

ihrer Schwerlöslichkeit in feinen Krystallnadeln ab. Ich erhielt so nach dem Trocknen 0.9 g, noch etwas gefärbte Chlorbenzoësäure, die durch Sublimation gereinigt und deren Schmelzpunkt gleich 152° gefunden wurde, übereinstimmend mit dem der Metachlorbenzoësäure.

Zu obigen Versuchen ist es keineswegs nöthig reines Kupferchlorür anzuwenden. Man bereitet sich eine geeignete Lösung desselben bequem in der Art, dass man 25 Theile krystallisirten Kupfervitriol und 12 Theile wasserfreies Kochsalz mit 50 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich alles umgesetzt hat (ein Theil des gebildeten Glaubersalzes scheidet sich als Pulver ab), dann 100 Theile concentrirte Salzsäure und 13 Theile Kupferspähe zusetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange kocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Nun setzt man noch so viel concentrirte Salzsäure zu, dass alles zusammen 203.6 Gewichtstheile ausmacht. Da vom zugesetzten Kupfer nur 6.4 Theile in Lösung gehen, hat man also im Ganzen 197 Theile einer Lösung, die 19.7 Theile, d. i.  $\frac{1}{10}$  Moleculargewicht, wasserfreies Kupferchlorür enthält.

Zunächst gedenke ich nun, mittelst der oben beschriebenen Reaction andere Körperklassen, wie Diazophenole, substituirte Aniline, Diamine etc. in Chlorsubstitutionsprodukte überzuführen, und ich habe schon jetzt constatirt, dass die Reaction mit Metanitrilanilin, sowie Paraphenylendiamin sehr leicht gelingt. Im Fernern aber behalte ich mir vor, zu untersuchen, ob die Amidgruppe bei Anwendung entsprechender Cuprosalze durch Brom, Fluor, vielleicht auch Cyan ersetzt werden kann.

Zürich, den 13. Juli. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 395. Ludwig Knorr: Synthese von Pyrrolderivaten.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Duisberg <sup>1)</sup> beschrieb 1882 unter dem Namen Paramidoacetessigester eine Substanz, die er durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf Acetessigester nach folgender Gleichung gewann:

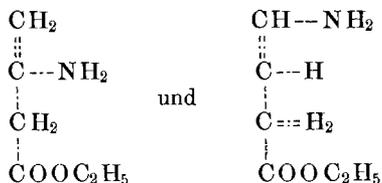


Dieselbe erwies sich als identisch mit einer von Precht <sup>2)</sup> im Jahre 1878 durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Acetessigester erhaltenen Substanz.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 213, 166.

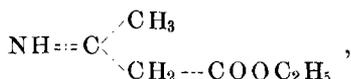
<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1193.

Er hält dieselbe für eine Amidoverbindung des Acetessigesters und lässt die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



Vor einiger Zeit nun habe ich eine Verbindung<sup>1)</sup> beschrieben, die durch Condensation von Anilin und Acetessigester entsteht und unzweifelhaft die Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} \end{array}$  darstellt, indem sie glatt ins  $\gamma$ -Oxy-chinaldin übergeführt werden kann.

Es schien mir somit wahrscheinlich, dass der Paramidoacetessigester Duisberg's als  $\beta$ -Imidobuttersäureester,



aufzufassen sei.

Ich untersuchte daher beide Substanzen auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

Dabei zeigte sich, dass durch den Ersatz des Ketonsauerstoffs im Acetessigester durch Ammoniakreste die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe gegen salpetrige Säure durchaus nicht beeinträchtigt wird<sup>2)</sup>.

Die Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure (Anilacetessigsäure) liefert dabei glatt das Isonitrosoanilacetone,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH} \cdots \text{NOH} \end{array}$ , entsprechend der Bildung von Isonitrosoacetone aus Acetessigsäure, Paramidoacetessigester dagegen die dem Isonitrosoacetessigester entsprechende Verbindung, den Isonitroso- $\beta$ -imidobuttersäureester,  $\text{NH} \equiv \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CNOH} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ .

Diese Verbindung zeigt ein besonders interessantes Verhalten bei der Reduktion. Ich erhielt dabei einen Körper von der Formel

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2593 und XVII, 540.

<sup>2)</sup> In Uebereinstimmung damit steht die Thatsache, dass das Methyl chinaldin ebenso wie im Acetone fähig ist, mit Aldehyden zu condensiren, ferner die Beobachtung, dass die jüngst von mir beschriebenen Chinizinderivate (diese Berichte XVII, 546) im Stande sind, Isonitrosokörper zu bilden.

$C_{12}H_{27}NO_4$ , der sich in der Folge als Dimethylpyrroldicarbonsäureester zu erkennen gab.

Er bildet sich durch Zusammentritt zweier Moleküle des Isonitroso- $\beta$ -imidobuttersäureesters unter Abspaltung von Hydroxylamin und Ammoniak nach der Gleichung:



Durch Verseifung lassen sich aus diesem Körper successive 2 Moleküle Alkohol abspalten unter Bildung zweier Säuren  $C_{10}H_{13}NO_4$  und  $C_8H_9NO_4$ . Letztere Säure verliert unter dem Einfluss des alkoholischen Kali bei höherer Temperatur 2 Moleküle Kohlensäure und liefert ein indifferentes Oel  $C_6H_9N$ , das sich durch seine charakteristischen Eigenschaften sofort als ein Homologes des Pyrrols, und zwar als Dimethylpyrrol zu erkennen gab, da es seiner Bildungsweise nach kein Methylpyrrol sein kann.

Im Folgenden gebe ich kurz das thatsächliche Material dieser Arbeit, indem ich mir vorbehalte, nach Beschaffung genügender Menge Materiales die Resultate weiterer Untersuchungen in nächster Zeit mitzutheilen.

#### Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure.

Eine kalt gehaltene Lösung von Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure wurde unter beständigem Umschütteln mit der äquivalenten Menge Nitritlösung versetzt. Sofort trat Gasentwicklung ein unter Abscheidung eines gelben Oeles, das von der Mutterlauge durch Ausschütteln mit Aether getrennt wurde.

Nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine gelb gefärbte Krystallmasse zurück, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, prächtigen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $180^0$  erhalten wurde. Im Vacuum getrocknet gab die Substanz Zahlen, die mit der Formel des Isonitrosoanilacetons gut übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2O$
N	17.25	17.28 pCt.

Das Isonitrosoanilacetone entsteht aus der Phenyl- $\beta$ -imidobuttersäure nach der Gleichung:



Es ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkali.

Von kochender Salzsäure wird es nicht angegriffen.

Durch seine Unlöslichkeit in Alkali unterscheidet es sich vom Isonitrosoacetone. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt verpufft es.

Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\beta$ -Imidobuttersäureester.

Der  $\beta$ -Imidobuttersäureester wurde nach der Angabe von Duisberg durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Acetessigester gewonnen. Er kann durch seine Löslichkeit in Säuren leicht von beigemengtem Acetessigester getrennt werden.

Die kalte, verdünnte, schwefelsaure Lösung wurde sofort, um Zersetzung durch die Säure zu vermeiden, unter sorgfältigem Abkühlen mit der äquivalenten Menge Nitritlösung versetzt.

Das gebildete Isonitrosoprodukt wurde von der Mutterlauge durch Aether getrennt und so als gelbes Oel erhalten, dem etwas Nitrosoacetessigester beigemengt war.

Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung der Reduktion unterworfen.

Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

Je 10 g des rohen Isonitroso- $\beta$ -imidobuttersäureesters wurden in verdünnter Essigsäure gelöst, das gleiche Gewicht Zinkstaub unter sorgfältigem Abkühlen zugefügt und die Lösung rasch von überschüssigem Zinkstaub abfiltrirt. Sofort begann der Dimethylpyrroldicarbonsäureester in weissen, verfilzten Nadeln zu krystallisiren, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt  $130^{\circ}$  zeigten und bei der Analyse auf die Formel  $C_{12}H_{17}NO_4$  stimmende Zahlen gaben.

	Gefunden	Berechnet
C	60.39	60.25 pCt.
H	7.28	7.11 »
N	5.78	5.86 »

Der Dimethylpyrroldicarbonsäureester ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Von wässrigem Kali wird er erst bei längerem Kochen verseift. Leichter wird er von alkoholischem Kali angegriffen.

Dabei entsteht neben einer geringen Menge des dimethylpyrroldicarbonsauren Kali, das in Alkohol unlöslich sich als lockeres Pulver absetzt, als Hauptprodukt das Kalisalz des Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoäthylesters, das aus der alkoholischen Mutterlauge durch Aether in schönen Krystalldrusen gefällt wird.

Wird die Verseifung mit alkoholischem Kali im Rohr bei  $150$  bis  $160^{\circ}$  ausgeführt, so entsteht als Hauptprodukt Dimethylpyrrol, während nahezu die berechnete Menge kohlen-saures Kali, gemengt mit etwas dimethylpyrroldicarbonsaurem Kali, ausgeschieden wird.

## Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoäthylester.

Die Säure wurde aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, durch Auskochen mit Wasser von Spuren der Dicarbonsäure befreit und aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie wurde so in feinen Nadelchen erhalten, die unter Kohlensäureabgabe nicht constant über 200° schmolzen und bei der Analyse auf die Formel  $C_{10}H_{13}NO_4$  stimmende Zahlen gaben.

	Gefunden	Berechnet
C	56.46	56.87 pCt.
H	6.39	6.16 »

Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aether.

Blei und Silbersalz sind weisse, amorphe Niederschläge.

## Dimethylpyrroldicarbonsäure.

Das Kalisalz dieser Säure wurde ins Bleisalz verwandelt und dies durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterliess beim Eindampfen die Dicarbonsäure als schwach röthlich gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether in glänzenden, derben, messbaren Prismen erhalten wurde. Bei rascher Krystallisation wurde die Säure in büschelförmig vereinigten Nadelchen gewonnen.

Nach den Resultaten der Analyse würde die derb krystallisirte, lufttrockne Substanz 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, von denen sie bei 120° zwei verliert. Die analytischen Daten bedürfen indess weiterer Controle, da mir von der reinen Dicarbonsäure nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen und die Analyse daher mit weniger Substanz als üblich ausgeführt werden musste.

Die Dicarbonsäure ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether.

Sie schmilzt bei 197° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, wobei ein Körper in feinen Nadeln sublimirt, der einen niedrigeren Schmelzpunkt hat und vielleicht die Monocarbonsäure darstellt.

Die wässrige Lösung der Dicarbonsäure giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Blei- und Silbersalz sind schön krystallisirte Körper, während die entsprechenden Salze des Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoäthylesters wie erwähnt amorph sind.

## Dimethylpyrrol.

Das Dimethylpyrrol entsteht, wie erwähnt, als Hauptprodukt bei der Verseifung seines Dicarbonsäureesters mit alkoholischem Kali unter Druck bei 150—160°.

Die alkoholische Lösung wurde vom kohlen-sauren Kali filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali filtrirt und der Alkohol im Wasserbade verdampft.

Das Dimethylpyrrol blieb als braungefärbtes, indifferentes Oel zurück und wurde durch Destillation mit Wasserdampf, mit welchem es äusserst leicht flüchtig ist, gereinigt. Es stellt dann ein nahezu farbloses, stark licht- und luftempfindliches Oel von chloroformähnlichem, daneben stark beissendem Geruch dar, das in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Es verbindet sich wie Pyrrol mit Quecksilberchlorid zu einer käsigen Doppelverbindung.

Von Säuren wird es ziemlich leicht angegriffen unter Bildung eines braunrothen Harzes.

Sein Siedepunkt scheint nahe bei  $160^{\circ}$  zu liegen, doch bedarf derselbe der Controle, da die Menge des destillirten Oels zur genauen Siedepunktsbestimmung nicht ausreichte.

Mit festem Kali getrocknet gab es die der Formel  $C_6H_9N$  entsprechenden Zahlen.

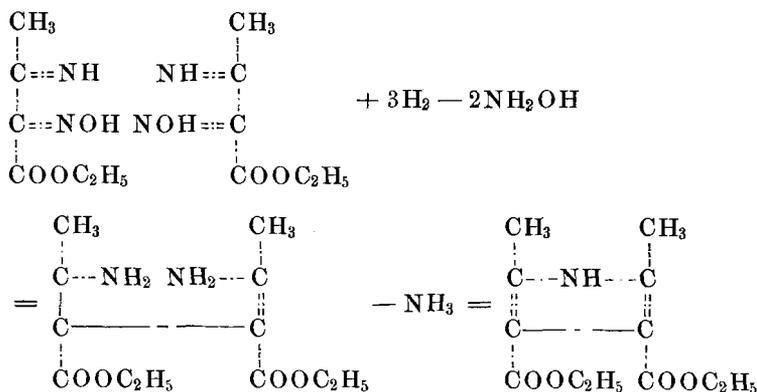
	Gefunden	Berechnet
C	75.16	75.79 pCt.
H	10.05	9.47 »

Eine genauere Untersuchung der Substanz wird zeigen, ob sie isomer oder identisch mit dem von Weidel und Ciamician (diese Berichte XIII, 79) aus dem animalischen Theer gewonnenen Dimethylpyrrol ist.

Durch die vorliegende Untersuchung scheint mir bewiesen, dass das durch Reduktion des Isonitroso- $\beta$ -imidobuttersäureesters erhaltene Condensationsprodukt  $C_{12}H_{17}NO_4$  als Derivat eines Dimethylpyrrols anzusehen ist, dass ihm dementsprechend die aufgelöste Formel  $C_4NH(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$  und die Bezeichnung Dimethylpyrrol-dicarbon-säureester zukommt.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Isonitroso- $\beta$ -imidobuttersäureester ist ein complicirter Process, über dessen Verlauf eine definitive Entscheidung noch nicht getroffen werden kann.

Ich glaube indess, dass sich die Condensation zweier Moleküle des Isonitroso- $\beta$ -imidobuttersäureesters durch Reduktion unter Abspaltung von Hydroxylamin und Ammoniak am ungezwungensten nach folgendem Schema erklären lässt:



Ich gebe die Strukturformel des Dimethylpyrroldicarbonsäureesters mit allem Vorbehalt, da die Stellung der vier Seitengruppen im Pyrrolkerne keineswegs experimentell erwiesen ist.

Durch das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf den Diacetbernsteinsäureester hoffe ich diese Frage experimentell entscheiden zu können. Sollte es gelingen, auch aus dieser Verbindung den Dimethylpyrroldicarbonsäureester zu gewinnen, so wäre damit die oben hypothetisch gegebene Strukturformel erwiesen.

Für meine Ansicht spricht vor allem die Neigung des Acetessigesters zur Kohlenstoffverketung am Methylenkohlenstoff, ferner eine bei der Reduktion des Isonitrosoacetessigesters gemachte Beobachtung, die ich an dieser Stelle erwähnen möchte.

Würde die Reduktion des Isonitrosoacetessigesters analog verlaufen, wie es eben für die Reduktion des Isonitroso- $\beta$ -imidobuttersäureesters beschrieben worden, so könnte dabei ein Dimethylfurfurandicarbonsäureester gebildet werden.

Wleugel<sup>1)</sup> erhielt statt dessen Ketindicarbonsäureester. Ich habe nun diese Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, also unter veränderten Bedingungen, wiederholt und dabei, allerdings in unerheblicher Menge, einen stickstofffreien Körper vom Schmelzpunkte 134° erhalten, der mit dem Dimethylpyrroldicarbonsäureester grosse Aehnlichkeit zeigt.

Derselbe gab, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>
C	60.22	60.00 pCt.
H	7.26	6.66 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1050.

Eine genauere Untersuchung wird entscheiden, ob hier das gesuchte Furfuranderivat vorliegt.

Ebenso sind Versuche in Angriff genommen, dasselbe Furfuranderivat aus dem Diacetylbernsteinsäureester durch Wasserabspaltung direkt zu gewinnen.

### 396. O. Fischer und E. Renouf: Ueber einige Abkömmlinge des Orthooxychinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Derivate des Orthooxychinolins (B-1-Oxychinolins)<sup>1)</sup> sind im Princip nach demselben Verfahren gewonnen worden, welches von den Hrn. Nietzki, Liebermann und Jacobson (Liebig's Annalen 211, S. 51) zur Darstellung der entsprechenden Naphtalinkörper eingeschlagen worden ist. Wir stellten uns zunächst aus Diazobenzolsulfosäure und Oxychinolin den entsprechenden Azofarbstoff her, welchen wir durch Reduction in Amidooxychinolin überführten. Aus letzterem gelang es leicht sowohl ein Dioxychinolin als auch das entsprechende Chinon des Chinolins zu gewinnen.

Zur Darstellung des erwähnten Azokörpers verfährt man genau so wie bei der entsprechenden Naphtalinverbindung, dem  $\alpha$ -Naphtolorange.

1 Molekül Orthooxychinolin und 1 Molekül Natriumhydroxyd werden in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 1 Molekül Sulfanilsäure und 2 Molekülen Salzsäure vermischt. In die mit Eis gekühlte Lösung wird hierauf eine 20procentige Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Man rührt etwa eine halbe Stunde, lässt darauf zwölf Stunden stehen und colirt. Der hierbei gebildete Azofarbstoff ist lebhaft orangefarben, bildet prächtig krystallisirende Alkalisalze, namentlich ist das Kalisalz sehr hübsch. Der aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nadelchen erhaltene Körper gab nach dem Trocknen bei 100° gemäss einer von Hrn. E. Sapper ausgeführten Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3SO_4$
C	54.13	54.71 pCt.
H	3.65	3.34 »

<sup>1)</sup> Vergl. A. Baeyer: Zur chemischen Nomenclatur; diese Berichte XVII, 960.