

Das α -Azonaphtalin ist unlöslich in Wasser, es löst sich schwierig in Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Amylalkohol, sehr leicht in Benzol. Aus Eisessig krystallisirt es in feinen, alizarinrothen Nadeln, welche einen bläulichen Dichroismus zeigen, aus Lignoïnbenzol in grösseren dunkelblauschillernden Krystallen. Die Lösungen besitzen eine intensiv orangerothe Farbe, welche der der Azobenzollösung ähnlich ist. Es schmilzt bei 190° und sublimirt schon unterhalb seines Schmelzpunktes in dünnen gelben Blättchen, welche beim Reiben eine zinnoberrothe Farbe annehmen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe ¹⁾, und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. Bei der Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub geht es in einen farblosen Körper über, welcher wahrscheinlich das Hydrazonaphtalin ist. Wir beabsichtigen demnächst die Reduktions- und Umlagerungsprodukte des α -Azonaphtalins näher zu untersuchen, und ferner die isomeren desselben, die β - und α - β -Verbindung, sowie gemischte Azokörper der Naphtalin- und Benzolreihe darzustellen.

Basel, Universitätslaboratorium.

48. Ludwig Knorr: Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf Ammoniak und primäre Aminbasen.

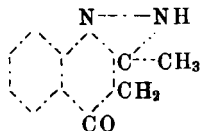
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Acetessigester lässt sich mit primären und secundären aromatischen Aminbasen zu Chinolinderivaten ²⁾ condensiren.

Bei der Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf die aromatischen Amine konnte man dem entsprechend die Bildung von Dichinolinderivaten erwarten.

Wie Acetessigester mit Phenylhydrazin das Methoxychinizin ³⁾ von der Formel

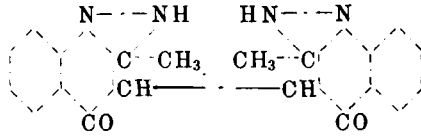


¹⁾ Die Schwefelsäurelösung der Laurent'schen Naphtase ist nach unseren Beobachtungen violett gefärbt.

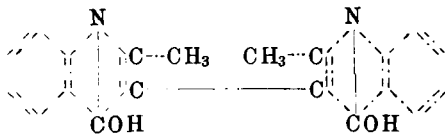
²⁾ Diese Berichte XVI, 2593. XVII, 540, 2870.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2597. XVII, 546, 2032.

bildet, und Diacetbernsteinsäureester in analoger Weise mit Phenylhydrazin unter bestimmten Bedingungen zu dem Di-Methyl-oxychinizin¹⁾ von der Formel

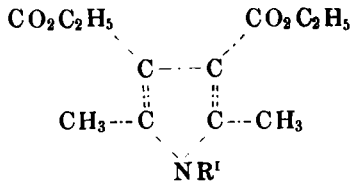


condensirt, so konnte die Condensation von Diacetbernsteinsäureester mit Anilin z. B. zu einem Di- γ -Oxychinaldin von der Formel

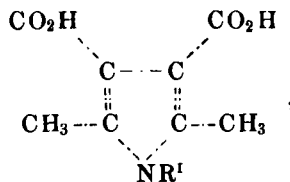


führen.

Das Experiment hat indessen in anderem Sinne entschieden. Diacetbernsteinsäureester vereinigt sich nämlich mit überraschender Leichtigkeit in neutraler oder essigsaurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak und allen primären Aminbasen unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu Pyrrolderivaten von der Formel



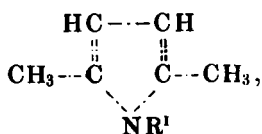
Die so gewonnenen Säureester können durch Verseifung mit alcoholischem Kali in die betreffenden Dicarbonsäuren,



übergeführt werden, welche zwischen 200—300° ohne zu schmelzen

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2057.

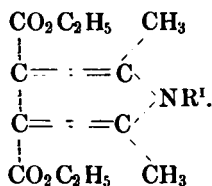
Kohlensäure verlieren und glatt in die entsprechenden Pyrrole¹⁾,



übergehen.

Bei der geringen Anzahl genau studirter Pyrrolderivate konnte zwar bis jetzt keines der erhaltenen Produkte mit einem schon bekannten Derivat dieser Körperklasse identificirt werden, indessen lassen die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser aus dem Diacetbernsteinsäureester synthetisch erhaltenen Körper kaum daran zweifeln, dass hier wirkliche Pyrrolderivate vorliegen.

I. Dimethylpyrroldicarbonsäureester der Formel,



Diese Ester entstehen gleich leicht in neutraler und essigsaurer Lösung.

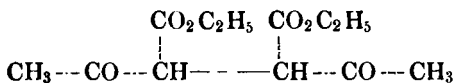
Man verfährt zu ihrer Darstellung zweckmässig in der Weise, dass man die Lösungen beider Componenten in starker Essigsäure vermischt und gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit scheiden sich die gesuchten Ester meist als schwere Oele ab, die durch Waschen mit Säure und Alkali gereinigt werden können.

Im reinen Zustande erstarren dieselben bald und lassen sich dann meist aus Aether in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Sie destilliren bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, im luftverdünnten Raum dagegen völlig unzersetzt.

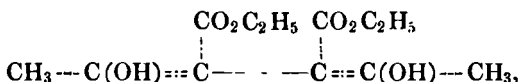
Sie sind alle unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure werden sie unverändert durch Wasser gefällt. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali gehen sie in die entsprechenden Dicarbonsäuren über. Die Bildung dieser Pyrrol-

¹⁾ Hr. C. Paal hat einer privaten Mitteilung zu Folge durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetophenonaceton bei 160—170° ebenfalls ein Pyrrolderivat, das Phenylmethylpyrrol, gewonnen.

derivate aus dem Diacetbernsteinsäureester erklärt sich durch den leichten Uebergang der Form

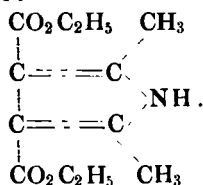


in die labile Form



auf welchen bereits bei der Bildung von Furfurderivaten¹⁾ aus dem Diacetbernsteinsäureester aufmerksam gemacht wurde.

Dimethylpyrroldicarbonsäureester,



Diacetbernsteinsäureester löst sich in concentrirtem Ammoniak leicht auf. Diese Lösung lässt nach kurzer Zeit den Dimethylpyrroldicarbonsäureester als gelb gefärbtes Oel fallen, welches bald zu einer festen Krystallmasse erstarrt.

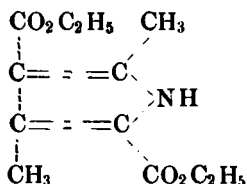
Durch Fällen aus Alkohol oder Eisessig mit Wasser wird der Körper rein und weiss erhalten. Noch bequemer gewinnt man ihn beim Vermischen der essigsauen Lösungen der Componenten. Nach einiger Zeit scheidet sich der Ester aus dieser essigsauen Lösung in feinen Nadeln ab, welche mit H₂O gewaschen, und im Vacuum getrocknet den Schmelzpunkt 90—91° und die Zusammensetzung C₁₂H₁₇NO₄ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	59.8	60.25 pCt.
H	7.42	7.11 »
N	6.2	5.86 »

Dieser Ester ist isomer mit dem früher von mir aus dem Amidoacetessigester gewonnenen Dimethylpyrroldicarbon-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2863; siehe auch C. Paal, diese Berichte XVII, 2756.

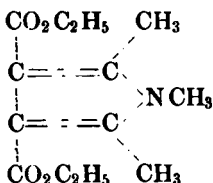
säureester¹⁾ vom Schmp. 130°. Letzterem kann demnach nur die folgende unsymmetrische Strukturformel



zukommen.

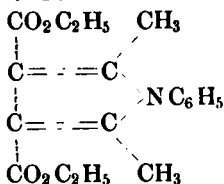
Beide Ester sind in ihrem Gesamtverhalten ausserordentlich ähnlich.

Trimethylpyrroldicarbon säureester,



entsteht ganz analog dem Dimethylpyrroldicarbon säureester beim Auflösen von Diacethbernsteinsäureester in Methylaminlösung, oder beim Vermischen essigsaurer Lösungen beider Componenten. Er krystallisiert in derben Krystallen, die im Vacuum getrocknet den Schmelzpunkt 72° zeigen.

Phenyldimethylpyrroldicarbon säureester,

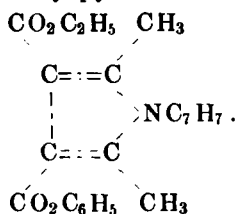


wird in der oben beschriebenen Weise in essigsaurer Lösung als hellgelbes Oel gewonnen, welches nach dem Waschen mit Alkali und Säure und Trocknen über Chlorcalcium im luftverdünnten Raum bei 50mm Druck unzersetzt bei 280° destilliert. Das farblose Destillat erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse. Die Krystalle schmelzen bei 37—38° und besitzen die Zusammensetzung C₁₈H₂₁N₂O₄.

	Gefunden	Berechnet
C	68.47	68.57 pCt.
H	6.67	6.67 "

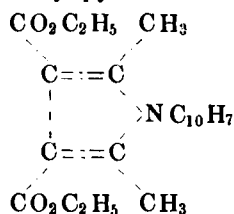
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1635.

Paratolyldimethylpyrroldicarbonsäureester,



Man erhält diesen Ester in der schon mehrfach beschriebenen Weise. Er zeichnet sich durch seine besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Aus Aether krystallisirt er in derben, durchsichtigen Krystallen. Beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung aus Wasser gewinnt man ihn in charakteristischen, breiten Tafeln. Aus Aether krystallisirt zeigt er den Schmelzpunkt 67° und die Zusammensetzung $\text{C}_{19} \text{H}_{23} \text{N} \text{O}_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	69.09	69.30 pCt.
H	7.01	6.99 »

 β -Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäureester,

Der β -Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäureester wird beim Vermischen der essigsäuren Lösungen seiner Componenten sofort in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° krystallisirt erhalten. Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten Präparates führte zur Formel $\text{C}_{22} \text{H}_{23} \text{N} \text{O}_4$, deren Werthe ich mit den Versuchszahlen zusammenstelle.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	72.36	72.46	72.33 pCt.
H	6.77	6.36	6.30 »
N	—	4.2	3.86 »

Beim Erhitzen mit 20 pCt. Salzsäure im Rohr auf 100° wird der Ester grösstentheils verharzt.

Phenyldimethylpyridazindicarbonsäureester,



Den im Vorstehenden beschriebenen Estern steht in seiner Bildungsweise und seinem gesammten Verhalten ein Körper sehr nahe, der beim Vermischen äquivalenter Mengen Diacetbernsteinsäureester

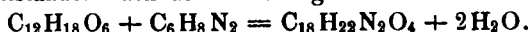
und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung als erstarrendes Oel gewonnen wird.

Durch Krystallisation aus Ligroin wird er in hübschen Prismen vom Schmelzpunkt 127° erhalten.

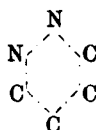
Die Analyse der im Vacuum getrockneten Krystalle gab Zahlen, welche zu der Formel $C_{18}H_{22}N_2O_4$ führten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden	Berechnet
C	65.12	65.45 pCt.
H	6.72	6.66 »
N	8.62	8.48 »

Der Körper¹⁾ ist demnach ebenfalls durch Vereinigung gleicher Moleküle der Componenten unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden nach der Gleichung:

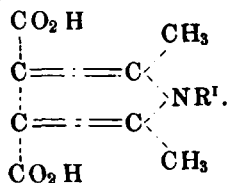


Ich nenne diesen Körper, der vielleicht einen ringförmigen Kern von folgender Struktur²⁾



enthält, Phenylmethylpyridazindicarbonsäureester.

II. Dimethylpyrroldicarbonsäuren der Formel,



Die im Vorhergehenden beschriebenen Ester werden beim Kochen mit starkem alkoholischem Kali mehr oder weniger leicht verseift unter Bildung der entsprechenden Dicarbonsäuren.

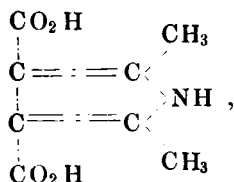
¹⁾ Ich habe die Bildung dieses Körpers schon früher, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. C. Bülow, beobachtet, ihm damals aber die Formel $C_{18}H_{24}N_2O_5$ zugeschrieben, da die damals vorgenommene Stickstoffbestimmung den Austritt von 2 Wassermolekülen nicht erkennen liess.

Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O_5$	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O_4$
	I.	II.	
N 8.5	8.42	8.21	8.48 pCt

²⁾ Zu dieser Klasse von Verbindungen gehört vielleicht auch das von C. Paal (diese Berichte XVII, 914) beschriebene Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf das Acetophenonaceton von der Formel $C_{17}H_{16}N_2$.

Bei der Darstellung der

Dimethylpyrroldicarbonensäure,



stieß ich auf dieselben Schwierigkeiten, wie früher bei der Darstellung der isomeren Säure, durch Verseifung des unsymmetrischen Dimethylpyrroldicarbonensäureesters.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Dimethylpyrroldicarbonensäure frei von der Estersäure zu gewinnen, wie aus der Analyse von Präparaten verschiedener Darstellung hervorgeht.

	Ber. für Estersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	Gefunden		Ber. für Dicarbonensäure $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$
		I.	II.	
C	56.87	53.83	53.9	52.46 pCt.
H	6.16	5.39	5.31	4.92 »

Die an Stickstoff substituirten Ester werden dagegen ausserordentlich leicht verseift.

Mischt man die alkoholische Lösung eines solchen Esters mit einem ziemlichen Ueberschuss von alkoholischem Kali und erwärmt zum Sieden, so ist die Verseifung in wenigen Sekunden zu Ende und die Reaktionsmasse erstarrt unter Ausscheidung des betreffenden neutralen Kalisalzes der Dicarbonensäure.

Diese Kalisalze sind alle unlöslich in Alkohol und werden durch Alkohol aus der concentrirten wässrigen Lösung in flimmernden Krystallen gefällt.

Die Säuren werden am besten durch Auflösen der Kalisalze in heissem Wasser und Zusatz von heisser Essigsäure in freien Krystallen gewonnen. Sie sind alle unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, löslich in heissem Alkohol und Eisessig.

Die Lösungen der neutralen Kalisalze liefern mit den meisten neutralen Metallsalzlösungen die neutralen Salze von der Formel $\text{C}_8\text{H}_3\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4\text{NR}^{\text{I}}$ als weisse mikrokrySTALLINISCHE Niederschläge.

Durch Auflösen der Säuren in Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs erhält man die sauren Ammoniaksalze, aus denen sich wieder alle übrigen sauren Salze der Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{M}^{\text{I}}\text{O}_4\text{NR}^{\text{I}}$ gewinnen lassen: Dieselben stellen meist weisse krystallinische Niederschläge dar.

Zum Beispiel wurden auf diese Weise gewonnen und analysirt:

das neutrale Kalisalz der Paratolyldimethylpyrroldicarbonensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}NO_4K_2$
K	23.5	23.35 pCt.

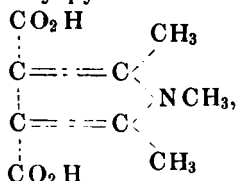
Das saure Silbersalz der Paratolyldimethylpyrroldicarbon-
dicarbonsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}AgNO_4$
Ag	28.6	28.42 pCt.

und das neutrale Barytsalz der Phenyldimethylpyridazin-
dicarbonsäure.

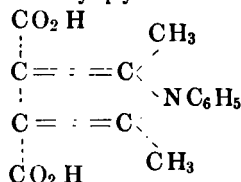
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}BaN_2O_4$
Ba	33.6	33.5 pCt.

Die Trimethylpyrroldicarbon-
dicarbonsäure,



wird aus der wässrigen Lösung des neutralen Kalisalzes durch Säuren
als fein krystallisirender Niederschlag gefällt, der sich beim Trocknen
schwach röthlich färbt und sich bei 240—245° unter stürmischer
Kohlensäureentwicklung zersetzt.

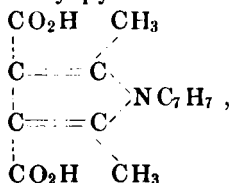
Phenyldimethylpyrroldicarbon-
dicarbonsäure,



wird in der angegebenen Weise erhalten, und stellt bei 130° getrocknet
ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ dar, das
sich bei 224° etwa in Kohlensäure und das betreffende Pyrrol spaltet.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_4$
N	5.2	5.4 pCt.

Die Paratolyldimethylpyrroldicarbon-
dicarbonsäure,

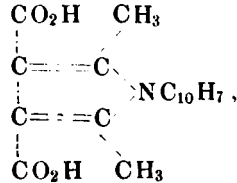


krystallisirt aus Eisessig in hübschen Nadeln, die bei 130° getrocknet
die auf die Formel $C_{15}H_{15}NO_{11}$ stimmenden Zahlen gaben.

	Gefunden	Berechnet
C	65.65	65.93 pCt.
H	5.48	5.49 »

Bei etwa 250° beginnt die Säure in Kohlensäure und Paratolyl-dimethylpyrrol zu zerfallen.

Die β -Naphtyldimethylpyrroldicarbonensäure,



ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; sie wird durch Auskochen mit Alkohol und Eisessig rein erhalten.

	Gefunden	Berechnet
C	69.85	69.9 pCt.
H	4.6	4.85 »

Die Zersetzung der Säure in das Pyrrol und Kohlensäure beginnt bei 260°.

Phenyldimethylpyridazindicarbonensäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$.

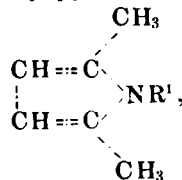
Diese Säure wird in ganz analoger Weise, wie die Pyrroldicarbonensäuren aus ihrem in Alkohol unlöslichen neutralen Kalisalz durch Ausfällen mit heisser Essigsäure in hübschen Nadeln krystallisiert erhalten.

Die Krystalle besitzen bei 130° getrocknet die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	61.18	61.31 pCt.
H	5.22	5.11 »

Bei 220° zerfällt auch die Phenyldimethylpyridazindicarbonensäure in Kohlensäure und ein erstarrendes Oel, das noch nicht näher untersucht ist.

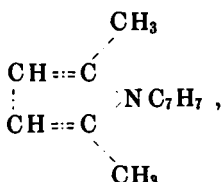
III. Dimethylpyrrole der Formel,



Dieselben werden aus den betreffenden Dicarbonensäuren in quantitativer Ausbeute gewonnen, wenn man diese im Metallbad über ihren

Zersetzungspunkt erhitzt. Sie stellen frisch destillirt farblose Oele dar, die sich an der Luft bald gelb, dann roth färben, mit Wasserdämpfen ausserordentlich leicht flüchtig sind und durch Einwirkung starker Säuren mehr oder weniger leicht verharzen. Die aromatisch substituirten Pyrrole zeichnen sich meist durch ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und ziemliche Beständigkeit gegen Säuren aus.

Ich will hier als Repräsentanten kurz das Paratolyldimethylpyrrol,



beschreiben.

Die Paratolyldimethylpyrroldicarbonsäure zerfällt beim Erhitzen ohne zu schmelzen in Kohlensäure und das Paratolyldimethylpyrrol, das als farbloses Oel überdestillirt.

Es siedet völlig unzersetzt bei 255° bei einem Druck von 774 mm und erstarrt in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse.

Besonders schön krystallisirt es beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung.

Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 45—46° und die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	84.22	84.15	84.32 pCt.
H	8.23	8.11	8.11 »

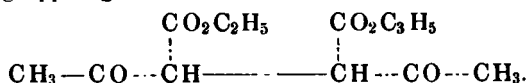
Das Paratolyldimethylpyrrol färbt sich an der Luft bald roth. Es ist unlöslich in Wasser, Alkali und Säuren, leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und besitzt einen beissenden, daneben angenehmen, an Fichtenharz erinnernden Geruch.

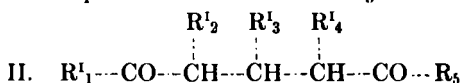
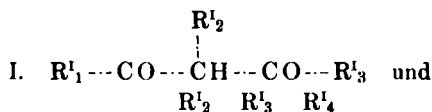
Ueber all diese Produkte soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Ergebnisse laden nach verschiedenen Richtungen zur Weiterforschung ein.

Im Diacetbernsteinsäureester sind die beiden Ketongruppen durch 2 Methylengruppen getrennt.

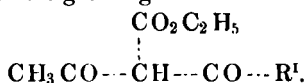


Zunächst erschien es interessant zu untersuchen, ob sich durch Einwirkung von Aminbasen auf Diketone von den Formeln:



auch stickstoffhaltige Ringe mit 4 oder 6 Gliedern gewinnen lassen.

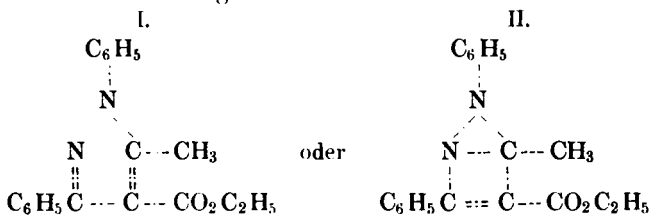
Diketone der ersten Formel werden leicht durch Einführung von Säureradikalen in Acetessigester gewonnen.



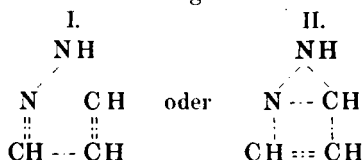
Beim Studium der Einwirkung von Aminbasen auf den Benzoylacetessigester als Repräsentanten dieser Klasse hat sich nun gezeigt, dass keine Neigung zur Bildung eines viergliedrigen Ringes zu bestehen scheint, indem der Benzoylacetessigester durch Amine schon bei 100° in die betreffenden Amide der Essigsäure und Benzoësäure zerlegt wird ¹⁾.

Dagegen ergab sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Benzoylacetessigester das bemerkenswerthe Resultat, dass diese beiden Körper sich glatt unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu einem ringförmig geschlossenen Molekül mit einem Kern von 5 Gliedern vereinigen lassen.

Ich habe diesen interessanten Körper in Gemeinschaft mit Hrn. Albert Blank ²⁾ eingehend untersucht und dabei gefunden, dass demselben eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen muss.



Die demselben zu Grunde liegende Base



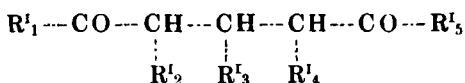
unterscheidet sich vom Pyrrol wie Pyridin vom Benzol.

¹⁾ Ich beabsichtige diese Versuche unter veränderten Bedingungen zu wiederholen.

²⁾ Siehe die folgende Mittheilung.

Sie stellt ein Pyrrol dar, in welchem ein Methinradikal durch 3werthigen Stickstoff ersetzt ist. Ich nenne diese hypothetische Base daher Pyrazol und das oben erwähnte Produkt der Vereinigung von Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin dem entsprechend Methylphenylpyrazolcarbonsäureester.

Diketone der Formel II:



sind zur Zeit nicht bekannt. Es bieten sich indess verschiedene Wege zu ihrer Darstellung.

Ich habe bereits Versuche angestellt solche durch Condensation von Aldehyden mit 2 Molekülen Acetessigester und durch Einwirkung von Methylen und Benzalchlorid auf Natracetessigester darzustellen, um ihre Einwirkung auf Aminbasen zu studiren.

Ueber den Erfolg dieser Versuche hoffe ich bald Näheres berichten zu können.

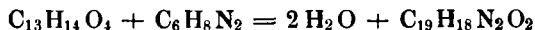
Das weitere Studium des Diacetbernsteinsäureesters behalte ich mir vor.

49. Ludwig Knorr und Albert Blank: Ueber die Einwirkung des Benzoylacetessigesters auf Phenylhydrazin. ¹⁾

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Der eine von uns hat bei der Condensation von Benzoylacetessigester mit Phenylhydrazin einen Körper von der empirischen Formel $C_{19}H_{18}N_2O_2$ erhalten, der also durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus je einem Moleküle beider Componenten nach der Gleichung



entstanden ist.

¹⁾ Der Direktion der Fabrik »Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning« sage ich auch an dieser Stelle besten Dank für die Liberalität, mit welcher sie mir wiederholt grössere Quantitäten Phenylhydrazin zur Verfügung stellte.

Knorr.