

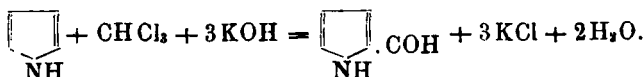
uns, daß unsere Methode sowohl in qualitativer, wie auch in quantitativer Beziehung der Methode von B. Oddo nicht nachsteht, ihr in manchen Fällen vielleicht sogar überlegen ist.

Laboratorium f. Organ. Chem. d. K. Univ. Moskau.

380. W. Tschelinzeff und A. Terentjeff:
Neue Darstellungsmethode des α -Pyrrol-aldehyds.

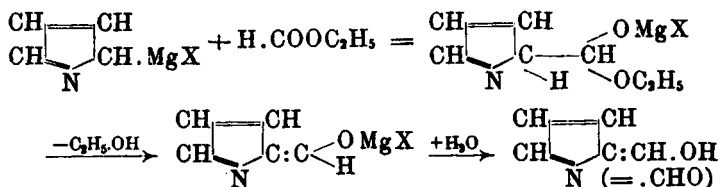
(Eingegangen am 13. Juni 1914.)

Die einzige, bis jetzt angewandte Methode für die Herstellung des α -Pyrrol-aldehyds ist von E. Bamberger und Djierdjian¹⁾ vorgeschlagen worden; sie besteht in der Einwirkung von Chloroform auf Pyrrol bei Vorhandensein von Ätzkali:



Es war die einzige Methode, nach der auch andre Forscher, wie z. B. Angeli und Marchetti²⁾ bei den Versuchen, aus Aldehyden Hydroxamsäuren zu bilden, E. Fischer³⁾ bei der Gewinnung von Pyrrolderivaten usw., diesen Aldehyd hergestellt haben.

Nachdem wir durch Einwirkung von Essig-, Propion- und Buttersäureestern auf Pyrrol-Magnesiumbromid mit guter Ausbeute Pyrrolketone gewonnen haben, machten wir den Versuch, diese Reaktion auch für die Herstellung des Aldehyds des Pyrrols anzuwenden. Anfänglich haben wir Ameisensäure-äthylester benutzt. Diese Reaktion muß auf Grundlage unserer voranstehenden Abhandlung⁴⁾ nach dem Schema:



verlaufen.

¹⁾ B. 33, 538 [1900].

²⁾ R. A. L. [5] 17, II, 360—366.

³) B. 46, 2504 [1913].

*) W. Tschelinzeff und A. Terentjeff, Über die Einwirkung der Ester auf Pyrrol-Magnesiumbromid.

Und in der Tat erhielten wir als Endprodukt dieser Reaktion den α -Pyrrol-aldehyd in langen, farblosen Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus erkaltendem Petroleumäther bei 45° schmelzen.

Sein Phenylhydrazon schmilzt, wie bekannt, bei 139.5°. Das Semicarbazon wird, wie wir hier fanden, in Form von langen Rhomben oder, nach Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, in Form von feinen Blättchen erhalten. Schmp. 183.5°.

0.1110 g Sbst.: 36.6 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1045 g Sbst.: 34.2 ccm N (20.5°, 755 mm).

$C_4H_4N.CH:N.NH.CO.NH_2$. Ber. N 36.89. Gef. N 37.02, 36.88.

Für die Gewinnung des Aldehyds nach dieser Methode bereiteten wir das Pyrrol-Magnesiumbromid in derselben Weise, wie es bei der Gewinnung der Ketone gemacht wurde. Darauf setzten wir mit Hilfe eines Tropftrichters die theoretisch berechnete Quantität in absolutem Äther gelöst (1:1) Ameisensäure-äthylesters zu. Dabei beginnt der Äther zu sieden; ein gelber Niederschlag fällt aus, die Lösung färbt sich dunkelgrün und zeigt eine eigenartige Fluorescenz. Nachdem der ganze Ester zugesetzt war, wurde das Reaktionsgemisch geschüttelt und auf dem Wasserbade während 10—15 Min. erhitzt. Nach 1½-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde es mit kaltem Wasser und Ammoniumchlorid zersetzt. Die nach der Zersetzung erhaltene dunkle Mischung wurde mit Natriumbisulfit bearbeitet und mittels Äthers von dem zurückgebliebenen Ameisensäure-äthylester und Pyrrol befreit. Die Bisulfitverbindung wurde mit Pottasche zersetzt und mit Äther extrahiert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es verbleibt ein gelbes Öl, das im Vakuumexsiccator bald auszukrystallisieren beginnt.

Alle diese Operationen nehmen nicht mehr als einen Tag in Anspruch, und am nächsten Tage gelingt es, nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther, den α -Pyrrol-aldehyd in vollständig reinem Zustande zu gewinnen.

Wenn man statt des Äthylesters der Ameisensäure den Propyl- oder Isoamylester nimmt, so verläuft die Reaktion viel mäßiger. Aus 2.4 g Mg, 19 g C_2H_5I und 6.7 g Pyrrol wurden dabei 1.8—1.9 g α -Pyrrol-aldehyd erhalten, d. h. ungefähr 20 %, was die Ausbeute nach Bamberger 1½-mal übertrifft.

Eine solche verhältnismäßig kleine Ausbeute des Aldehyds könnte durch die Verharzung der Zwischenprodukte erklärt werden, worauf man nach der Farbe des Reaktionsgemisches und nach dem Ausfallen großer Mengen harziger und kohliger Massen schließen kann. Infolgedessen machten wir den Versuch, individuelle magnesiumorganische Verbindungen für die Herstellung des Aldehyds zu benutzen, da bei diesen Verbindungen oftmals eine geringere Verharzung beobachtet wurde, als mit den entsprechenden Ätherkomplexen von Grignard. Und in der Tat gewannen wir auf solche Weise größere Ausbeuten an Aldehyd.

Die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen werden aus Jodäthyl oder besser aus Jodpropyl in Benzol hergestellt. Die Einwirkung von Pyrrol verursachte eine Selbsterhitzung und das Ausfallen eines gelben Niederschlags. Nachdem die Flüssigkeit 15 Min. auf einem Wasserbade bis 80° erwärmt wurde, färbte sie sich chlorophyllgrün. Nach dem Hinzufügen einer fast theoretischen Quantität Propyl- oder Isoamyl-ameisensäureesters löste sich der Niederschlag vollkommen auf. Nach 3 Stunden langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Überschuß von Benzol abdestilliert, die zurückgebliebene Masse mit Eiswasser zersetzt und in derselben Weise, wie schon beschrieben, bearbeitet. Dabei wurde eine bedeutend geringere Verharzung beobachtet, als im oben erwähnten Falle.

Auf solche Weise gelang es, aus der magnesiumorganischen Verbindung des Pyrrols, die aus 2.4 g Mg, 19 g C_2H_5I und 6.7 g Pyrrol hergestellt war, ungefähr 2.6 g (28 %) α -Pyrrol-aldehyd zu gewinnen.

Nach dieser Methode wird der α -Pyrrol-aldehyd in bedeutend reinerem Zustande erhalten, als nach der Methode von Bamberger. Außer dem Schmp. 45°, den schon Bamberger angegeben hat, wurde auch der Siedepunkt bestimmt.

Es erwies sich, daß er ohne Zersetzung unter normalem Druck bei 217—219° siedet. Nach dem Abdestillieren erscheint er als farblose, krystallinische Masse, die sich jedoch beim Stehen allmählich gelb färbt.

Laborat. f. Organ. Chemie d. K. Universität Moskau.

381. Johannes Müller: Über Tetraacetyl-schleimsäurechlorid und seine Verwendung zur Synthese des Inosits.

[Aus dem Biochem. Institut der Düsseldorfer Akademie für prakt. Medizin.]

(Eingegangen am 28. Juli 1914.)

Seit einer Reihe von Jahren beschäftige ich mich, wie zahlreichen Fachgenossen bekannt ist, mit Untersuchungen, welche die Aufspaltung und Synthese des Inosits zum Ziele haben. Bei meinen Versuchen, den Inosit zu synthetisieren, habe ich — abgesehen von der mehrfach von mir versuchten katalytischen Hydrierung des Hexaoxy-benzols — vor allem die Darstellung eines Dialdehyds von der

Formel $\overset{O}{\text{H}} > \text{C} \cdot (\text{CH.OH})_2 \cdot \text{C} < \overset{O}{\text{H}}$ angestrebt.