

Waldemar Kutscher und Georg Kaluza

## Notiz zur Frage der thermischen Umlagerung *N*-substituierter Pyrrole

Aus dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 7. Mai 1966)

Ältere<sup>1)</sup> und selbst neuere Lehrbücher<sup>2)</sup> vertreten die Meinung, daß sich *N*-substituierte Pyrrole thermisch leicht in *C*-substituierte Pyrrole umlagern lassen. Sie ist auf ältere Literaturangaben<sup>3)</sup> zurückzuführen. Auch die Bildung von 2-Alkyl- und 2-Acyl-pyrrolen bei der Reaktion von Pyrrolkalium mit Alkyl- bzw. Acylhalogeniden<sup>4)</sup> wird auf eine solche Umlagerung primär gebildeter *N*-Alkyl- bzw. *N*-Acyl-pyrrole zurückgeführt. Wir fanden, daß zwar 1-Acetyl-pyrrol bei 200° in 3 Std. zu etwa 5%, in 5 Std. zu 18% in 2-Acetyl-pyrrol umgelagert wird, daß dagegen z. B. 1-Methyl-pyrrol bis gegen 300° stabil ist. Ebenso blieb 1-Allyl-pyrrol 8 Std. bei 200°, Pyrrolyl-(1)-essigsäure-äthylester 9 Std. bei 180° unverändert. Als Nachweismethode für eventuelle Umlagerungen dienten Gaschromatographie, Dünnschichtchromatographie und IR-Spektroskopie.

Die oben erwähnte Bildung von 2-Alkyl- und 2-Acyl-pyrrolen bei der Umsetzung von Pyrrolkalium muß also andere Ursachen haben; wir werden später darüber berichten.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, möchten wir herzlich für großzügige Chemikalienspenden danken, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für gewährte Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Fortgesetzte Redestillation von 1-Methyl-pyrrol<sup>5)</sup> unter Atmosphärendruck (Sdp. 112°) führt zu keiner Veränderung. Der Siedepunkt des 1-Methyl-pyrrols entspricht etwa den Temperaturen, die maximal bei der Darstellung von *N*-Alkyl-pyrrolen auftreten, wenn man sie i. Vak. destilliert. Isomerisierungen treten bei diesen Temperaturen nach unseren Erfahrungen nicht auf. 1-Methyl-pyrrol bedarf dazu wesentlich höherer Temperaturen (475 bis 575°)<sup>6)</sup>.

Alle weiteren Untersuchungen wurden in kleinen Bombenrohren durchgeführt. Die Substanzen wurden unter Stickstoff eingeschmolzen und dann im Ölbad bzw. in einem Metallbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Der Inhalt wurde nach dem Erkalten gaschromatographisch, dünn-schichtchromatographisch und IR-spektroskopisch untersucht.

Die *IR-Spektren* wurden mit dem Gerät IR-8 der Fa. Beckman Instr. aufgenommen: Flüssigkeiten als Film, feste Substanzen in KBr (0.75%).

*Gaschromatographie*<sup>7)</sup>: Gerät GC-2 der Fa. Beckman Instr.; A) *Alkylderivate*: 6 Fuß × 1/8 Zoll-V2A-Säule mit 15% Diäthylenglykol-succinat auf Chromosorb W 80–100 mesh;

1) H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. 1, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.

2) L. F. Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., S. 934, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.

3) z. B. G. L. Ciamician und C. M. Zanetti, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 659 (1889).

4) C. M. Zanetti, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2512 (1889); i. c.<sup>1)</sup>, S. 27.

5) A. Treibs und A. Dietl, Liebigs Ann. Chem. **619**, 80 (1959).

6) J. A. Jakobson jr., H. H. Heady und G. U. Dinneen, J. physic. Chem. **62**, 1563 (1958).

7) Weitere Einzelheiten bei G. Kaluza und F. Martin, J. Gaschromatography, im Druck.

20 psi (= 1.45 kg/cm<sup>2</sup>) Wasserstoff als Trägergas; Wärmeleitfähigkeitsdetektor; oder 20 psi Helium und ein Flammenionisationsdetektor; eingesetzte Probenmenge: 5 bzw. 0.2 µl; Analysentemperatur 130°.

B) *Acetylderivate und Ester*: 4 Fuß × 1/4 Zoll-V2A-Säule mit 30% Silicon DC 550 auf C 22 Firebrick 42–60 mesh; 20 psi Wasserstoff als Trägergas; Wärmeleitfähigkeitsdetektor; Analysentemperatur 190°.

Tab. 1. Retentionszeiten *t* (Min.) der unter den Bedingungen A) und B) gaschromatographisch untersuchten Substanzen

A)	Derivat	<i>t</i>	B)	Derivat	<i>t</i>
	1-Methyl-pyrrol	2.06		Pyrrol	0.85
	Pyrrol	6.12		1-Acetyl-pyrrol <sup>10)</sup>	1.70
	2-Methyl-pyrrol <sup>8)</sup>	7.42		2-Acetyl-pyrrol <sup>11)</sup>	3.53
	3-Methyl-pyrrol <sup>9)</sup>	7.42		Pyrrolyl-(1)-essigsäure- äthylester <sup>12)</sup>	7.82
				Pyrrolyl-(2)-essigsäure äthylester <sup>13)</sup>	10.57

*Dünnschichtchromatographie*: An Kieselgel-G-Schichten bei Kammerübersättigung. Laufmittel: für Alkyl- und Acetyl-pyrrole Benzol, für Carbonsäureester Benzol/Äthanol (4:1).

Entwicklung mit Ehrlich-Reagens (0.5 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, gelöst in 75 ccm konz. Salzsäure, danach mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt).

*IR-Spektren*: Das Spektrum von 1-Methyl-pyrrol, gemessen als Flüssigkeitsfilm und bei einer Schichtdicke von 0.027 mm, stimmte nach 19stdg. Erhitzen auf 240° mit dem des ein-

Tab. 2. Nach dem Erhitzen von *N*-Substitutionsprodukten des Pyrrols nachgewiesene Substanzen

<i>N</i> -Derivat	Temp.	Erhit- zungs- dauer (Std.)	α-Iso- meres (%)	Pyrrol <sup>a)</sup> (%)	Nachweis <sup>b)</sup>
1-Methyl-pyrrol	250°	5.5	0	1.9 (0.2)	GC
		9.5	0.03	2.3 (0.3)	GC
		1.5	0.1	4.0 (0.2)	GC
		6.5	0.2	4.2 (0.4)	GC
1-Acetyl-pyrrol	250°	3	5.0	10.4 (10.2)	GC, DC
		5	17.9	2.4 (2.2)	GC, DC
1-Allyl-pyrrol	200°	8	0	1	DC
Pyrrolyl-(1)- essigsäure- äthylester	180°	9	0	0	GC, DC
	180° und	9			
	250°	4	0	0.5 (0.5)	GC
1.2.5-Trimethyl- pyrrol	200°	5	keine Veränderungen		GC, DC
2.5-Dimethyl- 1-äthyl-pyrrol	200°	5	keine Veränderungen		GC, DC

<sup>a)</sup> Die Werte in Klammern bedeuten neu entstandenes Pyrrol; die Differenz an Pyrrol war in den Ausgangssubstanzen als Verunreinigung enthalten.

<sup>b)</sup> GC: gaschromatographisch; DC: dünnschichtchromatographisch.

<sup>8)</sup> H. Fischer, H. Beller und A. Stern, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1078 (1928).

<sup>9)</sup> R. E. Lancaster jr. und C. A. VanderWerf, J. org. Chemistry **23**, 1208 (1958).

<sup>10)</sup> l. c.<sup>1)</sup>, S. 31.

<sup>11)</sup> B. Oddo, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1022 (1923).

<sup>12)</sup> G. R. Clemo und G. R. Ramage, J. chem. Soc. [London] **1931**, 49.

<sup>13)</sup> C. Nenitzescu und E. Salomonica, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1928 (1931).

gesetzten 1-Methyl-pyrrols überein. Ebenso wenig veränderte sich das Spektrum von Pyrrolyl-(1)-essigsäure-äthylester nach 9 stdg. Erhitzen auf 180° und das des 1-Allyl-pyrrols nach 8 stdg. Erhitzen auf 200°. Beim 1-Acetyl-pyrrol treten dagegen charakteristische Veränderungen auf. Quantitativ läßt sich z. B. die für die freie Iminogruppe des Pyrrols charakteristische Bande bei 3400/cm auswerten.

*Isolierung von 2-Acetyl-pyrrol:* Das nach Erhitzen von 1-Acetyl-pyrrol auf 250° erhaltene Reaktionsgemisch wird durch kurze Wasserdampfdestillation von 1-Acetyl-pyrrol befreit, das wäßr. gelbe Filtrat mit wenig Aktivkohle entfärbt und mit Äther aufgearbeitet. Aus heißem Wasser farblose Kristalle, Schmp. 90°; Misch-Schmp. mit 2-Acetyl-pyrrol<sup>11)</sup> ohne Depression. [193/66]

---