330. G. Korschun: Synthese des Methylesters der
2.5-Dimethyl-pyrrol-3-monocarbonsäure.

[Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität
Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

A. Hantzsch¹⁾ hat durch Einwirkung wässrigen Ammoniaks auf äquimolekulare Mengen von Chloraceton und Acetessigester den 2.5-Dimethyl-pyrrol-3-monocarbonsäureester erhalten. Dabei ist es zweckmässig, einen Ueberschuss von Chloraceton (bis 2 Mol.) und verdünntes Ammoniak anzuwenden.

14 g Methylester der Acetessigsäure wurden in einem geräumigen Kolben mit 23 g Chloraceton gemischt, hierzu 2 Gewichtstheile Wasser zugegeben und dann unter Schütteln so viel von concentrirtem Ammoniak (etwa 100 g), dass das ölige Gemisch von Chloraceton und Ester fast vollständig gelöst wurde, worauf die Flüssigkeit einige Zeit in der Winterkälte (— 10°) sich selber überlassen wurde. Bald trat Erwärmung ein unter Bildung eines mit Oel durchsetzten Niederschlages, der nach längerem Stehen vollständig krystallinisch erstarrte. Er wurde mit Wasser und darauf mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Ausbeute 6 g.

Der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper schmilzt bei 119.5° und destillirt unzersetzt bei 170° und 15 mm Druck. (Der Aethylester schmilzt bei 117° und siedet bei 130° und 15 mm).

0.3974 g Sbst.: 0.9142 g CO₂, 0.2574 g H₂O. — 0.4109 g Sbst.: 0.9456 g CO₂, 0.2712 g H₂O. — 0.2315 g Sbst.: 18.6 ccm N (15°, 738 mm).

C₈H₁₁NO₂. Ber. C 62.67, H 7.27, N 9.13.

Gef. » 62.74, 62.76, » 7.23, 7.33, » 9.03.

Die Bildung des Aethylesters erklärte A. Hantzsch (loc. cit.) durch die Annahme, dass Ammoniak mit Acetessigester zu Amidocrotonsäureester zusammentritt, und dass dieser Letztere alsdann mit Chloraceton das Derivat des Pyrrols erzeugt:

Zu jener Zeit war dies die einzig wahrscheinliche Erklärung. Seitdem aber ist mehrfach, besonders von Claisen, gezeigt worden, dass bei Keton-Condensationen verschiedene Substanzen, wie Alkalicarbonat, tertiäre organische Basen und Ammoniak selbst Condensationen veranlassen. Es ist daher sehr wohl möglich, die Entstehung des Pyrrolderivates auch durch intermediäre Bildung nicht des Ami-

¹⁾ Diese Berichte 23, 1474 [1890].

nocrotonsäureesters, sondern des Diacetylpropionsäureesters zu erklären, der sofort mit Ammoniak ein Pyrrolderivat bildet:

Für diese Auffassung des Vorganges spricht die Thatsache, dass es nicht gelang, den Dimethylpyrrolcarbonsäureester direct aus dem Aminocrotonsäureester und Chloraceton zu erhalten.

331. K. A. Hofmann: Zur Charakteristik des Bleies; Antwort an Hrn. Clemens Winkler.

Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 18. Mai 1904.)

In dem¹⁾ kürzlich erschienenen Aufsatz¹⁾ über Radioactivität und Materie bezweifelt Hr. Clemens Winkler die Richtigkeit der von mir ausgeführten Aequivalentgewichtsbestimmungen des aus Pechblende stammenden activen Bleisulfates, weil meine Präparate nur bei 400—420° getrocknet worden waren und »es bei so niedriger Temperatur erfahrungsgemäss nicht gelinge«, die anhaftende freie Schwefelsäure völlig zu entfernen, sodass also der auffallend hohe Schwefelsäuregehalt von 41.35 pCt. SO₄ statt 31.71 pCt. für gewöhnliches Bleisulfat, den ich ermittelte, nicht ohne weiteres für die Anwesenheit eines Metalles mit niederem Aequivalentgewicht sprechen sollte. Dagegen muss ich bemerken, dass nach meinen bereits früher ausgeführten Controllversuchen reines, gewöhnliches Bleinitrat beim Abrauchen mit einem mässigen Ueberschuss an reiner Schwefelsäure schon bei ca. 300° die der Theorie entsprechende Menge Sulfat liefert, also keine freie Säure mehr zurückhält, sondern normale Zusammensetzung hat. Weil aber der berührte Einwand von einer auf dem Gebiete der analytischen Chemie hervorragenden Autorität erhoben wurde und die hier schwebende Frage für die gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies überhaupt von Bedeutung ist, habe ich meine Versuche wiederholt und so meine früheren Resultate bestätigt.

Als Material diente Bleinitrat, das aus elektrolytisch abgeschiedenem Bleidioxyd stammte und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt worden war.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1657 [1904].