Ueber das N-Cyanmethylpyrrol und seine Hoesch'sche Reaktion.

von

Eiji OCHIAI und Susumu IKUMA.

[Aus d. Pharm. Inst. d. Kaiserl. Univ., Tokio]

(Eingegangen am 30. April 1936)

Die Verfasser wollten nach folgendem Schema den noch undekannten Hypochinuklidinkern¹⁾ synthetisch darstellen.

N-Cyanmethylpyrrol wurde nach gewöhnlicher Methode durch Einwirkung von Chloracetonitril auf Pyrrolkalium in benzolischer Lösung dargestellt. Sdp.₄ 84–87°. Es wurde durch Erhitzen mit Wasser auf 120–30° in das entsprechende Säureamid verseift und mit dem nach der Vorschrift von Clemo²⁾ dargestellten Pyrrol-N-acetamid durch die Mischprobe identifiziert.

Clemo³⁾ hatte schon N-(β-Cyanäthyl)-pyrrol durch die Hoesch'sche Reaktion in das 3-Keto-4,5-dihydrodipyrrol (1:2) übergeführt, wobei es angenommen wurde, daß der Ringschluß an der α-Stellung des Pyrrolkerns stattfindet. Bei der analoger Behandlung mit dem N-Cyanmethylpyrrol könnte der zweite Ring, wegen der Spannungsverhältnisse, an der β-Stellung des Pyrrolkerns schliessen.

¹⁾ Diese Zeitschrift; C.

²⁾ Soc. 1931, 52.

³⁾ Soc. 1931, 52.

Das Reaktionsprodukt bildet farblose Prismen vom Smp. 307–308°, gabeine grüne Fabreaktion mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd.

Es besitzt eine Zusammensetzung C_6H_8NO , wurde jedoch sein Molekulargewicht, wegen der Schwerlöslichkeit in meisten Lösungsmitteln, noch nicht sicher bestimmt. Die Verfasser schrieben ihm daher einer der zwei möglichen Formeln I od. II zu.

Beschreibung der Versuche

N-Cyanmethylpyrrol: Sdp.₄ 84–87°.

2.453 mg Subst.: 0.442 ccn N (11°, 763 mm).

$C_6H_8N_2$ Ber. N 26.39 Gef. 26.61

Pyrrolacetamid: 0.1 g N-Cyanpyrrol wurde im Rohr mit 1 g Wasser auf 120–30° erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Methanol-Aceton umkrystallisiert. Nadeln vom Smp. 168–170°. Bei der Mischprobe mit dem Pyrrol-N-acetamid, welches durch Behandlung vom nach der Vorschrift von Clemo dargestellten Pyrrol-N-essigsäureäthylester mit 29% Ammoniak erhalten wurde, zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Hoesch'sche Reaktion von N-Cyanmethylpyrrol. Prismen vom Smp. 307–308°:

2.108 mg Subst.: 5.230 mg CO_2 , 0.873 mg H_2O ; 2.234 mg Subst.: 0.200 ccn N_2 (12°, 763 mm)

C_6H_8NO Ber. C 67.3 H 4.7 N 13.1

Gef. C 67.69 H 4.47 N 13.2

(Autorenref)

Zur Borneol-Isoborneol-Frage.

von

Y. ASAHINA, M. ISHIDATE und T. SANO

(B. 69, 343 [1936])

N-チアンメチルピロール及其 Hoesch の反應に就て

落 合 英 二
生 熊 晋

(東京帝國大學藥學科藥化學教室)

(昭和 11 年 4 月 30 日受理)

Eiji Ochiai und Susumu Ikuma:

Über das N-Cyanmethylpyrrol und seine Hoesch'sche Reaktion.

Clemo は N-(β-チアンエチル)-ピロールの Hoesch の反應によりケトン體を合成し 3-ケト-4, 5-ジヒドロピロール (1; 2) なるべき事を推定せり. (Clemo; Soc. 1931, 52)

余等は N-チアンメチルピロールに同様の反應を行へばおそらく閉環は張力大なるピロールの α 位置に起らず β 位置と閉環すべく, 従つて其の還元により未知の Hypochinuclidin を合成し得べき事を期待して本研究の端を發せり.

出發原料たる N-チアンメチルピロールは常法によりピロールカリとクロールアセトニトリルとをベンツォール溶液にて反應せしめ合成する事を得. Kp₄ 84-87°. 本物質を 10 倍量の水と閉管中で 120-130° に加熱し, 反應成績體をメタノール, アセトンより再結晶すれば Fp. 168-170° の針晶となる. 之を Clemo 記載の如く (Soc. 1931, 52) ピロールカリ及びモノクロール醋酸エステルとを以て合成せるピロール-N-醋酸エチルエステルを強アンモニア水と處理して得らるるピロール-N-アセトアミドと混融するに全く同一物質にして, 其の構造を確定する事を得たり.

N-チアンメチルピロールの無水エーテル溶液に乾燥鹽酸瓦斯を通じ、折出する結晶性物質を醋酸ソーダ溶液にて加水分解し、生成する結晶性粉末を多量のアセトンより再結晶すれば、白色針狀 Fp. 307-308° の結晶となり、ジメチルアミノベンツアルデヒドにより綠色となる。Fp. 273° のセミカルバツォンを生ず。本物質は C_6H_5NO なる所期のデピロール誘導體と組成一致するも溶媒に難溶なる爲、分子量を決定する能はず。次の物質の何れかなる事を推定し得る。

其何れかなるは更に多量の原料を得て決定する處あらんとす。本研究の費用の一部は學術振興會の御後援に據る。茲に感謝の意を表す。

實 驗 之 部

(I) N-チアンメチルピロール.

ピロールカリを無水ベンツォールと混合し、氷及び食鹽にて充分冷却しつゝ、Chloracetonitril 3.5 g を倍量のベンツォールに溶解せるものを滴下す。液は急に發熱し、茶褐色の無晶形樹脂狀物質を折出す。一夜放置後水浴上に 3 時間加熱し、水を以て分解し、エーテルを加へて振盪し、エーテル溶液を芒硝にて乾燥し、エーテル・ベンツォールを溜出後殘溜油分を分溜し 4-3 mm にて 84-87° に溜出するもの 1 g を得たり。

物 質:	2.453 mg	N ₂ :	0.442 ccm (11° 763 mm)
	$C_6H_6N_2$	Ber. N:	26.39%
		Gef. „	26.61%

本物質 0.1 g を取り 10 倍量の水と共に閉管中 120-130° に加熱加水分解し, 反應成績體を蒸發乾固せるものをメタノールにて抽出し, 獸炭にて脱色し, メタノール殘渣をメタノール, アセトンにて再結晶すれば, Fp. 168-170° の針晶となる. 之を Clemo (Soc. 1931, 52) 所載により合成したるピロール-N-醋酸エチルエステルを 29% アンモニア水と振盪して得らるる酸アミドと混融するも融點の降下を認めず.

(II) N-チアンメチルピロールの Hoesch の反應.

ニトリル 1 g を無水エーテルに溶解し, 氷と食鹽にて充分冷却し, 乾燥鹽酸瓦斯を通ずる事 40 分にして其儘一夜放置し翌日エーテルを傾斜注出し, 尙乾燥エーテルにて洗ひ, 醋酸ソーダ 2 g の水溶液を加へ冷却しつつ 30 分放置後水浴上に 20 分加熱し, 褐色結晶性粉末を得. アセトンより再結晶して白色針晶 Fp. 307-308° の物質を得.

物 質:	2.108 mg	CO ₂ :	5.230 mg	H ₂ O:	0.873 mg
		C:	67.69%	H:	4.47%
物 質:	2.234 mg	N ₂ :	0.200 ccm (12° 763 mm)		
	C ₆ H ₅ NO	Ber. C:	67.3%	H:	4.7%
		Gef. „	67.69%	„	4.47%
				N:	13.1%
				„	13.2%

ボルネオール・イソボルネオール立體構造論

朝 比 奈 泰 彦

石 館 守 三

佐 野 恒 一

(東京帝國大學藥學科生藥學教室)

Y. Asahina, M. Ishidate und T. Sano; Zur Borneol-Isoborneol-Frage.

曩に朝比奈及び石館 (本誌 Vol. 55, 667 (1935)) は Borneol 竝に Isoborneol の立體構造を論じ Borneol に對し exo(traus) 型を Isoborneol に對して endo(eis) 型を與ふるべき事を提唱せり. 即ち *d*-Keto-dihydro-teresantalsäure (*d*-cis- π -Apo-campher-7-carbonsäure) を Natrium と Alkohol にて還元して得る所謂 *d*-cis- π -Apo-borneol-7-carbonsäure (I) は Lakton を形成せず. 然るに之を Phosphorpentabromid にて處理し又は氷醋酸及鹽酸の混液にて加熱する時 Konfiguration の轉移の下に所謂 Semmler-Bartelt の Lakton の Antipode (II') を生じ此の