0,4885 g verbrauchten 31,70 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH, ber. auf die einbasische Säure $C_9H_{11}O_2$ 32,13 ccm.

Bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte wurde die Säure vollständig zu Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure aufgespalten.

Die Besprechung der wahrscheinlichen Konstitution dieser Verbindung, welche zwei Wasserstoffe weniger enthält als die Laurolensäure und deshalb *Dehydrolaurolensäure* genannt werden soll, findet sich in der Einleitung zu vorstehender Abhandlung.

Pyrrolsynthesen¹⁾ aus Amidoketonen mit Ketonen und Ketonsäureestern;

von O. Piloty und P. Hirsch.

[Aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München,]

(Eingelaufen am 18. November 1912.)

Die Kombination von nascierenden Amidoketonen mit β -Ketonsäureestern in eisessigsaurer Lösung führt nach den Knorr'schen Synthesen²⁾ in vielen Fällen glatt zu Pyrrolderivaten, aus denen leicht Pyrrolhomologe gewonnen werden können. Meist sind es α, α' - und α, β -Derivate, die so dargestellt wurden. Nach dieser Methode wurde auch das α, α', β -Trimethylpyrrol von Knorr und Heß³⁾ erhalten. Die Synthese des Hämopyrrols⁴⁾ voll-

¹⁾ Die vorliegende Arbeit wurde am 13. März 1912 als Doktor-dissertation der Universität München eingereicht.

²⁾ Diese Annalen **236**, 292 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2998 (1902) und ebenda **44**, 2758 (1911).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2762 (1911).

⁴⁾ a. a. O.

zogen die letzten Autoren aus Acetylaceton und Isonitrosoacetessigester. Dagegen scheint die Knorr'sche Methode zu versagen für die Kombination von Amidoketonen mit Ketonen, ebenso wie diejenige mit komplizierten Keton-säureestern wie dem Succinylbernsteinsäureester. Bei synthetischen Versuchen mit dem letzteren fand der eine von uns¹⁾, daß die Kombination mit Amidoaceton sich in alkalischer Lösung bewerkstelligen läßt. Seitdem haben uns zahlreiche Versuche gelehrt, daß diese letztere Methode sich auf eine Reihe von Fällen anwenden läßt, bei welchen die Knorr'sche Methode versagt, und daß sie auch in solchen Fällen vorteilhaft angewendet werden kann, in welchen die Knorr'sche etwas umständlich zum Ziele führt, indem sie gestattet, Amidoketone mit Ketonen zu vereinigen und so *direkt* zu Pyrrolhomologen zu gelangen.

In der folgenden Mitteilung haben wir nach dieser Methode 1. Amidoketone mit Ketonen und 2. Amidoketone mit Ketonssäureestern behandelt. Schematisch verläuft die Reaktion nach folgendem Bilde:

Wir erhielten so folgende Homologe des Pyrrols:

In die β -Stellungen ließen sich auch nach dieser Methode längere Seitenketten nicht bringen und daher

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 489 (1910).

lieferte sie auch keines der isomeren Hämopyrrole. Die Ausbeuten sind in den einzelnen Fällen sehr verschieden und werden geschmälert durch die Entstehung der den jeweilig verwendeten Amidoketonen entsprechenden Pyrazine.

Die Amidoketone wurden im allgemeinen nach der Methode von Gabriel und Pinkus¹⁾ aus den Isonitrosoverbindungen dargestellt.

Die sämtlichen Versuche wurden so ausgeführt, daß die mit überschüssigem Alkali versetzte wäßrige Lösung des salzsauren Amidoketons mit dem betreffenden Keton oder Ketonsäureester in verschlossenen Flaschen bei gelinder Wärme stehen gelassen wurde.

I. Pyrrole aus Amidoketonen und Ketonen.

α,β' -Dimethylpyrrol.

Das Reaktionsgemisch wurde hergestellt aus 25 g (1,4 Mol.) Amidoacetonchlorhydrat und 10 g (1 Mol.) Aceton und 100 cem 30 prozentiger Natronlauge. Nach etwa 10 tägigem Stehen war das Aceton zum größten Teil verschwunden und es hatte sich eine Schicht von Dimethylpyrrol angesammelt. Die ganze Masse wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat unter Zusatz von Ammonsulfat ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des allergrößten Teils des Äthers auf dem Dampfbade das Pyrrol im Vakuum destilliert unter vollkommenem Schutz vor dem oxydierenden Einfluß der Luft. So wurden 4,5–4,8 g d. i. 30 Proz. der Theorie an Dimethylpyrrol gewonnen, die bei 10 mm zwischen 62 und 63° siedeten. Das Produkt zeigte sich identisch mit dem von Knorr²⁾ aus Isonitrosoaceton und Acetessigester zuerst gewonnenen Dimethylpyrrol. Ein nach dieser letzteren Methode dargestelltes Präparat ließ sich ebenso wie das nach unserer

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2200 (1893).

²⁾ a. a. O.

Methode gewonnene nach Marchlewski¹⁾ und Robel mit Diazobenzolchlorid zu einem zinnoberroten, in spitzen Nadeln krystallisierenden Produkte kuppeln.

I.	0,2352 g	gaben	0,6489 CO ₂	und	0,2000 H ₂ O.
II.	0,1726 g	„	0,4780 CO ₂ .		
	0,1720 g	„	23,2 ccm Stickgas bei 20° u. 714 mm Druck.		
		Ber. für		Gef.	
		C ₆ H ₉ N		I	II
C		75,79		75,24	75,53
H		9,47		9,51	—
N		14,74		14,76	—

α-Phenyl-β'-methylpyrrol.

10 g Amidoacetonchlorhydrat in 50 ccm 20 prozentiger Natronlauge und 5 g Acetophenon wurde 4 Wochen stehen gelassen. Bei der Wasserdampfdestillation wurde ein Teil des Acetophenons unverändert zurückgewonnen, dann erst ging das Pyrrol sehr langsam über und erstarrte in der Vorlage zu glänzenden weißen Krystallen. Das Produkt wurde abfiltriert und aus einer Mischung von 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1 g. Schmelzp. 152°. In Äther sehr leicht, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Gibt mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure kein krystallisiertes Pikrat.

	0,1200 g	gaben	0,3684 CO ₂	und	0,0760 H ₂ O.
	0,0934 g	„	7,8 ccm Stickgas bei 23° und 714 mm Druck.		
		Ber. für	C ₁₁ H ₁₁ N	Gef.	
C		84,08		83,73	
H		7,01		7,08	
N		8,91		9,05	

α,β,β'-Trimethylpyrrol.

20 g Amidoacetonchlorhydrat und 10 g Methyläthylketon in 100 ccm 30 prozentiger Kalilauge 20 Tage stehen gelassen, dann mit Dampf destilliert, wurden auf die gewöhnliche Weise verarbeitet. Das Produkt geht bei der Destillation im Vakuum bei 10 mm zwischen 71 und

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 260 (1910).

72,5° als farbloses Öl über, welches in der Eiskälte erstarrt, bei Zimmertemperatur wieder flüssig wird. Ausbeute 4,2 g, d. i. 28 Proz. der Theorie.

0,1591 g gaben 0,4492 CO₂ und 0,1399 H₂O.

0,1172 g „ 14,1 ccm Stickstoff bei 24° und 720 mm Druck.

	Ber. für C ₇ H ₁₁ N	Gef.
C	77,06	77,00
H	10,09	9,84
N	12,84	13,10

Pikrat. Mit feuchtätherischer Pikrinsäure liefert die ätherische Lösung des Pyrrols ein sofort ausfallendes Salz, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert unregelmäßig gezackte, gelbe, prismatische Blättchen bildet und bei 140° unter Zersetzung schmilzt.

0,1574 g gaben 0,2668 CO₂ und 0,0588 H₂O.

0,1252 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 25° und 718 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₇	Gef.
C	46,15	46,23
H	4,14	4,18
N	16,57	16,34

Das Pyrrol gibt nach Marchlewski und Robel (a. a. O.) mit Diazobenzolchlorid einen krystallisierten *Azofarbstoff*, welcher aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol umkrystallisiert in gelben, lang gestreckten, an beiden Enden zugespitzten Prismen krystallisiert. Schmelzpunkt 165—166°. Das Pyrrol ist identisch mit dem aus *Bilirubin* bei der Kalischmelze von Piloty und S. J. Thannhauser¹⁾ erhaltenen Trimethylpyrrol.

α-Äthyl-β,β'-dimethylpyrrol.

Aus 14 g Amidoacetonsalz, 10 g reinem Diäthylketon und überschüssiger 30 prozentiger Kalilauge entstanden bei zweimonatlicher Reaktionsdauer 0,4 g eines zwischen 77 und 78° bei 10 mm übergelenden farblosen Öles. Dasselbe wurde nur als *Pikrat* analysiert. Dieses letztere krystallisiert in breiten teilweise längsgestreiften

¹⁾ Diese Annalen 390, 202 (1912).

Prismen von hellgelber Farbe aus Alkohol und schmilzt bei 122,5°.

0,1306 g gaben 0,2304 CO₂ und 0,0567 H₂O.

0,1073 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 17,5° u. 716 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₇	Gef.
C	47,73	48,15
H	4,55	4,86
N	15,91	16,40

*α,β,α′-Trimethylpyrrol.*¹⁾

Durch Kondensation von Amidobutanon (β-Keto-γ-amidobutan) mit Aceton konnten wir den Aufbau des α,β,α′-Trimethylpyrrols ausführen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

8 g Amidobutanonchlorhydrat wurden in 40 ccm 20 prozentiger Natronlauge gelöst und nach Hinzufügung von 3 g reinem Aceton länger als 2 Monate stehen gelassen. Das gebildete Pyrrol war etwas pyrazinhaltig (Tetramethylpyrazin, Schmelzp. 86°). Es war nicht möglich, durch Wasserdampfdestillation der schwach schwefelsauer gemachten Lösung das Pyrazin völlig zurückzuhalten, da das gebildete Tetramethylpyrazinsulfat teilweise wieder hydrolysiert wird. Bei wiederholter fraktionierter Destillation des Pyrrols gelingt es aber schließlich, alles Pyrazin aus dem Trimethylpyrrol zu entfernen, das rein bei 16 mm zwischen 75,5 und 76,5° siedet. Die Ausbeute betrug 2,8 g, was 50 Proz. der theoretisch möglichen Menge entspricht. Mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure liefert das α,β,α′-Trimethylpyrrol kein krystallisierendes Pikrat.

¹⁾ Vgl. Knorr und Hess, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2762 (1911).

0,1298 g gaben 0,3688 CO₂ und 0,1170 H₂O.

0,1218 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 25° und 720 mm Druck.
Ber. für C₇H₁₁N Gef.

C	77,06	77,49
H	10,09	10,08
N	12,84	13,36

α,β,α'β'-Tetramethylpyrrol.

Die Reaktion zwischen Amidobutanon und Methyl-äthylketon verläuft nur langsam und unvollständig.

Die Bildung von Tetramethylpyrazin überwiegt die des Tetramethylpyrrols wesentlich, und stets bleibt auch bei langer Reaktionsdauer ein beträchtlicher Teil des Ketons unverändert.

Das bei der Vakuumdestillation erhaltene Gemisch der beiden Basen konnte nur durch fraktionierte Ausfällung mit Pikrinsäure getrennt werden. Dabei schied sich aus der ätherischen Lösung zunächst das Tetramethylpyrazinpikrat (Schmelzp. 191°) ab, und erst bei Zugabe des letzten Teiles der berechneten Menge Pikrinsäure fiel unter starker Dunkelfärbung der Lösung eine geringe Menge des dunkelgelben Tetramethylpyrrolsalzes aus. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine unregelmäßige Prismen vom Schmelzp. 125—126°. ¹⁾

0,1180 g gaben 0,2068 CO₂ und 0,0490 H₂O.

0,1143 g „ 16,7 ccm Stickgas bei 19,5° u. 721,5 mm Druck.
Ber. für C₄H₁₀N₄O₇ Gef.

C	47,73	47,80
H	4,55	4,65
N	15,91	16,19

Bei der Isolierung des Tetramethylpyrrols aus einer geringen Menge reinen Pikrats mit verdünnter Natronlauge zeigte es zwar den typisch pyrrolischen Geruch, ergab aber keine Rötung des Fichtenspanns, was mit den Erfahrungen Willstätters über tetrasubstituierte Pyrrole übereinstimmt.

¹⁾ Das Pikrat stimmt mit dem unterdessen von H. Fischer und E. Bartholomäus (Zeitschr. f. physiol. Chem. 80, S. 12) beschriebenen überein.

II. Pyrrolderivate aus Aminoketonen und Ketosäureestern.

 α, β' -Dimethylpyrrol- β -carbonsäureester.

1 Mol. Acetessigester und 1,3 Mol. Aminoacetonchlorhydrat in überschüssiger 20 prozentiger Natronlauge gelöst, wurde unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen. Der nach der Gleichung

gebildete Ester schied sich als krystallinischer Niederschlag aus, wurde abfiltriert und aus Petroläther umkrystallisiert und schmolz bei 75–76°; er ist identisch mit dem von Knorr¹⁾ aus Isonitrosoaceton und Acetessigester dargestellten Ester.

0,1984 g gaben 0,4688 CO₂ und 0,1334 H₂O.

0,1776 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 17° und 721 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₃ NO ₂	Gef.
C	64,67	64,44
H	7,78	7,52
N	8,38	8,93

Aus der alkalischen Mutterlauge des Esters kann man durch vorsichtiges Ansäuern noch etwas der freien Säure gewinnen, die bei 183° schmilzt.

 *β -Methylpyrrol.*a) *β -Methylpyrrol- α', β' -dicarbonestersäure,*

19 g Oxalessigester wurden in einer Auflösung von 16 g Ätzkali in 60 ccm Wasser gelöst, mit 11 g Amidoacetonchlorhydrat versetzt und einige Tage stehen gelassen. Dann wurde durch Ansäuern mit verdünnter

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3007 (1902).

Schwefelsäure in der Eiskälte die Estersäure ausgefällt, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die Estersäure ist in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leichter löslich, aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen, derben, monoklinen Prismen und schmilzt scharf bei 196°. Ausbeute 2—3 g.

0,1882 g gaben 0,3788 CO₂ und 0,0980 H₂O.

0,1382 g „ 9,3 ccm Stickgas bei 21° und 717 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO ₄	Gef.
C	54,82	54,89
H	5,58	5,82
N	7,11	7,37

b) *β-Methylpyrrol-β'(α')-monocarbonsäure.*

Die Estersäure wurde durch 20stündiges Kochen mit überschüssiger 20 prozentiger Kalilauge verseift. Die kalte alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein Teil der gebildeten Säure ausfiel. Der Rest wurde durch Extraktion mit Äther gewonnen. Aus der konz. ätherischen Lösung wurde die Säure in Form von nahezu farblosen Flocken erhalten. Es liegt Monocarbonsäure vor; die Verseifung der Estersäure geht also unter diesen Umständen unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure vor sich. Schmelzpunkt der Säure 149°, sie ist in Petroläther unlöslich, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Äther spielend leicht löslich.

0,1120 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 19° u. 710,6 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₇ NO ₂	Gef.
N	11,20	11,42

c) *β-Methylpyrrol.*

Die Monocarbonsäure wurde in Pastillen von etwa 1 g zusammengedrückt und im Metallbad in einem Fraktionierkölbchen erhitzt. Bei etwa 150° schmilzt sie unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, das Pyrrol destilliert im Kohlensäurestrom völlig farblos über und es hinterbleibt eine geringe Menge eines nahezu schwarzen Rückstandes. Das überdestillierte *β*-Methylpyrrol wurde in

wenig Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm siedet das Öl bei 45° und besitzt einen merkwürdigen an Indole erinnernden Geruch. Mit Sublimatlösung bildet es einen amorphen, weißen Niederschlag, mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure wurde kein krystallisiertes Pikrat erhalten.

0,1854 g gaben 0,3684 CO₂ und 0,1077 H₂O.

0,1421 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 18,5° u. 709,6 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₇ N	Gef.
C	74,07	74,20
H	8,64	8,90
N	17,28	17,09

α,β-Dimethylpyrrol.

a) *α,β-Dimethylpyrrol-α',β'-dicarbonestersäure,*

19 g Oxalessigester und 12,5 g salzsaures Amidobutanon wurden in überschüssiger Kalilauge gelöst und mehrere Tage stehen gelassen. Zur Entfernung des in ziemlich beträchtlichen Mengen gebildeten Tetramethylpyrazins wurde die Lösung vor der weiteren Verarbeitung ausgeäthert und dann die gebildete Estersäure durch vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Eiskälte ausgefällt. In Wasser und Äther ist die Estersäure schwer, in Alkohol leichter löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie kurze, abgestumpfte, rein weiße Prismen, die bei 201° unter CO₂-Abspaltung schmelzen.

0,1650 g gaben 0,3462 CO₂ und 0,0944 H₂O.

0,1445 g „ 8,9 ccm Stickgas bei 24° und 717 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ NO ₄	Gef.
C	56,87	57,22
H	6,16	6,40
N	6,63	6,68

b) α,β -Dimethylpyrrol- β' (α')-carbonsäure.

Die Estersäure wurde durch 20stündiges Kochen mit überschüssigem, 20prozentigem Kali verseift, und die entstandene Carbonsäure durch Ausäthern der vorsichtig angesäuerten Lösung gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther konnte die Säure gereinigt werden; sie scheidet sich dabei flockig aus und bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren schwach rosarot gefärbt. Auch in diesem Falle erfolgt die Verseifung der Estersäure unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure; die entstandene α,β -Dimethylpyrrol- β' (α')-monocarbonsäure schmilzt bei 188° .

0,1287 g	gaben 10,7 cem	Stickgas bei 17° und 715 mm Druck.
0,1529 g	„ 13,4 cem „ „ 19° „ 713 mm „ .	
Ber. für $C_7H_9NO_2$		Gef.
N	10,07	9,24 9,61

c) α,β -Dimethylpyrrol.

Die Kohlensäureabspaltung wurde durch Erhitzen der α,β -Dimethyl- β' (α')-pyrrolcarbonsäure auf 190 — 195° im Kohlensäurestrom ausgeführt; das farblos überdestillierende Öl wurde im Vakuum rektifiziert, wobei es konstant bei 62° und 11 mm übergang. Der Geruch des reinen α,β -Dimethylpyrrols erinnert an den des β -Methylpyrrols und ist von dem der anderen Pyrrolhomologen leicht zu unterscheiden.

0,1335 g	gaben 0,3715 CO ₂ und 0,1148 H ₂ O.	
0,1189 g	„ 15,9 ccm Stickgas bei 15° und 702 mm Druck.	
	Ber. für C ₆ H ₉ N	Gef.
C	75,79	75,89
H	9,47	9,62
N	14,74	14,64

Mit feuchtätherischer Pikrinsäure liefert das α,β -Dimethylpyrrol ein erst nach längerem Stehen in der Kälte als hellgelber Niederschlag ausfallendes *Pikrat*, das aus Alkohol umkrystallisiert, stark verfilzte, biegsame Nadelchen vom Schmelzp. $146,5^{\circ}$ bildet.

Die Analyse des Pikrats ergab, daß es im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Pyrrolpikraten nicht aus 1 Mol. des Pyrrols und 1 Mol. Pikrinsäure, sondern vielmehr aus 2 Mol. α,β -Dimethylpyrrol und 1 Mol. Pikrinsäure gebildet ist.

0,1472 g gaben 0,2786 CO_2 und 0,0714 H_2O .

0,1108 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 27° und 719 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_7$	Gef.
C	51,55	51,62
H	5,01	5,43
N	16,71	17,00

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle; von O. Wallach.

[Abhandlung CXIII.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 18. November 1912.)

Über das Vorkommen von Selbstreduktion bei der Entstehung hydroaromatischer Verbindungen.

(Mitbearbeitet von Paul Fry.)

Die Festigkeit, mit der in ungesättigten hydroaromatischen Verbindungen der Wasserstoff gebunden ist, ist eine sehr verschiedene. Neben recht beständigen Substanzen findet man solche, die mit besonderer Leichtigkeit Wasserstoff abgeben, um in Benzolverbindungen überzugehen. Letzteres trifft verständlicherweise öfter bei den *dihydro*- als bei den *tetrahydroaromatischen* Verbindungen zu und bei ersteren unter Umständen besonders leicht, wenn das Molekül Sauerstoff enthält. So spaltet z. B. Pinol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$,