

legen ist, dafs diese Anschauung aber ebenso wenig durch irgend welche Thatsache begründet werden kann. Es ist von Werth nunmehr vollständig darüber im Klaren zu sein, dafs zur Zeit der Einflufs der verschiedenen Dispersion der Körper auf ihr Lichtbrechungsvermögen auf theoretischem Wege nicht zu beseitigen ist. Man wird in Zukunft bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen chemischer Beschaffenheit und Brechungsvermögen die verschiedene Dispersion der Substanzen ohne weiteres hinnehmen müssen, oder nur versuchen können sie auf ganz andere, empirische Weise zu beseitigen.

Freiburg im Breisgau, im Juli 1886.

Synthetische Versuche mit dem Acetessigester;

von *Ludwig Knorr*.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingelaufen den 3. Juli 1886.)

II. Mittheilung : Ueberführung des Diacetbernsteinsäureesters und des Acetessigesters in Pyrrolderivate.

1. Capitel : Einwirkung von Ammoniak und primären Aminbasen auf den Diacetbernsteinsäureester.

Von der grossen Zahl der Substitutionsproducte des Pyrrols, welche die Theorie vorhersehen läfst, sind bis jetzt verhältnismässig wenige bekannt geworden. Die Mehrzahl derselben wurde durch Ciamician und seine Mitarbeiter *)

*) Dennstedt und Ciamician, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2581; **17**, 2951; siehe auch Liubavin, daselbst **2**, 100; Ciamician, daselbst **14**, 1055; Wiener Monatshefte **1**, 625 (α - und

aus dem Pyrrol des animalischen Theers durch Substitution gewonnen; ein Mono-, Di- und Trimethylpyrrol haben Weidel und Ciamician *) aus dem Thieröl isolirt. Direct durch Synthese konnten nur wenige erhalten werden. Es sind dies die Pyrrolcarbonsäure, welche Schwanert **) bei der Destillation des schleimsauren Ammoniaks neben ihrem Amid und dem Pyrrol selbst erhielt, ferner eine Reihe von Alkylpyrrolen ***) , welche bei der trockenen Destillation der entsprechenden schleimsauren Amine entstehen und alle das Alkyl an Stickstoff gebunden enthalten, das Tetrachlorpyrrol, das von Ciamician und Silber †) aus Dichlormaleinimid durch Behandlung mit Phosphorchlorid und Reduction des erhaltenen Perchlorids gewonnen wurde und endlich ein Derivat des hydrirten Pyrrols, das Trimethylpyrrolidin, welches Weil ††) durch eine Reihe von Operationen aus

β -Carbonsäure); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 104 (Pyrocoll); Ciamician und Dennstedt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2348; **17**, 432 (Acetylpyrrol, Pyrrolmethylketon); Ciamician und Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 881, 1466 (Pyrrolylendimethylketon); Ciamician und Magnaghi, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 414 (Carbonylpyrrol, Dipyrrolketon); Ciamician und Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 413, 1456 (Nitroderivate des Pyrrolmethylketons und Dinitropyrrol); Ciamician und Danesi, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1082 (Dinitropyrocoll und Mononitropyrrolcarbonsäure); V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1477, Ciamician und Silber, **17**, 142, Meyer und Stadler **17**, 1034 (Farbstoffe des Pyrrols).

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 65; **14**, 1338.

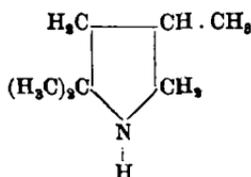
) Diese Annalen **116, 257.

***) Bell, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1866, 1962; Bell und Lapper, daselbst **9**, 936; **10**, 1862; Köttnitz, Journ. f. prakt. Chem. (II) **6**, 148; Lichtenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 933.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 553.

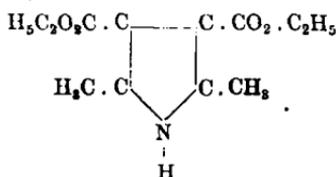
††) Inauguraldissertation, Erlangen 1885.

dem Diacetonamin darstellte und welchem wahrscheinlich folgende Constitution zukommt :



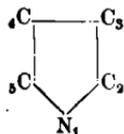
In der Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf den Diacetbernsteinsäureester habe ich eine Methode gefunden um eine Reihe von Pyrrolabkömmlingen synthetisch zu gewinnen.

Ammoniak und Diacetbernsteinsäureester vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von zwei Moleculen Wasser glatt zu dem (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester *) von der Formel :



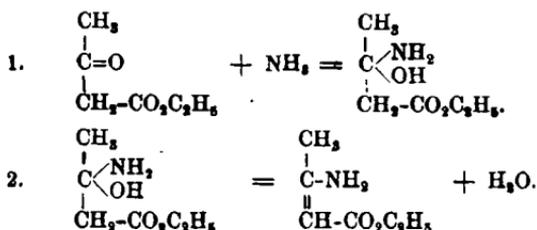
Da nach Collie **) die Einwirkung des Ammoniaks auf den Acetessigester in zwei Phasen verläuft :

*) Um eine rationelle Nomenklatur für die im Folgenden beschriebenen Pyrrolderivate zu gewinnen, werde ich die Stellung der substituierenden Reste mit den Zahlen 1 bis 5 bezeichnen im Sinne folgenden Schema's :

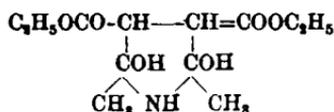


Diese Bezeichnungswiese hat vor der bisher gebräuchlichen den Vorzug, dafs sie auch die Bezeichnung der an den Stickstoff fixirten Gruppen gestattet. Sie schliesst sich an die von v. Baeyer gemachten Vorschläge „zur chemischen Nomenklatur“ (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 960) an.

) Diese Annalen **226, 299.



so ist es mir sehr wahrscheinlich, daß auch bei der Bildung des (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureesters erst eine Addition *) des Ammoniaks an die beiden Carbonylgruppen erfolgt und das intermediär gebildete Product :



Durch spontane Wasserabspaltung in den Dimethylpyrrol-dicarbonensäureester übergeht.

Durch allmählichen Abbau dieses Esters konnte ich folgende Verbindungen ableiten :

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonestersäure.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$ (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3)-monocarbonsäureester.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ (2, 5)-Dimethylpyrrol.

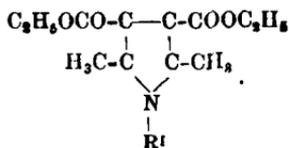
$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_3$ (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3)-monocarbonsäure.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ (2, 5)-Dimethylpyrrol.

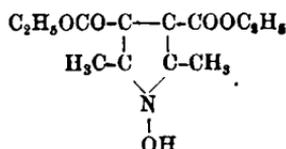
Das als Endproduct gewonnene Dimethylpyrrol erwies sich identisch mit einem früher von Weidel und Ciamician aus dem animalischen Theer isolirten Pyrrolhomologen, wodurch der Zusammenhang der von mir synthetisch gewonnenen Körper mit dem Pyrrol erwiesen ist.

*) Diese Anschauung hat bereits Erlenmeyer in einer Notiz über die Brenzweinsäure befürwortet.

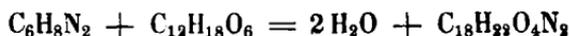
In ähnlicher Weise wie das Ammoniak reagiren die primären Aminbasen, Amidosäuren und secundären Hydrazine und führen zu Körpern der allgemeinen Formel



Hydroxylamin condensirt sich mit dem Diacetbernsteinsäureester zu einem Oxydimethylpyrroldicarbonsäureester der Formel



Phenylhydrazin reagirt unter gewissen Bedingungen mit dem Diacetbernsteinsäureester nach der Gleichung :



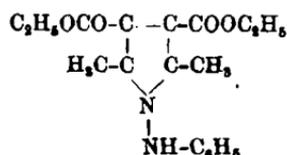
unter Bildung eines Körpers $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$, dessen Constitution bis jetzt nicht sicher festgestellt werden konnte.

Bei seiner Bildung können entweder beide Stickstoffatome des Phenylhydrazins, oder nur der Stickstoff der Amidogruppe mit den beiden Kohlenstoffatomen der Carbonylgruppen im Diacetbernsteinsäureester in Bindung getreten sein.

Dementsprechend muß sich die Verbindung entweder von einem Kern ableiten, der sich zum Pyridinkern verhielte, wie Pyridin zum Benzol,



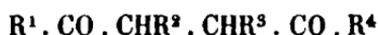
oder sie muß ein Derivat des hypothetischen (1)-Amidopyrrols, den (1)-Phenylamido-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester darstellen :



Ich habe den Körper früher *) unter dem Namen Phenyl-dimethylpyridazindicarbonsäureester beschrieben. Wegen der grossen Aehnlichkeit desselben und seiner Derivate mit den im Vorbergehenden erwähnten Pyrrolderivaten scheint mir jetzt die Auffassung desselben als Phenylamidodimethylpyrroldicarbonsäureester wohl die richtige.

Alle diese synthetisch gewonnenen Carbonsäureester lassen sich in ähnlicher Weise abbauen, wie der Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

Nachdem P a a l **) sowie L e d e r e r und P a a l ***) gezeigt haben, dafs in ähnlicher Weise wie der Diacetbernsteinsäureester auch Acetophenonaceton, Acetylaceton und Acetophenonacetessigester mit Ammoniak unter Bildung von Pyrrolderivaten reagieren, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs diese Reaction allgemein für die γ -Diketone der Formel



gültig ist.

Sie eignet sich daher, wie ich in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft **19**, 46 ausführlich dargelegt habe, zum Nachweis auch geringer Mengen dieser γ -Diketone und indirect zur Lösung mancherstellungsfragen.

Von den hier flüchtig skizzirten Pyrrolabkömmlingen sind viele schon früher ausführlich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft beschrieben worden.

Ich verweise deshalb an dieser Stelle auf die früheren

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 304, 308, 1568.

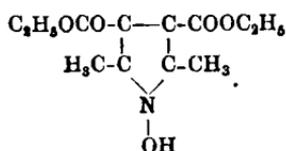
) Dasselbst **18, 367, 2251.

***) Dasselbst **18**, 2591.

Publikationen*) und will im Folgenden die Beschreibung der seither neugewonnenen Pyrrolderivate anschließen.

A. Einwirkung von Hydroxylamin auf den Diacetbernsteinsäureester.

Mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin reagiert der Diacetbernsteinsäureester ganz ähnlich wie mit Ammoniak. Es treten gleiche Molecüle beider Componenten unter Austritt von zwei Molecülen Wasser zu einem Körper $C_{13}H_{17}NO_5$ zusammen, dem sehr wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel zukommt:



Dementsprechend nenne ich denselben (1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester.

Er unterscheidet sich von dem (2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester charakteristisch durch seine ausgesprochen sauren Eigenschaften; dieselben scheinen durch die Oximgruppe bedingt zu sein.

Durch Verseifung konnten aus dem Ester zwei Säuren,

*) Der (2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester und seine Abkömmlinge finden sich beschrieben in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 302, 1559.

Der (2,5)-Dimethylpyrrol-(3)-carbon-(4)-essigsäureester und seine Derivate, aus α - β -Diacetglutarsäureester durch Einwirkung von Ammoniak gewonnen, sind beschrieben in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 47.

Der (1)-Phenylamido-(2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester und seine Derivate sind als Pyridazinderivate beschrieben in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 304, 308, 1568.

Die aus Methylamin, Anilin, β -Naphtylamin und Paratoluidin gewonnenen Pyrrolderivate sind beschrieben in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 302.

die (1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonestersäure und die (1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure erhalten werden. Die dritte Säure, deren Gewinnung aus dem Ester die Theorie vorhersehen läßt, die (1)-Oxy-(2, 5)-dimethyl-(3, 4)-dicarbonsäure konnte wegen ihres leichten Zerfalls in Kohlensäure und Monocarbonsäure nicht isolirt werden. Die Ester-säure verliert beim Erhitzen ein Molecül Kohlensäure und verwandelt sich in den Oxydimethylpyrrolmonocarbonsäureester, der sich weiter durch Verseifung in die Monocarbonsäure überführen läßt. Die Monocarbonsäure zerfällt bei 138° in Kohlensäure und das (1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol, das die Eigenschaften der Pyrrolhomologen besitzt, gleichzeitig aber seine Abstammung vom Hydroxylamin durch stark reducirende Wirkung auf ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung zu erkennen giebt. Die Oximgruppe verleiht ihm sauren Charakter.

(1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester.

Zur Gewinnung dieses Esters wurden 12 Theile *) salzsaures Hydroxylamin und 24 Theile Natriumacetat in Wasser gelöst, zu einer Lösung von 30 Theilen Diacetbernsteinsäureester in Eisessig gefügt und das Gemisch auf freier Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Der Eintritt der Reaction gab sich durch eine allmählich stärker werdende Gelbfärbung der erst wasserhellen Flüssigkeit zu erkennen. Mit dem Beginn des Siedens wurde die Masse vom Feuer genommen und sich selbst überlassen.

Beim Erkalten schied sich ein hellgelbes dickes Oel aus, das nach einiger Zeit zu prächtigen derben Krystallen erstarrte.

*) Verschiedene in kleinem Mafsstabe ausgeführte Versuche zeigten, dafs es gleichgiltig ist, ob Hydroxylamin im Ueberschufs angewandt wird und ob man freies oder salzsaures Hydroxylamin einwirken läßt.

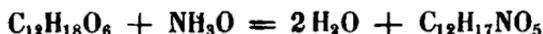
Das Rohproduct wurde in Alkohol aufgenommen, von einer geringen Menge einer in kaltem Alkohol schwer löslichen Substanz *) durch Filtration befreit und durch Wasserzusatz wieder als erstarrendes Oel ausgefällt.

Die aus Spirit oder Aether umkrystallisirte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 98 bis 100° und gab bei der Analyse auf Oxydimethylpyrroldicarbonsäureester stimmende Zahlen.

0,2227 g Substanz gaben 0,4592 CO₂ und 0,1325 H₂O.

| | Berechnet für C ₁₂ H ₁₇ NO ₅ | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 56,5 | 56,2 |
| H | 6,7 | 6,6. |

Die Vereinigung von Diacethernsteinsäureester und Hydroxylamin findet demnach in der Gleichung



ihren Ausdruck.

Der Ester ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Säuren, leicht löslich in verdünntem Alkali. Die Alkalisalze desselben werden aus ihrer wässerigen Lösung durch starke Laugen als weisse käsige Niederschläge gefällt.

Das Kalisalz C₁₂H₁₆KNO₅ fiel beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von 1 Molecül Ester und 1 Molecül Kaliumäthylat und Hinzufügen von etwas Aether als weisser Niederschlag aus, der mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

0,1428 g des Salzes lieferten 0,0403 K₂SO₄.

| | Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ KNO ₅ | Gefunden |
|---|---|----------|
| K | 13,8 | 12,7. |

*) Diese Substanz ist eine Säure, verpufft bei 193° ohne zu schmelzen und zeigt aus heissem Alkohol oder Wasser umkrystallisirt einen Stickstoffgehalt von 14,3 und 14,2 pC. Ich habe mir über die Constitution der Verbindung bis jetzt noch kein sicheres Urtheil bilden können. Das Dioxim des Diacethernsteinsäureesters C₁₂H₂₀N₂O₆ enthält 9,7 pC. Stickstoff.

Aus dem Kalisalz wurden durch Umsetzung die Salze der Schwermetalle gewonnen. Dieselben stellen meist unschöne flockige Niederschläge dar.

Kupfersulfat liefert eine braunrothe, rasch weifs werdende Fällung.

Das Silbersalz erscheint in weissen Flocken, die sich in der Wärme unter Abscheidung metallischen Silbers zersetzen.

Beim Kochen mit Säuren erleidet der Ester Verseifung. Er zeigt die Fichtenspanreaction der Pyrrolderivate in ausgezeichneter Weise.

Durch Verseifung des Esters mit Alkalien wurden, wie oben erwähnt, zwei Säuren gewonnen.

Die in der Kälte oder bei gelinder Wärme vorgenommene Verseifung blieb stets bei der Bildung der Estersäure stehen. Energischere Behandlung mit Alkalien führte zur Bildung der Monocarbonsäure, die ihre Entstehung der Zersetzung der intermediär gebildeten Dicarbonsäure verdanken mufs. Diese Dicarbonsäure in reinem Zustand zu isoliren gelang mir nicht, so viel ich auch die Versuchsbedingungen zu modificiren bemüht war.

(1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonestersäure.

Läfst man den eben beschriebenen Ester in alkalischer Lösung längere Zeit in der Kälte oder in gelinder Wärme stehen, so tritt Verseifung ein und Mineralsäuren fällen die Oxydimethylpyrrolcarbonestersäure, der nach dem Ergebnisse der Analyse ganz geringe Mengen Dicarbonsäure beigemischt scheinen.

Zweckmäßiger gewinnt man die Estersäure, wenn man den Ester mit überschüssigem alkoholischen Kali kocht, bis in einer Probe auf Wasserzusatz keine Ausscheidung von Ester mehr zu bemerken ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Essigsäure krystallisirt die Estersäure

in hübschen, moosartig verzweigten Nadelchen aus. Aus Alkohol umkrystallisirt erscheint sie in derben glänzenden Krystallen, die bei 185° unter lebhafter Kohlensäureabgabe sich zersetzen. Die Analyse der Krystalle führte zur Formel $C_{10}H_{13}NO_5$.

I. 0,1908 g Substanz gaben 0,3676 CO_2 und 0,0967 H_2O .

II. 0,2285 g " " 0,4390 " " 0,1157 "

III. 0,1794 g " " 10,1 cbcm N bei 11° und 748 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_5$ | Gefunden | | |
|---|-------------------------------------|----------|------|------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 52,9 | 52,6 | 52,4 | — |
| H | 5,7 | 5,6 | 5,6 | — |
| N | 6,2 | — | — | 6,6. |

(1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure.

Zur Gewinnung dieser Säure wurde die Lösung des Dicarbonsäureesters in überschüssiger Natronlauge mehrere Stunden gekocht, bis eine schwache Rothfärbung eintrat. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich erst etwas rothes Harz aus, welches rasch abfiltrirt wurde. Aus dem klaren Filtrat krystallisirte dann eine Säure in feinen Nadelchen, die mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet den scharfen Zersetzungspunkt 138° zeigten.

Die Analyse der Säure führte zur Zusammensetzung einer Monocarbonsäure des Oxydimethylpyrrols.

0,1484 g Substanz gaben 0,2931 Kohlensäure und 0,0773 Wasser.

| | Berechnet für $C_7H_9NO_3$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|----------|
| | | |
| C | 54,2 | 53,9 |
| H | 5,8 | 5,8. |

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser in derben Kryställchen. Beim längeren Kochen mit Wasser zerfällt sie unter Kohlensäureabgabe in ähnlicher Weise wie beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt.

Durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Wegkochen des Ammoniaküberschusses wurde das Ammoniaksalz und daraus durch Umsetzung die Salze der Schwermetalle gewonnen. Dieselben sind nicht charakteristisch, mit Ausnahme des Silbersalzes, das schon in der Kälte rasch unter Abscheidung metallischen Silbers zerfällt.

(1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureester.

Der Oxydimethylpyrrolcarbonsäureester wurde aus der Dicarbonestersäure gewonnen, indem dieselbe im Schwefelsäurebad auf etwa 190° erhitzt wurde, bis keine Kohlensäureabgabe mehr zu bemerken war. Es blieb der Monocarbonsäureester als dickes schweres Oel zurück, das bei der Destillation selbst bei vermindertem Druck Zersetzung erleidet und das deshalb nach längerem Stehen über Schwefelsäure ohne weitere Reinigung analysirt wurde.

0,2353 g Substanz gaben 15,8 cbcm N bei 14° und 752 mm Druck,

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|-----------------|----------|
| | $C_9H_{13}NO_3$ | |
| N | 7,7 | 7,8. |

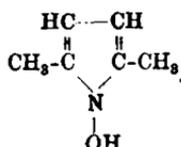
Die Estersäure zerfällt demnach beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und Monocarbonsäureester im Sinne der Gleichung :



Durch Verseifung mit verdünnter kochender Natronlauge wurde der Ester in eine Säure übergeführt, welche auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in feinen Nadelchen auskrySTALLISIRTE und sich durch den scharfen Zersetzungspunkt und alle übrigen Eigenschaften als die eben beschriebene (1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure zu erkennen gab.

(1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol.

In ähnlicher Weise wie die Estersäure verliert auch die Monocarbonsäure beim Erhitzen 1 Mol. Kohlensäure und verwandelt sich dabei in das Oxydimethylpyrrol der Formel :



Die reine Oxydimethylpyrrolcarbonsäure wurde in einem Kölbchen im Schwefelsäurebad so lange auf 140° erhitzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu bemerken war. Sie verwandelte sich dabei in ein schweres, dickflüssiges Oel, das durch Destillation nicht gereinigt werden konnte, da es sich dabei zum größten Theil zersetzt. Ueber Schwefelsäure getrocknet gab es bei der Analyse die auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ stimmenden Zahlen.

0,1081 g Substanz gaben 10,9 cbcm N bei 9° und 752 mm Druck.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|---------------------------------|----------|
| | $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ | |
| N | 12,6 | 12,0. |

Die Bildung des (1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrols findet ihren Ausdruck in der Gleichung :



Diese merkwürdige Substanz zeigt sowohl die Reactionen der Pyrrolhomologen, als auch einige des Hydroxylamins.

Sie wird durch Kochen mit Säuren in eine dem Pyrrolroth ähnliche Substanz verwandelt, giebt die Fichtenspanreaction in ausgezeichneter Weise, liefert mit Quecksilberchlorid eine käsige Doppelverbindung, unterscheidet sich aber von den Pyrrolhomologen durch ihre leichte Löslichkeit in wässrigem Alkali, welche sie ihrem Hydroxyl verdankt.

In Wasser und Säuren ist sie schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Kochen.

Herrn Dr. Hugo Weil, der mich bei der Ausführung dieses Abschnittes auf's eifrigste unterstützt hat, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

B. Einwirkung von primären Aminbasen, von Methylphenylhydrazin, von m-Toluyldiamin und Glycocoll auf den Diacetbernsteinsäureester;

von Ludwig Knorr und Anton Franzen.

(1, 2, 5)-Trimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester.

Dieser Ester entsteht ganz analog dem (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester beim Auflösen von Diacetbernsteinsäureester in Methylaminlösung, oder beim Vermischen heißer essigsaurer Lösungen der beiden Componenten. Aus starker Essigsäure oder aus Aetherligroin umkrystallisirt erhält man ihn in derben Krystallen vom Schmelzpunkt 72° und der Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO_4$.

I. 0,1115 g Substanz gaben 0,2515 CO_2 und 0,0789 H_2O .

II. 0,1980 g „ „ 0,4364 „ „ 0,1276 „

| | Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_4$ | Gefunden | |
|---|-------------------------------------|----------|------|
| | | I. | II. |
| C | 61,7 | 61,5 | 61,7 |
| H | 7,5 | 7,9 | 7,3. |

(1, 2, 5)-Trimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure.

Diese Säure ist ebenso wie ihr Ester früher bereits flüchtig beschrieben worden. Folgende Angaben sind zur Ergänzung nachzutragen. Die Säure wird aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes am besten durch heiße Essigsäure ausgefällt; man erhält sie so in feinen Nadeln, die mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet annähernd auf die Formel $C_9H_{11}NO_4$ stimmende Zahlen gaben.

0,1021 g Substanz gaben 0,2076 CO_2 und 0,0527 H_2O .

0,2140 g „ „ 14 cbcm N bei 12° und 743 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{11}NO_4$ | Gefunden | |
|---|----------------------------------|----------|-----|
| | | I. | II. |
| C | 54,8 | 55,4 | |
| H | 5,6 | 5,7 | |
| N | 7,1 | 7,5. | |

Das *neutrale Baryumsalz* der Trimethylpyrroldicarbon- säure wurde durch Umsetzung aus dem vorher erwähnten Kalisalze gewonnen. Dasselbe stellt einen mikrokrySTALLISCHEN Niederschlag vor und zeigt bei der Analyse die Zusammen- setzung $C_9H_9BaNO_4$.

0,228 g angewandtes Baryumsalz gaben 0,159 Baryumsulfat.

| | Berechnet für $C_9H_9BaNO_4$ | Gefunden |
|----|---------------------------------|----------|
| Ba | 41,3 | 41,0. |

Durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs wurde das saure Ammoniaksalz und daraus das saure Kobaltsalz der Säure dargestellt.

0,3662 g des Salzes lieferten 0,06535 Co_2O_3 .

| | Berechnet für $C_9H_{10}(NO_4)_2Co$ | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 13,1 | 13,1. |

Bei 258 bis 260° giebt die Trimethylpyrroldicarbon- säure stürmisch Kohlensäure ab und verwandelt sich in das

(1, 2, 5)-Trimethylpyrrol.

Dasselbe wurde mit BaO entwässert und destillirt; es ging bei 169° (Barometerstand 746 mm, corrigirter Siede- punkt 173°) als farbloses Oel über, das bei der Analyse die erwarteten Zahlen gab.

0,1184 g Substanz gaben 0,3373 Kohlensäure und 0,1058 Wasser.

0,136 g „ lieferten bei der Stickstoffbestimmung 14 cbcm N bei 6° und 756 mm Barometerstand.

| | Berechnet für $C_7H_{11}N$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|----------|
| C | 77,1 | 77,6 |
| H | 10,1 | 9,9 |
| N | 12,8 | 12,5. |

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer löslich in Wasser. Mit Wasser- dämpfen verflüchtigt sie sich leicht und ertheilt denselben einen

erfrischenden Fichtenharzgeruch. Ihre wässrige Lösung liefert mit Quecksilberchloridlösung einen käsigen Niederschlag und wird durch Eisenchloridlösung beim Kochen tief kirschroth gefärbt.

Der (1)-Phenyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester und die daraus durch Verseifung gewonnene (1)-Phenyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure wurden bereits früher ausführlich beschrieben. Nachzutragen ist nur die Beschreibung einiger Salze dieser Säure.

Das neutrale Calciumsalz der Säure krystallisirt in kleinen Krystallaggregaten.

0,3279 g des Salzes lieferten 0,1464 Calciumsulfat.

| | Berechnet für $C_{14}H_{11}CaNO_4$ | Gefunden |
|----|---------------------------------------|----------|
| Ca | 13,5 | 13,1. |

Das saure Calciumsalz stellt deutlich erkennbare Prismen dar.

0,4060 g Substanz gaben 0,0950 Calciumsulfat.

| | Berechnet für $(C_{14}H_{11}NO_4)_2Ca$ | Gefunden |
|----|---|----------|
| Ca | 7,2 | 6,9. |

(1)-Phenyl-(2, 5)-dimethylpyrrol.

Das Phenyldimethylpyrrol wurde durch Destillation seiner Dicarbonsäure dargestellt. Es destillirt bei 244° (Barometerstand 756 mm, corrigirter Siedepunkt 252°) und erstarrt in der Vorlage zu einer Krystallmasse vom Schmelzpunkt 51 bis 52°.

Es gleicht in seinen Eigenschaften dem Trimethylpyrrol, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, ertheilt denselben Fichtenharzgeruch, liefert in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag. Es zeigt die Fichtenspanreaction in ausgezeichneter Weise. Bringt man eine Spur der Substanz in eine Eisessiglösung von Phenanthrenchinon und fügt vorsichtig concentrirte Schwe-

felsäure zu, so tritt eine tief carminrothe Färbung ein, die beim Erhitzen in braunroth umschlägt (Laubenheimer'sche Reaction).

Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{13}N$.

0,2152 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 15 cbcm Stickstoff bei der Temperatur 10° und dem Barometerstand 757 mm.

| | Berechnet für $C_{12}H_{13}N$ | Gefunden |
|---|----------------------------------|----------|
| C | 8,2 | 8,3. |

Der (1)- β -Naphthyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester und die (1)- β -Naphthyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure sind ebenfalls in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 304 und 308 bereits ausführlich beschrieben. Zur näheren Charakterisirung letzterer Säure wurden die folgenden Salze dargestellt und analysirt.

Das *neutrale Baryumsalz* stellt ein mikrokrystallinisches Pulver dar.

0,360 g des Salzes gaben 0,1875 Baryumsulfat.

| | Berechnet für $C_{12}H_{13}BaNO_4$ | Gefunden |
|----|---------------------------------------|----------|
| Ba | 30,8 | 30,6. |

Das *saure Baryumsalz* bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird.

0,2046 g Substanz lieferten 0,0620 Baryumsulfat.

| | Berechnet für $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Ba$ | Gefunden |
|----|---|----------|
| Ba | 18,2 | 17,8. |

(1)- β -Naphthyl-(2, 5)-dimethylpyrrol

bildet sich beim Erhitzen seiner Dicarbonsäure über 260° ; es siedet, über Baryumoxyd getrocknet, bei einem Barometerstand von 756 mm bei 330° (corrigirter Siedepunkt 341°) und erstarrt in der Vorlage krystallinisch. Ein Präparat vom Schmelzpunkt 71° gab folgende Zahlen :

~ 0,1337 g Substanz gaben 0,4272 Kohlensäure und 0,0831 Wasser.

0,1476 g Substanz lieferten 8,4 cbcm Stickstoff bei 11° und 755 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{16}H_{15}N$ | Gefunden |
|---|----------------------------------|----------|
| C | 86,9 | 87,1 |
| H | 6,8 | 6,9 |
| N | 6,3 | 6,7. |

In allen seinen Eigenschaften gleicht das β -Naphtyldimethylpyrrol vollkommen dem Phenyltrimethylpyrrol; es ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien. Von Säuren wird es sehr schwer verharzt, Fichtenspanreaction und Laubenheimer'sche Reaction zeigt es in ausgezeichneter Weise. Mit Quecksilberchloridlösung giebt es eine käsige Doppelverbindung.

(1)- α -Naphtyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester.

Der Ester wurde nach der bekannten Methode dargestellt und aus einem Gemisch von Aether und Ligroin zur Analyse umkrystallisirt. Schmelzpunkt 91 bis 92°.

0,1265 g Substanz gaben 0,3373 Kohlensäure und 0,0720 Wasser.

| | Berechnet für $C_{22}H_{19}NO_4$ | Gefunden |
|---|-------------------------------------|----------|
| C | 72,3 | 72,7 |
| H | 6,3 | 6,8. |

(1)- α -Naphtyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure.

Das Kalisalz der α -Naphtyldimethylpyrroidicarbonsäure wurde, wie gewöhnlich, durch Verseifung mit alkoholischem Kali gewonnen. Seine wässerige Lösung liefs auf Zusatz heifser Essigsäure die α -Naphtyldimethylpyrroidicarbonsäure in centimeterlangen Nadeln ausfallen, welche über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}NO_4$ und den Zersetzungspunkt 244° zeigten.

0,1363 g Substanz gaben 0,350 Kohlensäure und 0,0628 Wasser.

0,2268 g „ lieferten 9,2 cbcm Stickstoff bei 16° und 745 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_4$ | Gefunden |
|---|-------------------------------------|----------|
| C | 69,9 | 70,0 |
| H | 4,9 | 5,1 |
| N | 4,5 | 4,6. |

Das *neutrale Kalisalz* der Säure, das bei der Verseifung des Esters entsteht und durch seine Unlöslichkeit in Alkohol leicht isolirt werden kann, stellt ein seideglänzendes Pulver dar.

0,320 g Substanz lieferten 0,1472 K_2SO_4 .

| | Berechnet für $C_{16}H_{12}K_2NO_4$ | Gefunden |
|---|--|----------|
| K | 20,3 | 20,6. |

Das *neutrale Baryumsalz*, aus dem Kalisalz durch Umsetzung gewonnen, krystallisirt in moosartigen Krystallcomplexen.

0,3644 g des Salzes lieferten 0,190 Baryumsulfat.

| | Berechnet für $C_{18}H_{15}BaNO_4$ | Gefunden |
|----|---------------------------------------|----------|
| Ba | 30,8 | 30,6. |

Das *saure Silbersalz* wird aus dem sauren Ammoniaksalz durch Fällung mit Silbernitrat als weißer, flockiger Niederschlag erhalten, der nach dem Aufkochen deutlich krystallinisch wird.

0,2076 g des Salzes hinterließen nach dem Glühen 0,0534 Silber.

| | Berechnet für $C_{18}H_{14}AgNO_4$ | Gefunden |
|----|---------------------------------------|----------|
| Ag | 25,9 | 25,7. |

(1)- α -Naphthyl-(2, 5)-dimethylpyrrol.

Im Metallbad auf etwa 250° erhitzt spaltet sich die α -Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure glatt in Kohlensäure und α -Naphtyldimethylpyrrol, welches bei 300 bis 305° (Barometerstand 757 mm, corrigirter Siedepunkt 310 bis 315°) siedet und in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrt. Es schmilzt bei 123°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, dagegen unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen destillirt

es etwas schwieriger als das methylyrte oder phenylyrte Dimethylpyrrol. Mit Quecksilberchlorid geht es eine käsige Doppelverbindung ein. Die Fichtenspanreaction und die Laubenheimer'sche Reaction zeigt es sehr schön.

0,1166 g Substanz lieferten 6,5 cbcm Stickstoff bei 10° und 744 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{18}H_{18}N$ | Gefunden |
|---|----------------------------------|----------|
| N | 6,3 | 6,5. |

Methylphenyl-(1)-amido-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester.

Aequivalente Mengen Methylphenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester wurden in Eisessiglösung längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich auf Zusatz von Wasser der Methylphenylamidodimethylpyrroldicarbonsäureester als gelbes Oel ab. Es wurde in ätherischer Lösung mit Alkali und Säure gewaschen und erschien nach dem Verdunsten des Aethers wieder als schweres Oel, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Wir sahen deshalb von einer Analyse des Esters ab und verarbeiteten ihn auf die

Methylphenyl-(1)-amido-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure.

Das Kalisalz dieser Säure schied sich beim Kochen des Esters mit alkoholischem Kali als mikrokrystallinisches, in Alkohol unlösliches Pulver ab. Seine heisse wässrige Lösung liefs auf Zusatz von heifser Essigsäure die Methylphenylamidodimethylpyrroldicarbonsäure in prismatischen Nadeln fallen, welche zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,1747. g Substanz gaben bei der Analyse 0,4022 Kohlensäure und 0,0884 Wasser.

| | Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---------------------------------------|----------|
| C | 62,5 | 62,8 |
| H | 5,5 | 5,6. |

Das saure Silbersalz wurde durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Wegkochen des Ammoniaküberschusses und Umsetzung des sauren Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als weißer flockiger Niederschlag gewonnen.

0,1717 g des Salzes hinterließen beim Glühen 0,0469 Silber.

| | Berechnet für $C_{15}H_{16}AgNO_4$ | Gefunden |
|----|---------------------------------------|----------|
| Ag | 27,4 | 27,3. |

Bei 231° zerfällt die Methylphenylamidodimethylpyrroldicarbonensäure in Kohlensäure und das

Methylphenyl-(1-amido-(2,5)-dimethylpyrrol.

Die Dicarbonensäure des Methylphenylamidodimethylpyrrols wurde im Metallbade über ihren Zersetzungspunkt erhitzt. Unter stürmischer Kohlensäureentwicklung destillierte das Methylphenyldimethylpyrrol über. Es siedet bei einem Barometerstand von 753 mm bei circa 300° (corrigirter Siedepunkt 310°) und stellt frisch destillirt ein farbloses Oel vor, das bald zu einer weißen, luftempfindlichen Krystallmasse erstarrt. Es gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem Phenyl-dimethylpyrrol und den beiden Naphtyldimethylpyrrolen, ist flüchtig mit Wasserdampf, dem es einen an Fichtenharz erinnernden Geruch ertheilt, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, bildet mit Quecksilberchlorid eine käsige Doppelverbindung und zeigt die Laubenheimer'sche Reaction und die Röthung eines Fichtenspens beim Kochen mit Säuren in ausgezeichneter Weise. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 41°.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Werthe :

0,1228 g Substanz gaben 14,4 cbcm Stickstoff bei 15° und 751 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2$ | Gefunden |
|---|------------------------------------|----------|
| C | 14,0 | 13,8. |

m-Amido-(1)-tolyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester.

Diamine scheinen bei der Einwirkung auf Diacetbernsteinsäureester zwei Reihen von Pyrrolderivaten liefern zu können, je nachdem blofs eine Amidogruppe des Diamins oder beide mit Diacetbernsteinsäureester in Reaction treten.

Kocht man äquivalente Mengen Diacetbernsteinsäureester und *m*-Toluylendiamin (vom Schmelzpunkt 99°) in Eisessiglösung am Rückflufkühler, so bildet sich ausschliesslich der Amidotolyldimethylpyrroldicarbonsäureester. Er fällt auf Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung als schweres Oel aus, das rasch krystallinisch erstarrt. Die Amidogruppe verleiht ihm stark basischen Charakter. Beim Umkrystallisiren des Esters aus Alkohol erscheint er in derben Prismen, welche bei 100° getrocknet den Schmelzpunkt 134° und die Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2O_4$ zeigen.

- I. 0,1573 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3817 Kohlensäure und 0,0989 H_2O .
 II. 0,1516 g Substanz gaben 0,3682 Kohlensäure und 0,0950 Wasser.
 0,1322 g " " bei der Stickstoffbestimmung 9,5 cbcm Stickstoff bei 11° und 730 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_4$ | Gefunden | |
|---|---------------------------------------|----------|------|
| | | I. | II. |
| C | 66,3 | 66,2 | 66,2 |
| H | 6,9 | 7,0 | 6,9 |
| N | 8,1 | — | 8,2. |

m-Amido-(1)-tolyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali verwandelt sich der Amidotolyldimethylpyrroldicarbonsäureester in kurzer Zeit in das neutrale Kalisalz der Amidotolyldimethylpyrroldicarbon-

säure, welche sich in hübschen, perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. Aus der mit heifser Essigsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Kalisalzes krystallisirt beim Erkalten die Amidotolyldimethylpyrroldicarbonensäure in gelben Blättchen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2O_4 + 2H_2O$.

0,2925 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Säure verloren bei 110° 0,0331 Wasser.

| | Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_4 + 2H_2O$ | Gefunden |
|------------------|---|----------|
| H ₂ O | 11,1 | 11,3. |

0,1822 g der Säure gaben 0,418 Kohlensäure und 0,0948 Wasser.

0,2198 g „ „ lieferten bei der Stickstoffbestimmung 18,5 cbcm Stickstoff bei 9° und 741 mm Barometerstand.

| | Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_4$ | Gefunden |
|---|---------------------------------------|----------|
| C | 62,5 | 62,6 |
| H | 5,6 | 5,8 |
| N | 9,7 | 9,9. |

Die Amidotolyldimethylpyrroldicarbonensäure löst sich als Amidosäure leicht in Mineralsäuren und in Alkalien. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus starker Essigsäure erhält man sie in hübschen Blättchen krystallisirt. Auf 203° erhitzt spaltet sich die wasserfreie Säure in Kohlensäure und das

m-Amido-(1)-tolyl-(2, 5)-dimethylpyrrol.

Dasselbe siedet bei 312° (Barometerstand 751 mm) unzersetzt. Corrigirter Siedepunkt 322° . Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Säuren, Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, liefert mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung und zeigt die *Laubenheimer'sche* Reaction, sowie die *Fichtenspanreaction* der Pyrrol-derivate. Frisch destillirt stellt es ein schwach gelbes Oel vor, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

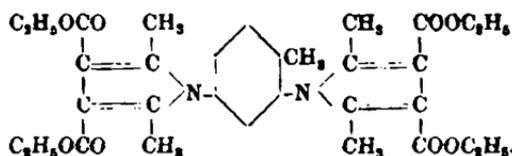
Ein Präparat vom Schmelzpunkt 73° lieferte bei der Stickstoffbestimmung die erwarteten Zahlen.

0,100 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 13° und 746 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2$ | Gefunden |
|---|------------------------------------|----------|
| N | 14,0 | 14,0. |

(1)-Toluylen-di-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester.

Erhitzt man m-Toluylendiamin (Schmelzpunkt 99°) mit überschüssigem Diacetbernsteinsäureester in Eisessiglösung längere Zeit im Einschmelzrohr auf 150 bis 160°, so treten beide Amidogruppen mit je einem Molecül Diacetbernsteinsäureester in Reaction, unter Bildung eines Toluylen-di-(dimethylpyrroldicarbonsäureesters) von folgender Constitutionsformel :



Der Ester wurde aus der Eisessiglösung durch Wasser als schweres Oel von blauer Fluorescenz gefällt, das in ätherischer Lösung mit Alkali und Säure gewaschen wurde, aber selbst nach tagelangem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Wir verzichteten deshalb auf eine Analyse des Esters und führten denselben sofort durch Verseifung mit alkoholischem Kali in die

(1)-Toluylen-di-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäure über. Das neutrale Kalisalz dieser Säure schied sich bei der Verseifung des Esters als ein in Alkohol unlösliches, weißes Krystallpulver aus. Aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes wurde die Toluylen-di-(dimethylpyrroldicarbonsäure) durch verdünnte Salzsäure in der Siedehitze ausgefällt und aus starker Essigsäure umkrystallisirt. Die reine Säure zeigte

den Zersetzungspunkt 247 bis 248° und gab bei der Analyse folgendes Resultat :

- I. 0,1224 g Substanz lieferten 0,2711 Kohlensäure und 0,0572 Wasser.
 II. 0,1594 g " " 0,3548 " " 0,074 "
 0,1856 g " gaben bei der Stickstoffbestimmung 10 ccm
 Stickstoff bei 10° und dem Barometerstand 751 mm.

| | Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_8$ | Gefunden | |
|---|---------------------------------------|----------|------|
| | | I. | II. |
| C | 60,8 | 60,4 | 60,7 |
| H | 4,8 | 5,1 | 5,1 |
| N | 6,2 | — | 6,4. |

Die Säure ist schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Das neutrale Kalisalz der Säure wurde bei der Verseifung des Esters gewonnen. Bei 100° getrocknet lieferte es auf die Formel $C_{23}H_{18}K_4N_2O_8$ stimmende Zahlen.

0,2366 g des Salzes gaben 0,1334 K_2SO_4 .

| | Berechnet für $C_{23}H_{18}K_4N_2O_8$ | Gefunden |
|---|--|----------|
| K | 25,7 | 25,8. |

Bei 248° zerfällt die Toluylen-di-(dimethylpyrroldicarbon- säure) in Kohlensäure und ein schweres Oel, das bei der Destillation theilweise Zersetzung erleidet und deshalb nicht analysenrein gewonnen werden konnte. Es zeigt alle Reactionen der im Vorhergehenden beschriebenen, aromatisch substituirten Dimethylpyrrole, stellt daher sehr wahrscheinlich das Toluylen- di-(dimethylpyrrol) dar.

(2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureester-(1)-essigsäure.

Wird die essigsäure Lösung gleicher Molecüle Glycocoll und Diacetherbernsteinsäureester einige Stunden gekocht, so kry- stallisirt aus der erkalteten Lösung die Dimethylpyrroldicarbon- säureesteressigsäure in wohlausgebildeten Krystallen. Sie ist eine ausgesprochene Säure, leicht löslich in Alkalien, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit heifser Essigsäure krystallisirt die Säure in wohlausgebildeten, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 169° und der Zusammensetzung $C_{14}H_{19}NO_6$.

0,1375 g Substanz gaben 0,2848 Kohlensäure und 0,0798 Wasser.
0,252 g „ lieferten bei der Stickstoffbestimmung 10,8 ccm Stickstoff bei 10° und 743 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_6$ | Gefunden |
|---|-------------------------------------|----------|
| C | 56,6 | 56,4 |
| H | 6,4 | 6,4 |
| N | 4,7 | 5,0. |

Das Bleisalz der Säure krystallisirt in deutlich erkennbaren Prismen.

0,4856 g des Bleisalzes lieferten 0,1826 g $PbSO_4$.

| | Berechnet für $(C_{14}H_{19}NO_6)_2Pb$ | Gefunden |
|----|---|----------|
| Pb | 25,9 | 25,7. |

(2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbon-(1)-essigsäure.

Das neutrale Kalisalz dieser Säure scheidet sich als mikrokrySTALLINISCHES Pulver ab, wenn man den eben beschriebenen Ester mit überschüssigem alkoholischen Kali kocht. Aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt auf Zusatz von heifser verdünnter Salzsäure die Dimethylpyrroldicarbonessigsäure als krystallinischer Niederschlag aus. Mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet gab die Säure bei der Analyse die folgenden Zahlen :

0,1178 g Substanz gaben 0,2152 Kohlensäure und 0,0512 Wasser.
0,1272 g „ lieferten bei der Stickstoffbestimmung 6,5 ccm Stickstoff bei 10° und 733 mm Barometerstand.

| | Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_6$ | Gefunden |
|---|-------------------------------------|----------|
| C | 49,8 | 49,8 |
| H | 4,6 | 4,8 |
| N | 5,8 | 5,9. |

Das neutrale Kaliumsalz der Säure, das bei der Verseifung der Dimethylpyrroldicarbonsäureesteressigsäure gewonnen wurde, gab, ohne weitere Reinigung, bei der Analyse Zahlen, welche annähernd auf die Formel $C_{10}H_8K_2O_6$ stimmen.

0,3502 g des Salzes lieferten 0,2446 K_2SO_4 .

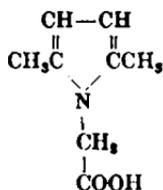
| | Berechnet für $C_{10}H_8K_2O_6$ | Gefunden |
|---|------------------------------------|----------|
| K | 32,9 | 31,3. |

Das saure Silbersalz von der Formel $C_{10}H_7Ag_2O_6$ wurde durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs und Umsetzung des Ammoniaksalzes mit Silbernitratlösung als weißer, mikrokristallinischer Niederschlag gewonnen.

0,3124 g Silbersalz hinterließen beim Glühen 0,1476 Silber.

| | Berechnet für $C_{10}H_7Ag_2O_6$ | Gefunden |
|----|-------------------------------------|----------|
| Ag | 47,5 | 47,3. |

Beim Erhitzen auf 214° spaltet sich die Dimethylpyrroldicarbonessigsäure in Kohlensäure und eine ölige Substanz, welche nicht analysenrein gewonnen werden konnte, da sie sich bei der Destillation unter Bildung eines sauer reagirenden Destillates, welches an der Luft rasch eine tiefgrüne Färbung annimmt, zersetzt. Indefs sprechen alle Eigenschaften der Substanz dafür, daß sie die (2,5)-Dimethylpyrrol-(1)-essigsäure der Formel



enthält.

Das Destillat zeigt die meisten Pyrrolreactionen. Es liefert die Fichtenspanreaction in ausgezeichneter Weise, vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu einer käsigen Doppel-

verbindung, und seine wässrige Lösung wird beim Kochen mit Eisenchloridlösung blutroth gefärbt. Es löst sich in Wasser und Alkalien leicht auf. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Leider stand uns so wenig von dieser Substanz zu Gebote, dafs auf eine nähere Untersuchung und Reinigung derselben verzichtet werden mußte.

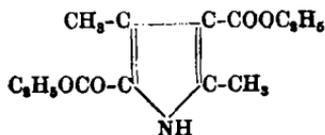
2. Capitel: Ueberführung des Acetessigesters in Pyrrol-derivate.

Von geringerem allgemeinen Interesse als die in dem vorhergehenden Capitel beschriebene Pyrrolsynthese ist die im Folgenden beschriebene Gewinnung eines Pyrrolderivates aus dem Acetessigester bei der Behandlung mit salpetriger Säure und nachfolgender Reduction. Ich hatte die Bildung dieses Pyrrolderivates zuerst bei der Behandlung des Paramidoacetessigesters mit salpetriger Säure und der Reduction des erhaltenen öligen Products beobachtet *) und glaubte damals die complicirte Reaction am besten durch die Annahme eines hypothetischen Zwischenproducts, des Isonitroso- β -imidobuttersäureesters, erklären zu können. Die genauere Untersuchung dieses Vorgangs hat indess die Unrichtigkeit dieser Annahme bewiesen.

Das Pyrrolderivat verdankt seine Entstehung der gleichzeitigen Anwesenheit von Acetessigester und Nitrosoacetessigester, welche in molecularen Mengen gemischt, dasselbe bei der Reduction in ziemlich guter Ausbeute (30 pC. der Theorie) entstehen lassen.

Der gewonnene Körper stellt ein Isomeres des symmetrischen (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureesters dar, es kann ihm somit nur die unsymmetrische Formel :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1635.



zukommen.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich der Körper jetzt aus dem Acetessigester gewinnen läßt, konnte ich denselben eingehender untersuchen und die früher mit ganz geringen Mengen Materials gemachten Beobachtungen wesentlich ergänzen.

Durch successive Verseifung und Kohlensäureabspaltung ließen sich daraus die folgenden Pyrrolderivate gewinnen :

Dimethylpyrroldicarbonsäureester $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

Zwei isomere Dimethylpyrroldicarbonestersäuren $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$.

Dimethylpyrroldicarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$

Dimethylpyrrol $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$

Dimethylpyrrolmonocarbon-
säureester $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Dimethylpyrrolmonocarbon-
säure $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$.

Dimethylpyrrol $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$.

(2,4)-Dimethylpyrrol-(3,5)-dicarbonsäureester *).

Der Ester entsteht wie erwähnt bei der Reduction eines Gemenges äquivalenter Mengen von Acetessigester und Nitrosoacetessigester. Die Reduction wird am bequemsten durch Zinkstaub **) in essigsaurer Lösung bewirkt.

Es läßt sich bei der Darstellung des Esters die lästige Isolirung des Nitrosoacetessigesters umgehen, indem man nach folgender Methode verfährt :

7 Th. Acetessigester werden in starker Essigsäure auf-

*) Nomenklatur siehe Seite 292 Anmerkung.

**) Auch andere Reductionsmittel, wie z. B. Natrium und Alkohol oder Chlorzinklösung und Zinkstaub können in Verwendung kommen.

gelöst und 2 Th. Natriumnitrit ($\frac{1}{2}$ Aequivalent) in concentrirter Lösung unter guter Abkühlung eingetragen. Das so gewonnene Gemisch, welches Acetessigester und Nitrosoacetessigester in äquivalenten Mengen enthält, wird unter guter Kühlung allmählich mit etwa 25 Th. Zinkstaub versetzt und die Reaction schliesslich durch Aufkochen der Reactionsmasse vollendet. Nachdem der Zinkstaub durch rasche Filtration auf der Pumpe entfernt worden, läßt die heisse essigsäure Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser das Pyrrolderivat in Form feiner verfilzter Nadeln fallen, die nach dem Waschen mit Wasser zweckmäsig aus verdünntem Alkohol oder starker Essigsäure umkrystallisirt werden. Man erhält bei diesem Verfahren 33 pC. des angewandten Acetessigesters an Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

Die Analyse gab Zahlen, die auf die Formel $C_{12}H_{17}NO_4$ stimmen.

- I. 0,1433 g Substanz gaben 0,3173 CO_2 und 0,0939 H_2O .
 II. 0,0634 „ „ „ 0,1400 „ „ 0,0414 „
 III. 0,1222 „ „ „ 6,4 cbcm N bei 16° und 743 mm Druck.
 IV. 0,1082 g Substanz gaben 5,7 cbcm N bei 16° und 742 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{12}H_{17}NO_4$ | Gefunden | | | |
|---|-------------------------------------|----------|------|------|------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 60,3 | 60,4 | 60,2 | — | — |
| H | 7,1 | 7,3 | 7,3 | — | — |
| N | 5,9 | — | — | 5,8 | 6,0. |

Der Dimethylpyrroldicarbonsäureester ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Aether und Ligroin. Der Schmelzpunkt des reinen Products liegt bei 134 bis 135° .

Der Ester besitzt schwach saure Eigenschaften. Er liefert in concentrirter alkoholischer Lösung auf Zusatz von alkoholischem Kali ein Kalisalz von der Formel $C_{12}H_{16}KNO_4$.

0,1378 g Substanz gaben 0,44 K_2SO_4 .

| | Berechnet für $C_{12}H_{16}KNO_4$ | Gefunden |
|---|--------------------------------------|----------|
| K | 14,1 | 14,3. |

Dasselbe entsteht auch bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf den in absolutem Aether gelösten Ester.

Basische Eigenschaften besitzt der Ester nicht; er ist unlöslich in starker Salzsäure und zeigt daher direct die Fichtenspanreaction nicht.

Durch diese Eigenschaften unterscheidet er sich charakteristisch von dem isomeren (2, 5)-Dimethyl-(3, 4)-dicarbonsäureester, der ausgesprochen basische Eigenschaften besitzt, ein schönes Chloroplatinat liefert und die Fichtenspanreaction in ausgezeichneter Weise zeigt.

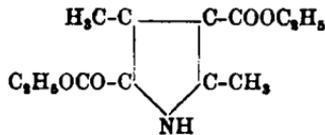
Dieselbe ist bei dem unsymmetrischen Ester auch leicht zu beobachten, wenn man ihn vor der Probe mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt hat.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Dimethyldicarbonsäureester in der Kälte unverändert auf und kann aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden werden. Beim Erwärmen dagegen tritt Verseifung und Kohlensäureentwicklung ein, indem der Ester ziemlich glatt in unsymmetrisches Dimethylpyrrol verwandelt wird, das nach dem Verdünnen der Schwefelsäure und Uebersättigen mit Alkali durch Wasserdampf leicht isolirt werden kann. Es ist dies die bequemste Methode zur Darstellung dieses Körpers.

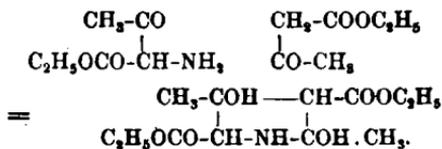
Längeres Kochen mit wässrigem Alkali führt den Ester vollständig in die (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäure über; dieselbe Umwandlung gelingt beim längeren Verseifen mit überschüssigem alkoholischen Kali. Wendet man nicht einen bedeutenden Ueberschufs an, so entsteht als Hauptproduct der eine von den beiden isomeren (2, 4)-Dimethylpyrrol-dicarbonsäuremonoäthylestern. Wird die Verseifung im Rohr

bei 150 bis 160° ausgeführt, so entsteht als Hauptproduct das Dimethylpyrrol.

Dem Dimethylpyrroldicarbonsäureester muß wie oben erwähnt die Formel zukommen :



Die Entstehung desselben bei der Reduction von Nitrosoacetessigester und Acetessigester ist schwer zu erklären, da ein Zwischenproduct bis jetzt nicht gefaßt werden konnte. Man kann sich den Vorgang so denken, daß die Nitrosogruppe des Nitrosoacetessigesters durch Reduction in die Amidogruppe verwandelt wird und daß dann gleichzeitig die Ketongruppe des Nitrosoacetessigesters in die Methylengruppe des Acetessigesters nach Art der Aldolbildung condensirend eingreift, während sich die Amidogruppe an das Carbonyl des Acetessigesters addirt, analog der Einwirkung des Ammoniaks auf den Acetessigester :



Durch spontane Wasserabspaltung *) würde sich dann die Bildung des unsymmetrischen (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäureesters aus dem hypothetischen Zwischenproduct leicht erklären lassen.

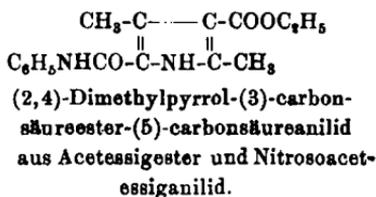
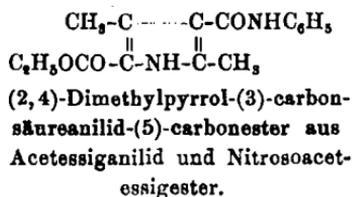
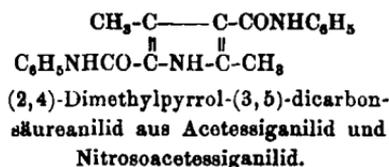
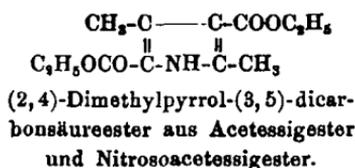
Paramidoacetessigester und Kuckerts Methylamidoacetessigester liefern mit Nitrosoacetessigester gemeinschaftlich

*) Man vergleiche die Bildung des symmetrischen (2, 5)-Dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureesters. Seite 293.

reducirt gleichfalls den (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbon-
säureester, indem sie unter Abspaltung von Ammoniak resp.
Methylamin vorübergehend in Acetessigester zurückverwandelt
werden.

Das Acetessiganilid kann an Stelle des Acetessigesters,
das Nitrosoacetessiganilid an Stelle des Nitrosoacetessigesters
in die Reaction eintreten.

Diese vier Körper können in viererlei Weise combinirt
werden und liefern dementsprechend vier Producte von den
Formeln :



So liefern alle vier mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt
das (2, 4)-Dimethylpyrrol. In diesen Reactionen spricht sich
die nahe Verwandtschaft des Acetessiganilids mit dem Acet-
essigester deutlich aus. (Man vergleiche die erste Mittheilung
dieser Abhandlung, diese Annalen **236**, 69.)

(2, 4)-Dimethylpyrrol-(?)-dicarbonestersäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde der Dimethylpyrrol-
dicarbonensäureester mit überschüssigem alkoholischen Kali so
lange gekocht, bis in einer Probe Wasser keine Trübung
mehr hervorrief. Eine geringe Menge eines in Alkohol
schwer löslichen Kalisalzes wurde durch Filtration entfernt
und durch Aetherzusatz das Kalisalz der Säure ausgefällt.

Es erschien in hübschen schneeweißen Krystalldrusen. In Wasser gelöst liefs es auf Zusatz von heifser Essigsäure die Estersäure in Nadelflocken fallen, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es wurden so prächtige Nadeln gewonnen, die bei 202° unter Kohlensäureabgabe schmolzen und bei der Analyse die auf die Formel $C_{10}H_{13}NO_4$ stimmenden Zahlen gaben.

- I. 0,1171 g Substanz gaben 0,2424 CO_2 und 0,0673 H_2O .
 II. 0,1470 g " " 0,3070 " " 0,0809 "
 III. 0,1160 g " " 6,9 cbcm Stickstoff bei 10° und
 742 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_4$ | Gefunden | | |
|---|-------------------------------------|----------|------|------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 56,9 | 56,5 | 57,0 | — |
| H | 6,2 | 6,4 | 6,1 | — |
| N | 6,6 | — | — | 6,9. |

Die Säure ist nahezu unlöslich in Wasser; Blei- und Silbersalz sind weifse amorphe Niederschläge. Silbersalze verschiedener Darstellung gaben annähernd die auf die Formel $C_{10}H_{13}AgNO_4$ stimmenden Zahlen.

- I. 0,1616 g des Salzes gaben geglüht 0,0540 Silber.
 II. 0,1210 g " " " " 0,0418 "

| | Berechnet für $C_{10}H_{13}AgNO_4$ | Gefunden | |
|----|---------------------------------------|----------|-------|
| | | I. | II. |
| Ag | 34,0 | 33,4 | 34,5. |

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Estersäure in Kohlensäure und (2, 4)-Dimethylpyrrol-(?)-monocarbonsäureester.

Mit wässrigem oder alkoholischem Kali längere Zeit gekocht verwandelt sie sich in die (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäure.

Die Theorie läfst die Existenz zweier isomeren (2, 4)-Dimethylpyrroldicarbonestersäuren :



voraussehen.

Welche von beiden Formeln der eben beschriebenen Säure zukommt, konnte nicht entschieden werden.

Die *isomere Estersäure* entsteht bei der Verseifung in so untergeordneter Menge, daß sie nicht näher untersucht werden konnte.

Das oben erwähnte schwerlösliche Kalisalz gehört offenbar dieser isomeren Säure an; es wurde in's Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterließ die Säure beim Eindampfen in schwach gefärbten Krystallen, die aus Wasser oder Aether krystallisiert werden konnten. Die Säure löst sich in Wasser und Alkohol leichter als die isomere Säure, schmilzt bei 197° unter Abgabe von Kohlensäure und Bildung eines niedriger schmelzenden Sublimats, das wahrscheinlich den entsprechenden Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester darstellt. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Blei- und Silbersalz sind hübsch krystallisierte Körper, während die entsprechenden Salze der isomeren Säure amorph sind. Wegen des spurenweisen Auftretens der Säure konnte nicht genügend Material für eine Analyse gewonnen werden.

(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäure.

Diese Säure wird am zweckmäßigsten durch Verseifung ihres Aethylesters mit wässriger Natronlauge gewonnen. Sie fällt aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren in krystallinischen Flocken aus, die sich bei Gegenwart von Säuren rasch roth färben und beim Erwärmen mit denselben zersetzen. Daher wurden sie zur Analyse rasch filtrirt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und auf Thon getrocknet.

0,2528 g Substanz gaben 16,3 cbcm N bei 14° und 740 mm Druck.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|---------------|----------|
| | $C_8H_9O_2N$ | |
| N | 7,6 | 7,4. |

Die Säure liefert zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, die meist amorphe flockige Niederschläge darstellen. Die Silbersalze scheiden beim Kochen der ammoniakalischen Lösung metallisches Silber ab.

Beim Erhitzen auf 260° zerfällt die Säure glatt und ohne zu schmelzen in Kohlensäure und das (2,4)-Dimethylpyrrol.

Dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit Mineralsäuren, zeigt daher die Fichtenspanreaction in ausgezeichneter Weise.

(2,4)-Dimethylpyrrol-(?)-monocarbonsäureester.

Erhitzt man die oben beschriebene Estersäure über ihren Schmelzpunkt, so giebt sie lebhaft Kohlensäure ab und es destillirt der (2,4)-Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester als helles Oel vom Siedepunkt 291° (correctirt), das bald zu einer Krystallmasse vom Schmelzpunkt 75 bis 76° erstarrt. Der Ester wurde durch Wasserdampf von Spuren des Dimethylpyrrols befreit, dessen Anwesenheit sich durch seinen Geruch zu erkennen gab. Bei der Bestimmung des Stickstoffs wurden die auf die Formel $C_9H_{13}NO_2$ stimmenden Zahlen erhalten.

0,1106 g Substanz gaben 8,2 cbcm N bei 9° und 743 mm Barometerstand.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|-----------------|----------|
| | $C_9H_{13}NO_2$ | |
| N | 8,4 | 8,7. |

Der Ester löst sich etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und verflüchtigt sich ziemlich schwer mit Wasserdämpfen. Mit wässrigem Alkali verseift geht er in die entsprechende Säure über.

(2, 4)-Dimethylpyrrol-(?)-monocarbonsäure.

Der Ester dieser Säure wird von wässriger Lauge schwer angegriffen. Zur Verseifung von etwa $\frac{1}{2}$ g war dreistündiges Kochen nöthig. Die Monocarbonsäure fällt aus der alkalischen Lösung nach Zusatz einer Mineralsäure in krystallinischen Flocken, die mit Wasser gewaschen und erst auf Thon dann bei 100° getrocknet wurden.

I. 0,1537 g Substanz gaben 0,3375 CO_2 und 0,0886 H_2O .

II. 0,1230 g " " 10,5 ccm N bei 11° und 730 mm Druck.

| | Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$ | Gefunden | |
|---|--|----------|------|
| | | I. | II. |
| C | 60,4 | 59,9 | — |
| H | 6,5 | 6,4 | — |
| N | 10,1 | — | 9,8. |

Bei 183° schmilzt die Säure und zerfällt glatt in Kohlensäure und Dimethylpyrrol.

(2, 4)-Dimethylpyrrol.

Das Dimethylpyrrol bildet sich, wie erwähnt, bei der Verseifung des Dimethylpyrroldicarbonsäureesters mit alkoholischem Kali bei 150 bis 160° , ferner bei der Destillation der Mono- oder Dicarbonsäure und bei der Behandlung dieser Säuren oder ihrer Ester mit concentrirter warmer Schwefelsäure.

Es siedet nach dem Trocknen über wasserfreiem Baryumoxyd bei 171° (correctirt) und unterscheidet sich von seinem aus Diacetbernsteinsäureester gewonnenen Isomeren durch seine hellblaue Fluorescenz und den charakteristischen süßlichen chloroformartigen, daneben beifsenden Geruch.

I. 0,0907 g Substanz gaben 0,2500 CO_2 und 0,0820 H_2O .

II. 0,2146 g " " 0,5916 " " 0,1835 "

III. 0,1620 g " " 20 ccm N bei 14° und 752 mm Druck.

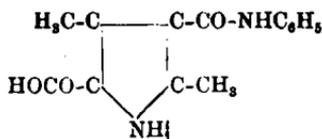
| | Berechnet für C ₈ H ₉ N | Gefunden | | |
|---|--|----------|------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 75,8 | 75,2 | 75,2 | — |
| H | 9,5 | 10,0 | 9,5 | — |
| N | 14,7 | — | — | 14,4. |

Das Dimethylpyrrol ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; es destillirt außerordentlich leicht mit Wasserdämpfen über. Es besitzt sowohl schwach sauren als schwach basischen Charakter.

Kalium wirkt auf die in trockenem Aether gelöste Substanz unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Kaliumsalzes ein. Dasselbe stellt eine lockere weisse Masse dar, die durch Wasser unter Regeneration des Dimethylpyrrols zerlegt wird. Der basische Charakter geht daraus hervor, dafs die Substanz aus alkalischer Lösung leicht, aus saurer nur spurenweise durch Wasserdampf übergetrieben wird. Säuren verwandeln dieselbe beim längeren Kochen in Pyrrolroth. Frisch destillirt ist das Dimethylpyrrol farblos, besitzt eine blaue, an Petroleum erinnernde Fluorescenz und hält sich bei Luftabschluss lange unverändert. Bei Luftzutritt färbt es sich dagegen sehr bald roth und verwandelt sich schliesslich in eine rothe amorphe Masse. Mit Quecksilberchlorid vereinigt es sich zu einer käsigen Doppelverbindung. Seine wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen mit Eisenchlorid kirschroth.

(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid-(5)-carbonsäureester.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden gleiche Moleküle Acetessiganilid und Nitrosoacetessigester in Eisessig gelöst und unter Abkühlung überschüssiger Zinkstaub zugefügt. Die Reaction wurde schliesslich durch Aufkochen beendet und der Zinkstaub durch Filtration entfernt. Auf Wasserzusatz schied sich aus der essigsäuren Lösung das Dimethylpyrroldicarbon-



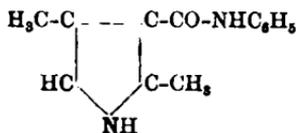
Die Säure wird nach dem Verdünnen mit Wasser und Abtreiben des Alkohols aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure in feinen Nadelchen gefällt. Mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet, erweicht dieselbe bei 180° und zersetzt sich bei 198° unter Kohlensäureabgabe.

Die Analyse ergab folgendes Resultat :

0,1390 g Substanz lieferten 13,1 cbcm N bei 11° und 755 mm Druck.

| | Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ | Gefunden |
|---|---|----------|
| N | 10,9 | 11,2. |

Die Säure zeigt im Gegensatz zu ihrem indifferenten schwerlöslichen Ester die Fichtenspanreaction in ausgezeichneter Weise. Wie beim Schmelzen, so verliert sie auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure, unter Bildung einer schwachen Base, die aus der schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Alkalien in gelben Flocken ausfällt. Die Substanz wurde mit Aether aufgenommen und blieb nach dem Verdunsten desselben als rothes Oel zurück, das über Schwefelsäure zu einem spröden Glase vom Schmelzpunkt 80° erstarrte. Nach dem Resultat der Analyse stellt dieser Körper das (2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid von der Formel



dar.

0,1175 g Substanz gaben 13,0 cbcm N bei 9° und 743 mm Druck.

| | Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ | Gefunden |
|---|---|----------|
| N | 13,1 | 13,0. |

Das Anilid läßt sich bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destilliren; es ist mit Wasserdampf nur spurenweise flüchtig und zeigt die Fichtenspanreaction in ausgezeichneter Weise. Leider reichte mein Material nicht aus, um aus dem Anilid die (2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure darzustellen und mit der oben beschriebenen Dimethylpyrrol-carbonsäure zu vergleichen, wodurch die Constitution der letzteren festgestellt worden wäre.

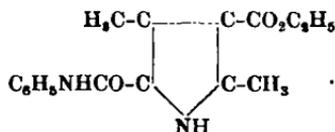
(2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureester-(5)-carbonsäureanilid.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man äquivalente Mengen Nitrosoacetessiganilid und Acetessigeste in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub reducirt. Sie fällt aus der durch Filtration vom Zinkstaub befreiten essigsauren Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser als weißer Niederschlag aus, der aus Alkohol in hübschen Nadelchen vom Schmelzpunkt 180° krytallisirt erhalten wird. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen

0,1283 g Substanz gaben 0,3164 CO₂ und 0,0735 H₂O.

| | Berechnet für C ₁₆ H ₁₉ NO ₃ | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 67,1 | 67,3 |
| H | 6,3 | 6,4. |

Die Verbindung ist isomer mit dem oben beschriebenen (2,4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid-(5)-carbonsäureester und besitzt die Formel

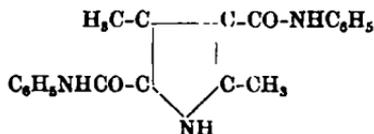


Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie in das (2,4)-Dimethylpyrrol übergeführt.

Das

(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäureanilid

von der Formel



entsteht in analoger Weise bei der Reduction äquivalenter Mengen Acetessiganilid und Nitrosoacetessiganilid. Die Reduction wurde in der schon mehrfach geschilderten Weise ausgeführt.

Das Anilid krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelballen, besitzt den Schmelzpunkt 255° (nicht constant) und zeigte bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,0762 g Substanz gaben 0,1976 CO₂ und 0,0385 H₂O.

| | Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₄ | Gefunden |
|---|--|----------|
| C | 72,1 | 71,7 |
| H | 5,7 | 5,7. |

Auch aus dieser Verbindung konnte durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure das (2, 4)-Dimethylpyrrol gewonnen werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher in der oben beschriebenen Reaction die Componenten zum Pyrrolring zusammentreten, scheint mir ein Zeugniß für die Stabilität dieser eigenthümlichen Atomgruppierung abzulegen, die schon aus den zahlreichen pyrogenetischen Bildungsweisen derselben erhellt.

Ich beabsichtige die Allgemeinheit der Reaction nach verschiedenen Richtungen zu prüfen und zunächst zu untersuchen, ob der Nitrosoacetessigester durch andere Nitrosoketone

der Formel $R_1 \cdot CO \cdot C(NO)H \cdot R_2$, z. B. Nitrosoacetone und Nitrosonaphthol, der Acetessigester durch Benzoylacetone und Malonsäureester vertreten werden kann.

Bei Ausführung dieser Untersuchung hatte ich mich der werthvollen Hülfe meines Assistenten, des Herrn Dr. Hugo Weil, zu erfreuen. Ich sage demselben meinen herzlichsten Dank.

Das Phenazin als Muttersubstanz der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe;

von *August Bernthsen* und *Hugo Schweitzer*.

(Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg, mitgetheilt von Letzterem.)

(Eingelaufen den 10. October 1886.)

Zu den interessantesten neueren Ergebnissen auf chemischem Gebiete gehört die Erkenntniß der Thatsache, daß gewisse als „ringförmig“ bezeichnete Atomgruppierungen, wie sie im Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyridin u. s. w. nachgewiesen worden sind, sich weit verbreitet finden und mit besonderer Leichtigkeit zu bilden vermögen. Unter diesen ist von hervorragendem Interesse diejenige, welche im Anthracen verwirklicht und dadurch charakterisirt ist, daß zwei Phenylengruppen durch zwei Atomgruppen verbunden sind, welche in den Benzolresten beiderseits die Orthostellung zu einander einnehmen, so daß sie mit den bezüglichen Kohlenstoffatomen einen dritten sechsgliedrigen Ring bilden.

Dem Anthracen :

