

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1915. Heft III

November- und Dezembersitzung

München 1915

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften

in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Über die Einwirkung von Brom auf einige Pyrrolderivate.

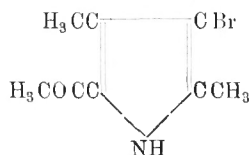
Von **Hans Fischer.**

Aus dem Physiologischen Institut der Universität München.

Vorgelegt von O. Frank in der Sitzung am 4. Dezember 1915.

Die Halogene wirken äußerst energisch auf Pyrrolkörper ein, so daß man leicht Harze erhält. In verdünnter Lösung läßt sich die Reaktion mäßigen und Ciamician,¹⁾ Silber, Dennstedt und Hepp²⁾ haben ein Tetrachlorpyrrol, Tetrabrompyrrol und Tetrajodpyrrol beschrieben. Letzteres, unter dem Namen Jodol bekannt, wird technisch dargestellt und findet Anwendung in der Wundtherapie. Mit Bartholomäus³⁾ habe ich schon vor längerer Zeit ein Bromderivat des 2-4-Dimethyl-3-Acetylpyrrols dargestellt. Wir wollten damals das Brom gegen Hydroxyl austauschen, um so zu Oxypyrrolen zu gelangen, jedoch schlugen diese Versuche fehl, da das Brom zu fest gebunden war.

Neuerdings nahm ich nun diese Untersuchung wieder auf und konnte nur unsere damaligen Erfahrungen in dieser Richtung bestätigen. Neu dargestellt wurde das isomere 2-4-Dimethyl-5-Acetyl-3-Brompyrrol



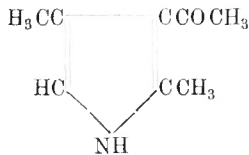
¹⁾ Ber. 17, 1743; 18, 1763.

²⁾ Ber. 20, Referate S. 123.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie, 87, S. 255.

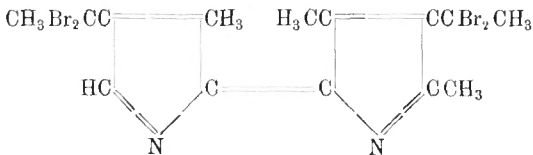
In diesem Pyrrol sitzt das Brom in der β Stellung womöglich noch fester wie in α Stellung; selbst durch Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung des Pyrrols konnte ich das Brom nicht entfernen. Auffallend ist der Unterschied zwischen den Ketazinen der beiden isomeren Brompyrrole. Beide Brompyrrole reagieren nämlich mit Hydrazin unter Ketazinbildung, ohne daß das Brom irgendwie in Reaktion tritt, und unter den gleichen Bedingungen in Pyridinlösung untersucht, kristallisiert nur das in α Stellung bromierte Pyrrol mit zwei Molekülen Pyridin schön als Pyridindoppelverbindung. Es gelang nicht, aus dieser Verbindung das Pyridin abzuspalten.

Ich ließ nun weiterhin einen Überschuß von Brom auf substituierte Pyrrole einwirken und zwar zunächst auf das



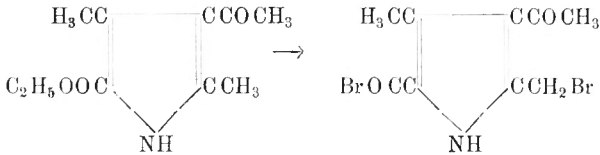
2-4-Dimethyl-3-Acetylpyrrol in der Hoffnung, auch in β Stellung in der Seitenkette den Eintritt von Brom erzwingen zu können, um so auf einem Umweg zu den β Aldehyden der Pyrrole zu gelangen oder indirekt auf diesem Wege eine Verlängerung der β Seitenkette zu ermöglichen.

Diese Hoffnung schlug fehl, dagegen erhielt ich bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf das genannte Pyrrol einen prachtvoll kristallisierenden Farbstoff, dem vielleicht folgende Konstitution zukommt.



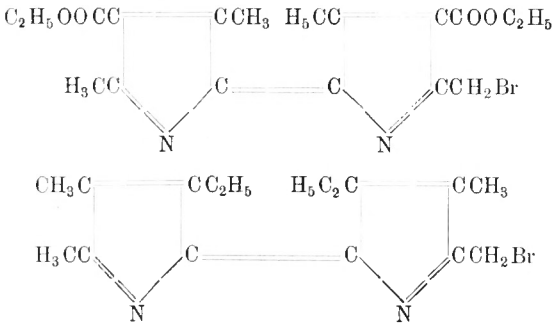
Höchst merkwürdig ist der Ersatz des Sauerstoffs durch Brom, der nach den Resultaten der Analysen erfolgt sein muß, ein Befund, für den schwer eine Erklärung zu geben ist.

In Analogie hiermit zu setzen ist die Einwirkung von Brom auf 2-4-Dimethyl-3-Acetyl-4-Carbäthoxyppyrrrol, das unter Abspaltung der Äthoxygruppe nach der Analyse in ein Säurebromid der folgenden Konstitution übergeht, wobei natürlich die Stellung des zweiten Bromatoms in α Stellung willkürlich angenommen ist.

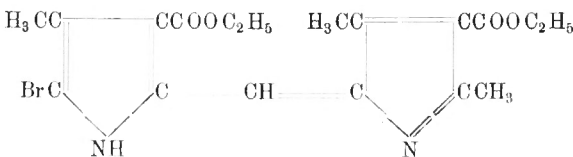


Ich habe diese Reaktion, so verlockend es auch vom chemischen Standpunkt aus erscheint, nicht weiter verfolgt, weil solche Versuche mich von meinem eigentlichen Thema, der Klarlegung der Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffs, zu weit abführen und habe die Reaktion nur weiter in der Richtung der Farbstoffbildung verfolgt.

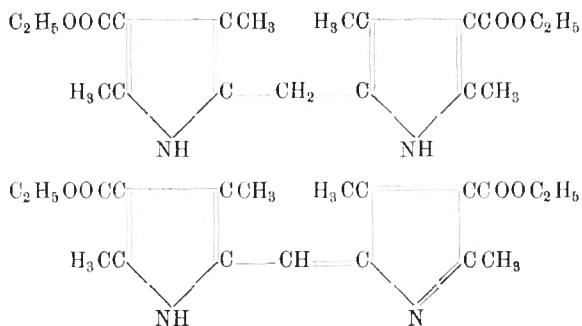
Ich ließ Brom weiterhin einwirken auf 2-4-Dimethyl-3-Carbäthoxyppyrrrol, und auf Hämopyrrol = 3-Äthyl-4-5-dimethylpyrrol und erhielt zwei Farbstoffe der folgenden Konstitution.



Für den zuerst angeführten Farbstoff käme auch die isomere Formel eines Dipyrrylmethens in Betracht.

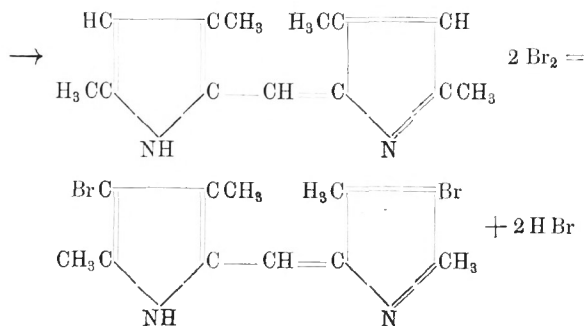


Letztere ist aber sehr unwahrscheinlich, weil die Bildung des Farbstoffs fast momentan vor sich geht, so daß eine intermediäre Aldehydbildung nicht annehmbar erscheint. Auch wäre dann zu erwarten, daß man durch Einwirkung von Brom auf Bis(2-4-Dimethyl-3-Carbäthoxyppyryl)methan eine analoge



Oxydation einer α ständigen Methylgruppe zu erwarten hätte, dies ist aber nicht der Fall, sondern das genannte Methan wird einfach zu dem zugehörigen entsprechenden Methenderivat (siehe die Formel) oxydiert.

In ganz analoger Weise wirkt Brom auf das Methenderivat des aus Glyoxal und 2-4-Dimethylpyrrol¹⁾ erhaltenen Farbstoffs ein, indem zwei Bromatome an den freien Methingruppen der Pyrrolkerne eintreten, aber eine Oxydation einer α ständigen Methylgruppe erfolgt nicht.



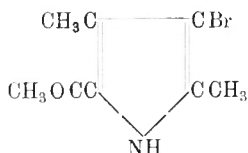
¹⁾ Ber. 47, S. 1820 und S. 3266.

Endlich erhielt ich durch Einwirkung von Brom auf 2-4-Dimethylpyrrol-3-Carbonsäure sowie auf 2-4-Dimethylpyrrol prächtig kristallisierende Farbstoffe, über deren Konstitution ich jedoch nichts Näheres sagen kann. Aus den oben angegebenen Gründen habe ich auch hier die Reaktion nicht weiter verfolgt.

Hervorzuheben ist das charakteristische spektroskopische Verhalten sämtlicher hier angeführten Farbstoffe. Sie absorbieren alle in Blauviolett geradeso wie „Urobilin“ und die von Piloty¹⁾ zuerst beschriebenen Dipyrrylmethenfarbstoffe und geben fluoreszierende Zinksalze. Es folgt hieraus wiederum, daß übereinstimmende spektroskopische Befunde keineswegs beweisend für die Konstitution sind.

Experimenteller Teil.

2-4-Dimethyl-5-Acetyl-3-Brompyrrol.



3,5 g 2-4-Dimethyl-5-Acetylpyrrol wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und 4 g Brom in 30 ccm Eisessig zugegeben. Es tritt Bildung von Bromwasserstoff ein, Erwärmung und bald beginnt die Kristallisation des neuen Bromkörpers. Nach einer Stunde wurde abgesaugt, mit wenig Eisessig ausgewaschen.

Nach Umkristallisieren aus Essigsäure wurden 4 g analysenreines Material erhalten. F.P. 149–151°. Alkohol, Äther, Chloroform relativ leicht, Wasser, Petroläther schwer löslich.

Analyse: 0,2237 g Sbst.: 0,3673 g CO₂ + 0,0981 g H₂O; 0,2478 g Sbst.: 14,8 ccm N bei 18° und 719 mm Hg; 0,1965 g Sbst.: 0,1700 g Ag Br.

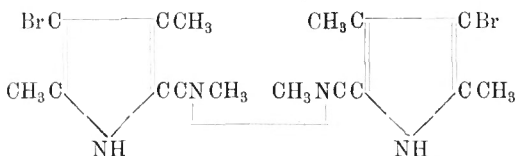
C₈H₁₀NBrO (216,01). Ber.: 44,44% C; 4,67% H; 6,49% N; 37,00% Br.

Gef.: 44,78% C; 4,90% H; 6,55% N; 36,82% Br.

¹⁾ Ber. 47, S. 400; S. 1124 und 2531.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2-4-Dimethyl-5-Acetyl-3-Brompyrrol.

Ketazin des 2-4-Dimethyl-5-Acetyl-3-Brompyrrols.



1,1 g Bromkörper wurden in 5 ccm Pyridin gelöst, 0,25 g Hydrazinhydrat (= 1 Mol.) zugegeben und 2 Stunden im siedenden Wasserbad gelassen. Durch Zusatz von Essigsäure und Wasser wurde ein gelbes Öl erhalten, das beim Reiben kristallisierte.

Es wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse aus Weingeist umkristallisiert. F. P. 204—205° unter Zersetzung. Bei Einwirkung von 2 Mol. Hydrazinhydrat wurde der gleiche Körper erhalten.

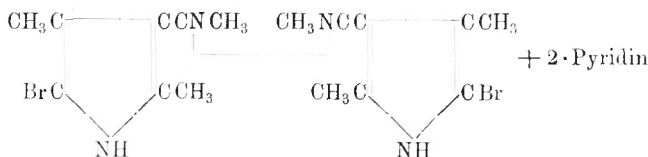
Analyse: 0,1809 g Sbst.: 0,2991 g CO₂ und 0,0792 g H₂O;
0,2053 g Sbst.: 25 ccm N 11° 717 mm Hg; 0,1550 g Sbst.:
0,1358 g Ag Br.

C₁₆H₂₀N₄Br₂ (424,04). Ber: 44,86% C; 4,71% H; 13,09% N; 37,34% Br.

Gef.: 45,09% C; 4,90% H; 13,50% N; 37,29% Br.

Einwirkung von Hydrazin auf 2-4-Dimethyl-3-Acetyl-5-Brompyrrol.

Ketazin-Pyridindoppelverbindung.



1,1 g des isomeren Brompyrrols wurden genau so angesetzt, wie eben beschrieben. Der Ansatz erstarrte nach 1 bis 2 Stunden zum Kristallbrei. Es wurde abgesaugt und der

intensiv gelb gefärbte Körper mit Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 0,3 g. Durch längeres Erhitzen (5 Stunden) steigt die Ausbeute bis auf 0,5 g, durch Zusatz von mehr Hydrazinhydrat wurde kein anderes Resultat erhalten. Der Körper ist in Wasser spielend löslich, in Alkohol und Äther so gut wie unlöslich. F. P. 266° unter Zersetzung.

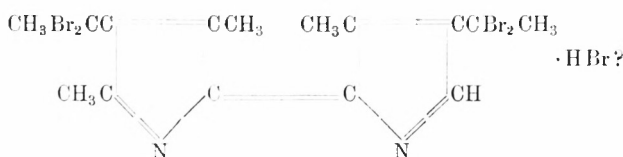
Analyse: 0,2009 g Sbst.: 0,3865 g CO₂ + 0,0974 g H₂O; 0,1608 g Sbst.: 0,1027 g Ag Br; 0,1871 g Sbst.: 23,9 ccm N 12° 715 mm Hg.

C₂₆H₃₀N₆Br₂ (586,14). Ber.: 53,23 % C; 5,16 % H; 14,34 % N; 27,27 % Br.

Gef.: 52,49 % C; 5,42 % H; 14,27 % N; 27,16 % Br.

Das Pyridin ist außerordentlich fest gebunden; es gelang nicht, das pyridinfreie Ketazin zu gewinnen.

Einwirkung eines Überschusses von Brom auf 2-4-Dimethyl-3-Acetylpyrrol.



Läßt man auf das genannte Pyrrol in Eisessig ein Molekül Brom einwirken, so erhält man in guter Ausbeute 2-4-Dimethyl-3-Acetyl-5-Brompyrrol. Bei Anwendung eines Überschusses von Brom erhält man einen prachtvoll kristallisierten Farbstoff von obiger Konstitution.

2,8 g 2-4-Dimethyl-3-Acetylpyrrol wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und hierzu 10 g Brom (= 5 Mol.) in 15 ccm Eisessig gegeben. Alsbald entwickelt sich Bromwasserstoff und die Lösung färbt sich tief dunkelrot. Nach spätestens ½ Stunde beginnt die Kristallisation eines hellroten Farbstoffs, die nach mehreren Stunden beendet ist. Es wird abgesaugt, mit Eisessig, Alkohol und Äther vollständig ausgewaschen. Ausbeute: 2 g. Zur Analyse wurde in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Feine, verfilzte Nadeln.

Analyse: I. 0,1529 g Sbst.: 0,1582 g CO₂ und 0,0339 g H₂O; 0,2124 g Sbst.: 8,8 ccm N; 18° 719 mm Hg; 0,2064 g Sbst.: 0,3114 g H Br. II. 0,1454 g Sbst.: 0,1543 g CO₂ und 0,0377 g H₂O; 0,2124 g Sbst.: 8,8 ccm N; 18° 719 mm Hg; 0,2107 g Sbst.: 0,3147 g Ag Br.

C₁₅H₁₇N₂Br₅(624,76). Ber.: 28,81% C; 2,74% H; 4,48% N; 63,96% Br.

Gef.: I. 28,22% C; 2,48% H; 4,54% N; 64,20% Br

„ II. 28,94 „ ; 2,90 „ ; 4,54 „ ; 63,56 „

Auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Brom erhält man den gleichen Körper. 6 und 9 Mol. Brom wurden genommen, die Ausbeute geht zurück, der Farbstoff hat aber den gleichen Bromgehalt.

6 Mol., Analyse: 0,1948 g Sbst.: 0,2928 g Ag Br = 63,96% Br.

9 Mol., Analyse: 0,2038 g Sbst.: 0,3072 g Ag Br = 64,15% Br.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Farbstoffs braucht man nicht von dem 2-4-Dimethyl-3-Acetylpyrrol auszugehen, ebensogut kann man die Carbonsäure anwenden, aus der man durch Destillation das Pyrrol erhält:

18,1 g 2-4-Dimethyl-3-Acetyl-5-Carbonsäurepyrrol wurden in 200 ccm Eisessig aufgeschwemmt und nicht zu schnell 64 g Brom (4 Mol.) in 50 ccm Eisessig zugegeben. Unter Aufschäumen (CO₂ Entwicklung) tritt Lösung ein. Gleichzeitig erfolgt stark Bromwasserstoff-Entwicklung und Rotfärbung. Die Ausbeute an kristallisiertem Farbstoff beträgt 19 g.

Analyse: 0,2107 g Sbst.: 0,3134 g Ag Br = 63,30% Br.

Freier Farbstoff.

Das bromwasserstoffsäure Salz wurde in Chloroform gelöst, mit Natronlauge ausgeschüttelt, zuletzt mit Wasser. Die getrocknete Chloroformlösung hinterläßt beim Eindunken im Vakuum den gelbroten Farbstoff kristallisiert. Zur Analyse wurde aus Aceton umkristallisiert. Derbe Prismen. Der freie Farbstoff sintert bei 185° stark, schmilzt jedoch bis 300° nicht.

Er absorbiert, im Spektroskop in Chloroformlösung betrachtet, intensiv im Blauviolett. Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse: 0,1962 g Sbst.: 0,2268 g CO_2 und 0,0427 g H_2O ; 0,2015 g Sbst.: 9,7 ccm N 14° 721 mm Hg; 0,2237 g Sbst.: 11,1 ccm N 13° 706 mm Hg; 0,1608 g Sbst.: 0,2221 g Ag Br. 0,9170 g Sbst. bewirkten in 34,55 g Chloroform eine Siedepunktserhöhung von 0,160°. $K = 36,6$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_4$ (543,83). Ber.: 33,10% C; 2,97% H; 5,15% N; 58,78% Br.

Gef.: Mgw. = 607. Ber.: 33,01% C; 2,49% H; 5,35, 5,37% N; 58,78% Br.

Man sollte annehmen, daß bei der Einwirkung des überschüssigen Broms zunächst Dimethylacetylbrompyrrol entsteht; dies ist nicht der Fall, aus diesem Pyrrol erhält man den Farbstoff durch Brom nicht. Mehr Brom in den Farbstoff einzuführen gelang auch nicht.

Als ich obige Versuche nochmals der Nachprüfung unterwarf, konnte ich die obengenannten Resultate nicht wieder erhalten, und zwar erhielt ich bei den Kohlenwasserstoffbestimmungen sowohl des bromwasserstoffsäuren Salzes wie des freien Farbstoffes ein Defizit von 2% im Kohlenstoff. Für den freien Farbstoff fand ich bei zahllosen Ansätzen konstant $\text{C} = 30,96$; $\text{H} = 2,76$; $\text{Br} = 58,54$; $\text{N} = 5,20$. Hieraus berechnet sich die Formel $\text{C}_{10,25}\text{H}_{17,30}\text{Br}_{4,6}\text{N}_{2,3}\text{O}_1$. Aus der Unstimmigkeit dieser Zahlen glaube ich schließen zu dürfen, daß ich bei den späteren Versuchen nicht mehr die richtigen Bedingungen getroffen habe und daß die Reaktion doch in obigem Sinne verläuft, aber jedenfalls muß die Reaktion vorläufig als eine unsichere bezeichnet werden.

Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff.

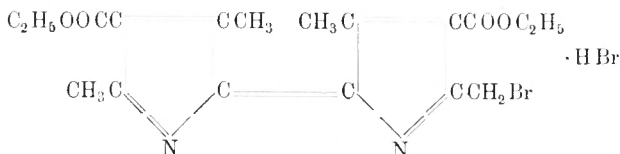
2,4 g des Farbstoffes wurden mit 60 ccm Eisessig-Jodwasserstoff $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Reduzieren des abgeschiedenen Jods mit Jodphos-

phonium wurde der Eisessig-Jodwasserstoff unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Soda behandelt und dann alkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde in der üblichen Weise auf Pyrrolpikrat verarbeitet. Erhalten wurde 0,4 g Dimethylpyrrolpikrat. F. P. 92—93°.

Analyse: 0,1590 g Sbst.: 25 ccm N bei 18° 712 mm Hg.
Gef.: 17,01. Ber.: 17,29.

Der mit Dampf behandelten Mutterlauge kann man durch Chloroform eine geringe Menge Substanz entziehen, die man beim Versetzen der konzentrierten Chloroformlösung mit Petroläther kristallisiert erhält. Wegen der geringen Ausbeute wurde sie nicht näher untersucht.

Einwirkung von Brom auf 2-4-Dimethyl-3-Carbäthoxyppyrrrol.



1,68 g 2-4-Dimethyl-3-Carbäthoxyppyrrrol wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und hierzu 3,2 g Brom (2 Mol.) in Eisessig zugegeben. Tiefrote Färbung und unter Bromwasserstoff-Entwicklung fast plötzliche Kristallisation eines tiefrot gefärbten Farbstoffes. Derbe Prismen. Es wurde abgesaugt, mit Eisessig, Alkohol und Äther nachgewaschen. Ausbeute 1,5 g.

Zur Analyse wurde aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert, und bei 100° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse: 0,2324 g Sbst.: 11,4 ccm N bei 15° und 715 mm Hg;
0,1936 g Sbst.: 0,3112 g CO₂ und 0,0773 g H₂O; 0,2078 g Sbst.:
0,1562 g Ag Br.

C₁₈H₂₂N₂Br₂O₄ (490,04). Ber.: 44,08 % C; 4,53 % H;
5,72 % N; 32,62 % Br.

Gef.: 43,84 % C; 4,47 % H; 5,41 % N; 31,99 % Br.

Freier Farbstoff.

In analoger Weise, wie beim bromwasserstoffsauren Salz des Farbstoffs aus Dimethylacetylpyrrol (S. 408) beschrieben, wurde auch hier das bromwasserstoffsaurer Salz in den freien Farbstoff übergeführt. Der Chloroformrückstand kristallisiert sofort. Zur Analyse wurde aus Aceton-Wasser umkristallisiert. Nadeln, büschelförmig vereinigt. F. P. 154°. Zur Analyse I und II, ebenso zur Molekulargewichtsbestimmung wurde bei gewöhnlicher Temperatur, zur Analyse III bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,2116 g Sbst.: 0,4103 g CO₂ und 0,1006 g H₂O; 0,2255 g Sbst.: 14,2 ccm N bei 17° und 721 mm Hg; 0,1599 g Sbst.: 0,0752 g Ag Br. 0,7414 g Sbst. in 29,10 Chloroform gelöst bewirkten eine Siedepunktserhöhung von 0,260°. K = 36,6.

II. 0,2219 g Sbst.: 0,4293 g CO₂ und 0,1048 g H₂O; 0,1904 g Sbst.: 11,8 ccm N bei 9° und 713 mm Hg; 0,1563 g Sbst.: 0,0731 g Ag Br.

III. 0,2092 g Sbst.: 0,4054 g CO₂ und 0,0993 g H₂O; 0,2211 g Sbst.: 13,6 ccm N 9° 712 mm Hg; 0,1516 g Sbst.: 0,0704 g Ag Br.

C₁₈H₂₁N₂O₄Br (409,11). Ber.: 52,80 % C; 5,17 % H; 6,85 % N; 19,54 % Br.

Mgw.: Gef.: 359.

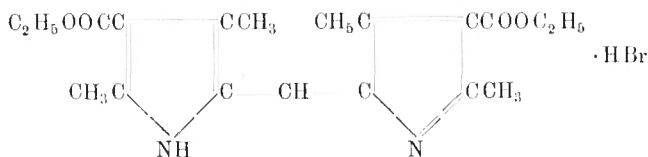
Gef.: I. 52,88 % C; 5,32 % H; 6,94 % N; 20,01 % Br.

„ II. 52,76 „ ; 5,28 „ ; 6,98 „ ; 19,90 „

„ III. 52,85 „ ; 5,31 „ ; 6,91 „ ; 19,81 „

Bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff gibt auch dieser Farbstoff 2-4-Dimethylpyrrol.

Einwirkung von Brom auf Di (2-4-Dimethyl-3-Carbäthoxy-
pyrrol) methan.



1,2 g Di(2-4-Dimethyl-3-Carbäthoxypyrrol)-methan wurden in 30 ccm Eisessig mit 1,6 g Brom (3 Mol.) in Eisessig versetzt. Sofort kristallisiert ein roter Farbstoff heraus, der abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 1,2 g.

Zur Analyse wurde aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert und derbe metallisch glänzende Prismen erhalten. Im Kapillarrohr erhitzt, tritt bei 190° Dunkelfärbung, bei 227° Zersetzung.

Analyse: 0,1926 g Sbst.: 0,3781 g CO₂ und 0,0995 g H₂O; 0,2398 g Sbst.: 14,6 ccm N bei 17° und 718 mm Hg; 0,2185 g Sbst.: 0,0968 g Ag Br.

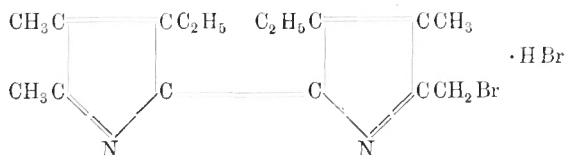
C₁₉H₂₅N₂O₄Br (425,14). Ber: 53,63 % C; 5,92 % H; 6,59 % N; 18,80 % Br.

Gef.: 53,54 % C; 5,78 % H; 6,68 % N; 18,85 % Br.

Auch durch Einwirkung von 8 Mol. Brom und Erhitzen bis zum Sieden wurde kein wesentlich anderes Resultat erhalten. Die Ausbeute ging zurück auf 0,9 g, die Analyse ergab einen etwas höheren Bromgehalt und entsprechend weniger Kohlenstoff und Stickstoff.

Gef.: 53,04 % C; 6,00 % H; 6,56 % N; 20,19 % Br.

Einwirkung von Brom auf Hämopyrrol (4-5-Dimethyl-
3-Äthylpyrrol).



2,2 g nahezu reines Hämopyrrol (Pikrat F. P. 122°) wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und hierzu 3,2 g Brom (1 Mol.) in Eis-

essig auf einmal zugegeben. Sofort tiefe Dunkelfärbung, Bromwasserstoff-Entwicklung und Erwärmung. Es ist nun notwendig, möglichst schnell die Kristallisation zu erzielen, sonst tritt Verschmierung ein. Ist man im Besitz von Impfkristallen, erfolgt bei Zusatz die Kristallisation sofort. Die Impfkristalle erhält man durch Aufgießen einer Probe auf einen Objektträger und heftiges Reiben mit einem Glasstab über die ganze Fläche.

Die Ausbeute an reinem kristallisiertem Material betrug im günstigsten Fall 0,8 g, einmal jedoch nur 0,1 g. Es wurde gewogen nach Absaugen, Auswaschen mit Eisessig, Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum.

Zur Analyse wurde aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert und im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I 4,217 mg Sbst.: 7,395 mg CO_2 + 2,08 mg H_2O ; 5,184 mg Sbst.: 4,86 mg Ag Br; 4,780 mg Sbst.: 0,304 ccm N bei 17° und 723 mm Hg.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Br}_2$ (402,04). Ber.: 47,76% C; 5,52% H; 6,97% N; 39,76% Br.

Gef.: 47,83% C; 5,52% H; 7,12% N; 39,90% Br.

Freier Farbstoff.

Durch Zerlegen mit Chloroform und Kalilauge in der oben beschriebenen Weise erhält man den Farbstoff in kristallisiertem Zustand. Zur Analyse wurde er aus Alkohol umkristallisiert und in derben Prismen erhalten. F. P. $119-120^\circ$. Äther und Petroläther leicht löslich, intensives „Urobilin“-spektrum.

Analyse: 4,808 mg Sbst.: 10,63 mg CO_2 und 2,83 mg H_2O ; 4,557 mg Sbst.: 10,08 mg CO_2 und 2,72 mg H_2O ; 4,282 mg Sbst.: 0,334 ccm N bei $16,5^\circ$ und 723 mm Hg; 4,922 mg Sbst.: 2,885 mg Ag Br.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Br}$ (321,11). Ber.: 59,80% C; 6,59% H; 8,73% N; 24,89% Br.

Gef.: 60,30, 60,33% C; 6,59, 6,68% H; 8,75% N; 24,94% Br.

Aus der freien Base erhält man in üblicher Weise das Pikrat. Aus Alkohol stahlblau glänzende (im auffallenden Licht) makroskopische Prismen, im durchfallenden Licht rot. Pulver rot. Der Körper enthält 1 Mol. Pikrinsäure.

0,1396 g Sbst.: 16 ccm N bei 14° und 721 mm Hg.

$C_{22}H_{24}N_5O_7Br$ (550,16). Ber.: 12,73% N.

Gef.: 12,80% N.

Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff.

Ein eigenartiges Verhalten zeigte der Hämopyrrolbromfarbstoff bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff in der beim Hämin üblichen Weise. Nach der oben angegebenen Konstitutionsformel sollte man erwarten, daß nur Hämopyrrol auftritt. Der Schmelzpunkt des Pikrates war jedoch von 108 bis 111° statt 120°, eine Erklärung für dieses Verhalten kann ich nicht geben.

1,5 g Hämopyrrolbromfarbstoff wurden in der üblichen Weise mit Eisessig-Jodwasserstoff reduziert und nach 1½ Stunden mit Jodphosphonium entfärbt. Hiernach wurde der Eisessig-Jodwasserstoff im Vakuum abdestilliert und der Rückstand sodaalkalisch mit Dampf abgetrieben. Die Basen wurden auf Hämopyrrolpikrat verarbeitet, und 1,3 g Rohpikrat erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wurden 0,6 g erhalten vom Schmelzpunkt 108—111°. Das Kristallbenzol war vorher durch Trocknen im Vakuum entfernt worden. Die Ehrlichsche Probe fiel intensiv positiv aus.

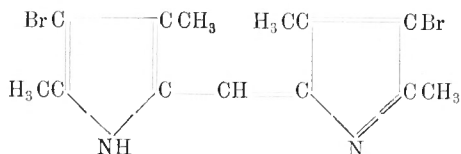
0,1699 g Sbst. gaben 0,2988 g Kohlensäure und 0,0792 g Wasser.

0,1375 g Sbst. gaben 21 ccm N bei 23° und 715 mm Hg.

$C_{14}H_{16}N_4O_7$. Ber.: C = 47,72; H = 4,55; N = 15,91.

Gef.: C = 47,96; H = 5,21; N = 16,27.

Einwirkung von Brom auf Bis(2,4-Dimethylpyrrol)methan.



1,6 g des obigen Körpers wurden in Eisessig gelöst und 3 Moleküle Brom in Eisessig eingerührt. Die Kristallisation erfolgt sofort, von der abgesaugt und die mit Eisessig ausgewaschen wurde. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther betrug die Ausbeute 2,3 g. Was hier vorlag, war das bromwasserstoffsäure Salz und dies wurde mit Hilfe von Chloroform und Natronlauge in die freie Base übergeführt, die zur Analyse zweimal aus Aceton umkristallisiert wurde. Erhalten 0,45 g, derbe Prismen. Schmelzpunkt 181°, nachdem bei 177° Sintern eingetreten war.

0,1881 g Sbst. gaben 0,3024 g Kohlensäure und 0,0733 g Wasser.

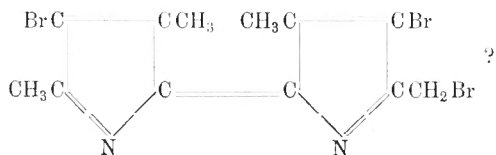
0,1401 g Sbst. gaben 10,2 ccm N bei 19° und 713 mm Hg.

0,1165 g Sbst. gaben 0,1220 g Ag Br.

$C_{13}H_{14}N_2Br_2$; Mgw. 357,97. Ber.: C = 43,58; H = 3,94; N = 7,82; Br = 44,66.

Gef.: C = 43,84; H = 4,36; N = 7,88; Br = 44,56.

Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethylpyrrol.



Das 2,4-Dimethylpyrrol gewinnt man am besten nach dem Vorgang Knorrs aus 2,4-Dimethyl-3,5-Dicarbäthoxypyrrol durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure.

Hierbei entstehen verschiedene Nebenprodukte, deshalb genügt es nicht, aus der alkalisierten Lösung das Dimethylpyrrol abzutreiben, sondern das Destillat muß sorgfältig der fraktionierten Destillation unterworfen werden.

Bei der Einwirkung von Brom auf reines Dimethylpyrrol entstehen nun wahrscheinlich nebeneinander zwei verschiedene schön kristallisierende Körper. Verschiedentlich erhielt ich Analysenzahlen, die gut auf einen Körper obiger Konstitution stimmten, gelegentlich aber entstanden auch bromreichere Produkte. Beim Verwandeln in den freien Farbstoff wurde stets Brom gegen Hydroxyl partiell ausgetauscht. Da ich keine einwandfreien Resultate erhielt, verzichte ich auf die nähere Beschreibung der mühevollen Versuche und zahllosen Analysen.

Einwirkung von Brom auf 2-4-Dimethyl-3-Carbonsäurepyrrol.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf die Säure erfolgt eine Reaktion ganz anderer Art wie auf den zugehörigen Ester. Es entsteht ein roter Kristallbrei, unter dem Mikroskop braungelbe Nadeln, die abgesaugt, mit Alkohol, Äther nachgewaschen wurden. Eine Kohlensäure-Entwicklung war nicht zu erkennen. Ausbeute 1,7 g.

Da der Körper nicht umkristallisiert werden konnte, wurde das Rohprodukt analysiert. Bei gewöhnlicher Temperatur konnte keine Gewichtskonstanz erreicht werden, deshalb wurde bei 100° konstant getrocknet, wobei eine Gewichtsabnahme von nicht weniger als 3% erfolgte. Die gefundenen Zahlen stimmten auf einen hochmolekularen Körper von der Formel $C_{78}H_{66}N_{10}O_6Br_{15}$. Es folgt hieraus, daß wahrscheinlich beim Trocknen noch sekundäre Einwirkungen erfolgt sind und deshalb wurde bei einer neuen Darstellung die erhaltene Kristallisation sofort mit 200 ccm 5%iger Natronlauge aufgeschlemmt und über Nacht geschüttelt. Am anderen Morgen wurde mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Offenbar war also in dem Produkt keine Carboxylgruppe mehr vorhanden. Der Rückstand ließ sich nun sehr gut sowohl aus Pyridin wie alkoholo-

lichem Ammoniak umkristallisieren. Aus letzterem kristallisiert er absolut einheitlich in langen gelbroten Prismen. Der Körper schmilzt bis 290° nicht. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Pyridin ist er sehr schwer löslich. Zur Analyse wurde bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1404 g Sbst. gaben 9 ccm N bei 24° und 718 mm Hg.

0,1677 g Sbst. gaben 0,2342 g Kohlensäure und 0,0476 g Wasser.

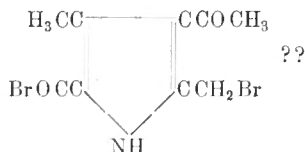
0,2227 g Sbst. gaben 0,2044 g Ag Br.

$C_{20}H_{20}N_3Br_3O_5$; Mgw. 621,95. Ber.: C = 38,59; H = 3,24; N = 6,77; Br = 38,55.

Gef.: C = 38,09; H = 3,17; N = 6,82; Br = 39,06.

Was für ein Körper hier vorliegt, ist nicht ermittelt worden.

Einwirkung von Brom auf 2-4-Dimethyl-3-Acetyl-5-Carbonsäureäthylesterpyrrol.



Läßt man 1 Mol. Brom auf den oben angeführten Ester einwirken, so erhält man sofort einen schön kristallisierenden roten Körper, der seinen Eigenschaften nach ein Perbromid ist. Ich habe ihn nicht näher untersucht, sondern 4 Mol. Brom auf den Ester einwirken lassen.

2,1 g des Esters wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und hierzu 6,4 g Brom zugegeben. Alsbald kristallisiert ein gelb gefärbter Körper aus, der abgesaugt, mit Eisessig, Alkohol und Äther angewaschen wurde. Hiernach war der Körper farblos und wog 1 g. F. P. 167—170°. Stark bromhaltig. Da das Brom leicht abgegeben wird, wurde direkt das Rohprodukt nach Trocknen über P_2O_5 analysiert: 0,1905 g Sbst.: 0,2336 g CO_2 und 0,0596 g H_2O ; 0,2229 g Sbst.: 0,2557 g Ag Br; 0,2028 g Sbst.: 8,1 ccm N 16° 715 mm Hg.

$C_9H_9NO_2Br_2$ (322,92). Ber.: 33,44 % C; 2,81 % H;
4,33 % N; 49,50 % Br.

Gef.: 33,46 % C; 3,50 % H; 4,39 % N; 48,82 % Br.

Durch Behandeln mit Wasser und Alkohol verliert der Körper sein Brom und geht in schön kristallisierende Substanzen über, die ich aus den oben angeführten Gründen nicht weiter untersucht habe.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915](#)

Autor(en)/Author(s): Fischer Hans

Artikel/Article: [Über die Einwirkung von Brom auf einige Pyrrolderivate. Aus dem Physiologischen Institut der Universität München 401-418](#)