farbe löslich, wobei scharfe Absorptionsbanden bei 565 $m\mu$ und 510 $m\mu$ auftreten. Die Isolierung des Farbstoffes gelang nicht.

2.2.4.4-Tetrakis-[2.4-dimethyl-pyrrolyl-(5)]-3-isonitroso-pentan (III): 0.130 g *Isonitroso-acetylaceton* (1 mMol) wurden mit 0.4 g *2.4-Dimethyl-pyrrol* (4 mMol) in 1 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt. Dann wurde 0.02 ccm HBr hinzugegeben und das Gemisch 10 Min. auf 60° erwärmt. Die Lösung färbte sich dabei violettstichig und wies Absorptionsbanden bei 600 $m\mu$ und 560 $m\mu$ auf. Beim Erkalten kristallisierte eine schwach gefärbte Substanz, die nach

Waschen mit wenig Äther durch Umlösen aus Methanol farblos erhalten wurde. Schmp. 235°, Ausb. 250–280 mg (51–56% d. Th.).

$C_{29}H_{39}ON_5$ (473.7) Ber. C 73.51 H 8.30 N 14.79 Gef. C 72.85 H 7.96 N 14.85

Die Verbindung gibt die Ehrlich-Reaktion in der Kälte, sie ist in organ. Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in NaOH, mit Säure tritt Blaufärbung auf.

Blauer Farbstoff aus III: 200 mg III wurden in 5 ccm Eisessig 20 Min. gekocht, wobei sich die Reaktionslösung tief blau färbte. Nach Zusatz von 1 ccm HBr und Wasser wurden feine Flöckchen eines schwarzblauen Farbstoffsalzes ausgeschieden. Nach Ätherextraktion wurde mit Methanol aus einer Hülse extrahiert und unter Zusatz von HBr und Wasser wieder ausgefällt. Mehrmalige Behandlung führte zu einem tiefblauen Farbstoff (λ_{\max} 560 m μ und 600 m μ), der leicht löslich in Alkohol und Eisessig war und bei 230° sinterte. Die orange-farbene Base konnte wegen Zersetzlichkeit nicht isoliert werden.

$C_{33}H_{44}O_5N_5Br$ (670.6) Ber. C 59.10 H 6.61 N 10.47 Br 11.92

Gef. C 59.72 H 6.45 N 9.83 Br 11.80

2.2-Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-3-oxo-butan (IV): 70 mg Diacetyl (1 mMol) und 350 mg 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol (2 mMol) wurden in 2 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt, 0.05 ccm HBr zugegeben und abgekühlt. Nach mehreren Tagen waren farblose derbe Kristallkrusten abgeschieden. Nach Waschen mit Äther-Alkohol erhielt man aus Chloroform schöne farblose Kristalle vom Schmp. 189°, Ausb. 150–160 mg (40% d. Th.). Ein Versuch im Mol.-Verhältnis 1:4 lieferte das gleiche Produkt in 21-proz. Ausbeute, bez. auf Diacetyl. Die Substanz ist in Chloroform, Pyridin und Eisessig löslich, schwer löslich in heißem Äthanol und gibt Ehrlich-Reaktion in der Hitze.

$C_{22}H_{30}O_5N_2$ (402.5) Ber. C 56.65 H 7.51 N 6.98 Gef. C 66.01 H 7.36 N 7.34

ms-[2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-benzoin (V): 210 mg Benzil (1 mMol), in 3 ccm heißem Äthanol gelöst, wurden mit 170 mg 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol zum Sieden erhitzt, mit 0.05 ccm HBr versetzt und stehengelassen. Nach mehreren Tagen wurden farblose Kristalle vom Schmp. 195° erhalten, die aus Chloroform umkristallisiert wurden. Schmp. 201°, Ausb. 200 mg (52% d. Th.).

$C_{23}H_{23}O_4N$ (377.5) Ber. C 73.18 H 6.14 N 3.71 Gef. C 73.00 H 5.89 N 3.92

Mit Pyrrolüberschuß wurde dieselbe Substanz erhalten, ohne daß sich die Ausbeute erhöhte. Mäßig löslich in Alkohol, löslich in Chloroform und Pyridin, in Eisessig unter Orange-färbung, Ehrlich-Reaktion in der Kälte.

Kondensation von Ketonen mit Pyrrolen unter oxydierenden Bedingungen: 1 g Isonitrosomethyläthylketon (0.01 Mol) wurde mit 3.5 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol (0.02 Mol) in 6 ccm Äthanol unter Zusatz von 1 ccm konz. HBr unter Durchleiten von Luft 2 Min. unter Rückfluß gekocht. Aus der sofort gelbbraun gewordenen Lösung fielen nach dem Erkalten rote Blättchen des Hydrobromids des Dipyrrolmethens VI aus, die nach Umkristallisieren aus Äthanol/Chloroform 1:1 bei 225° schmolzen und mit einem Vergleichspräparat keine Depression gaben; Ausb. 1.2 g (34% d. Th.). Die Base schmolz bei 185° und gab mit einer authent. Probe ebenfalls keine Schmelzpunktsdepression.

In gleicher Weise wurde aus Diacetyl, α - und β -Benzilmonoxim und Benzil das Dipyrrolmethen VI erhalten und als Hydrobromid und Base identifiziert.

Oxydation des ms-Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-methans (IX): Beim mehrstündigen Kochen des Dipyrrolmethans mit Bromwasserstoff in Alkohol unter reinem Stickstoff blieb die Lösung fast farblos und schied nach dem Abkühlen das unveränderte Ausgangsmaterial vom Schmp. 188° ab. Bei der Wiederholung des Versuches unter Luft-

durchleiten fand alsbald Braunfärbung statt, jedoch konnte kein definiertes Reaktionsprodukt gefaßt werden.

In eine Lösung von 2.2 g IX (0.02 Mol) in 30ccm siedendem reinem Methanol und 2 ccm konz. Bromwasserstoff wurde unter Durchleiten von reinem Stickstoff eine Lösung von 0.4 g Brom in Methanol (0.02 Mol) gegeben. Nach 2-stdg. Kochen war die Lösung orangebraun. Die in einer Kühlfalle abgefangenen Anteile wurden zusammen mit abdestilliertem Methanol und Wasserdampfdestillat des Reaktionsproduktes untersucht. Aus dem Ätherextrakt konnte eine kleine Menge Benzaldehyd isoliert werden, der sich bereits am Geruch zu erkennen gegeben hatte, Sdp. 170–175° (Mikrobestimmung), identifiziert durch die nach einigen Stdn. an der Luft entstandene Benzoesäure.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation konnte nach Chromatographieren über eine Aluminiumoxydsäule in Äther das *Dipyrrylmethen VI* isoliert und durch Misch-Schmp. identifiziert werden. Für die Anwesenheit des *ms*-Phenylmethens vom Schmp. 159° ergab sich kein Anhaltspunkt.

Auch aus dem isolierten *ms*-Methyl-acetyl-dipyrrylmethan IV wurde das *Dipyrrylmethen VI* durch Spaltung mit Bromwasserstoffsäure und Luft gewonnen.

Spaltung von Tetrakis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-äthan (X)

Oxydation zu VI: Unter Durchleiten von Luft wurden 2 g X, in 20 ccm Alkohol suspendiert, mit 1 ccm HBr 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Aus der dunkelbraunen Reaktionslösung konnten 1.4 g des *Dipyrrylmethens VI* als Hydrobromid isoliert werden. Die eingeeengten Mutterlaugen lieferten ein dunkles Harz.

Spaltung zu Tris-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl-(5)]-äthylene (XI): Eine Suspension von 10 g X in 100 ccm Äthanol und 12 ccm HBr wurde am Rückflußkühler unter absol. Stickstoff zum Sieden erhitzt, wobei X nach 35 Min. unter gelbgrüner Färbung in Lösung ging.

Der Alkohol war durch 10 Min. langes Kochen unter Durchleiten von reinstem Stickstoff und Abkühlung im lebhaften Stickstoffstrom von Sauerstoff befreit, der Bromwasserstoff durch Destillation über rotem Phosphor unter Stickstoff von Spuren Brom gereinigt. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. auf $\frac{2}{3}$ des Volumens eingeeengt und in Eis gestellt, worauf über Nacht 5.1 g gelbliches *Tripyrryläthylene XI* vom Schmp. 238° auskristallisierten. Nach Versetzen mit 10 ccm Wasser konnte noch 1 g der Substanz abgeschieden werden. Aus dem verdünnten Filtrat wurden 4.3 g eines braunen, harzigen Öls ausgeäthert, das nach Erstarren durch Digerieren mit 20 ccm Äther nochmals 1.2 g des Äthylens (vom Schmp. 220°) lieferte. Die Ätherlösung wurde auf 5 ccm eingeeengt und an einer 15 cm hohen Al₂O₃-Säule chromatographiert. Als erste Fraktion wurden 0.85 g *2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol*, charakterisiert durch Schmp. und Misch-Schmp. 73°, isoliert.

Durch 3-maliges Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther wurde aus 7.5 g rohem *Tripyrryläthylene XI* 5.3 g reine Substanz vom Schmp. 245° nach Trocknen i. Vak. bei 100° erhalten.

XI ist schwer farblos zu erhalten; es bildet derbe monokline Prismen, die Kristall-Lösungsmittel enthalten (aus Chloroform 1 Mol., aus Äthanol 2 Moll. Lösungsmittel, das es erst über 100° abgibt). Aus Methanol scheidet sich die Substanz durch Versetzen mit 5 Tln. Äther in farblosen, briefkuvertähnlichen, lösungsmittelfreien Kristallen vom Schmp. 245° ab. Leicht löslich in Chloroform, gut löslich in Äthanol und Eisessig, mäßig löslich in Äther. Ehrlich-Reaktion in der Wärme mit roter Farbe.

Die aus Chloroform erhaltenen Kristalle sind lichtempfindlich und färben sich an der Luft rot. Es handelt sich um die Photozersetzung des enthaltenen Chloroforms, wobei die entstehende Säure die Verfärbung hervorruft.

Kristall-lösungsmittelfreie Substanz aus Methanol-Äther.

$C_{29}H_{37}O_6N_3$ (523.6) Ber. C 66.52 H 7.12 N 8.03 Gef. C 66.67 H 7.07 N 8.04

Substanz mit Kristall-Äthanol.

$C_{29}H_{37}O_6N_3 \cdot 2 C_2H_6O$ (615.6) Ber. N 6.83 Gef. N 6.49

Gewichtsverlust bei Erhitzen über 100° i. Vak.: % Ber. 14.95 Gef. 16.12

$C_{29}H_{37}O_6N_3$ (523.6) Ber. C 66.52 H 7.12 O 18.34 N 8.03
Gef. C 66.37 H 7.04 O 18.49 N 8.18

Substanz mit Kristall-Chloroform.

$C_{29}H_{37}O_6N_3 \cdot CHCl_3$ (643.0) Ber. C 56.04 H 5.96 Gef. C 56.56 H 5.91

Gewichtsverlust bei Erhitzen über 100° i. Vak.: % Ber. 18.42 Gef. 16.15. Der Halogengehalt wurde nach Carius qualitativ festgestellt.

Reaktionen des Tripyrryläthylens XI

Salzbildung: 0.1 g Tripyrryläthylen wurden in 3 ccm Äthanol gelöst und 0.5 ccm 70-proz. $HClO_4$ hinzugegeben, wobei sich die hellgelbe Lösung sofort tiefrot färbte; λ_{max} 495 m μ . Ein Salz konnte nicht isoliert werden. Durch Versetzen der Lösung mit NH_3 schlug der Farbton nach Gelb um, unverändertes Ausgangsmaterial (charakterisiert durch Misch-Schmp.) ließ sich wiedergewinnen.

Beim $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von 0.1 g XI in 3 ccm Alkohol mit 1.5 ccm HBr wurde die anfänglich rote Lösung über eine schmutzigfarbene Zwischenstufe schön grün. λ_{max} 625 m μ in Alkohol, auf Laugenzusatz orange, λ_{max} 585 m μ ; ein definierter Farbstoff konnte nicht erhalten werden.

Farbreaktionen: Mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol blutrote Färbung. Allgemein bewirken alle Oxydationsmittel, H_2O_2 , HNO_3 , ammoniakalische Cu^{II} -Lösung, Cu^{II} -Acetat, Rot- bis Violett färbung.

Tetrakis-[2.3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-äthan (XV): 2.3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol wurde nach H. FISCHER und W. KUTSCHER¹⁵⁾ durch Kondensation von 2-Amino-butanon-(3)-hydrochlorid mit Natriumoxalessigester und Decarboxylierung dargestellt, wobei das 2-Amino-butanon-(3)-hydrochlorid durch Spaltung des nach A. TREIBS und W. SUTTER¹⁶⁾ leicht zugänglichen 2-Acetylamino-butanons-(3) mit konz. Salzsäure erhalten wurde und ohne Isolierung Verwendung fand.

0.7 g 2.3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol und 60 mg Glyoxal wurden in 2 ccm Äthanol durch Aufkochen mit 0.2 ccm HBr kondensiert. Ausb. 0.5 g (72% d. Th.). Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war 242° , konnte aber durch 2-maliges Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther auf 251° gesteigert werden (Lit.: 238.5°). Rein weiße Nadelchen, fast unlöslich in Alkohol, etwas löslich in Äther.

Spaltung zum Tris-[2.3-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(5)]-äthylen (XVI): Eine Suspension von 2 g XV in 50 ccm Äthanol wurde mit 5 ccm konz. HBr 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei Rotfärbung auftrat. Nach Abfiltrieren von ungelöstem Tetrapyrroläthan (1.4 g) wurde die Lösung mit konz. Ammoniak neutralisiert und auf die Hälfte eingeeengt, worauf 0.5 g eines gelben Produktes (XVI) ausfielen, das nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol zu gelben Nadeln vom Schmp. 230° (Lit.: 229°) kristallisierte. Ausb. 55% d. Th., ber. auf umgesetztes Tetrapyrroläthan. Der Misch-Schmp. mit dem nach H. FISCHER und H. BELLER⁸⁾ erhal-

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 481, 199 [1930].

¹⁶⁾ Chem. Ber. 84, 96 [1951].

tenen Produkt ergab keine Depression. Der Ätherextrakt der Mutterlauge wurde an einer Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Aus dem Rückstand der ersten Fraktion konnten i. Vak. bei 60° farblose Kristalle vom Schmp. 111° sublimiert werden, die mit 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol keine Depression zeigten. Längeres Kochen verbesserte die Ausbeute an Tripyrryläthylen nicht, da dieses sich dabei langsam zersetzt.

Direkte Darstellung des Tripyrryläthylens XVI: 0.17 g 2,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol (1 mMol) und 0.06 g Glyoxal (1 mMol) in 5 ccm Äthanol wurden nach Zusatz von 0.5 ccm konz. HBr 5 Min. gekocht. Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung fielen gelbe Nadeln vom Schmp. 230° aus; keine Depression mit dem bei der Spaltung des Tetrapyrroläthans erhaltenen Produkt.

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{N}_3$ (523.6) Ber. C 66.52 H 7.12 Gef. C 66.24 H 6.99
H. FISCHER und H. BELLER⁸⁾: Gef. C 66.12 H 7.08

Tetrakis-[4-methyl-2-äthyl-3-propionyl-pyrrol-(5)]-äthan (XVII): 0.5 g 4-Methyl-2-äthyl-3-propionyl-pyrrol wurden mit 0.5 ccm 30-proz. Glyoxal (oder mit Glyoxal-tetramethylacetal) in 3 ccm Äthanol und 0.1 ccm konz. Salzsäure kurz aufgekocht. Nach Umkristallisieren des gelblichen Rohproduktes aus Äthanol wurden farblose Kristalle vom Schmp. $140\text{--}150^\circ$ (unter Schäumen) erhalten, die nach 10-stdg. Trocknen i. Vak. bei 100° (Gewichtsverlust 8.8%, für 1 Mol. Alkohol ber. 6.3%) bei 221° scharf schmolzen (Lit.¹³⁾: 249°).

$\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{N}_4$ (682.9) Ber. C 73.86 H 8.56 Gef. C 73.41 H 8.51
H. FISCHER und J. KLARER¹³⁾: Gef. C 73.82 H 8.57

Tris-[4-methyl-2-äthyl-3-propionyl-pyrrol-(5)]-äthylen (XVIII): 1 g XVII wurde in 5 ccm Äthanol unter Zusatz von 0.5 ccm konz. Salzsäure gelöst und 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisieren mit konz. Ammoniak fielen gelbliche Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 170° unter Schäumen schmolzen. Nach Trocknen bei 120° i. Vak. (Gewichtsverlust ber. auf 2 Moll. Alkohol 15.1%, gef. 15.9%) war der Schmp. 209° (Lit.¹³⁾: 209°), Misch-Schmp. mit dem Tetrapyrroläthan (221°) 196° . Ausb. 0.6 g (79% d. Th.).

Tetrapyrroläthylen $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{N}_4$ (680.9) Ber. C 74.12 H 7.86 N 7.86
 $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{N}_3$ (517.7) Ber. C 74.24 H 8.36 N 8.11
Gef. C 74.00 H 8.29

H. FISCHER und J. KLARER¹³⁾: Gef. C 74.07 H 7.81 N 8.00

Ein Reduktionsversuch mit Natrium und Alkohol blieb erfolglos. Die Mutterlauge vom Tripyrryläthylen gab die Ehrlich-Reaktion in der Kälte, enthielt also abgespaltenes Ausgangspyrrol.

Bei längerem Erhitzen des Tetrapyrroläthans i. Vak. auf $130\text{--}140^\circ$ sublimierte 4-Methyl-2-äthyl-3-propionyl-pyrrol ab; Schmp. und Misch-Schmp. 98° , im Rückstand konnte Tripyrryläthylen nachgewiesen werden.