

erwärmt, dabei aber nur eine minimale Menge von Tribromadipinsäure (0.4 g aus 14 g Hydromuconsäure) erhalten. Durch Kochen der bromhaltigen Säure mit Kalkwasser und darauffolgende Entfernung des gebildeten Bromcalciums mittelst Alkohol gewann ich circa 0.2 g eines bromfreien Kalksalzes, dessen salzsaure Lösung beim Neutralisiren mit Ammoniak keine krystallinische Ausscheidung gab. Da jedoch bei der geringen Menge des vorhandenen Materials nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte, ob die fragliche Substanz wirklich das Kalksalz der gesuchten Trioxyadipinsäure war, dürfte es gewagt erscheinen, aus dem erhaltenen negativen Resultate die Nichtidentität der beiden bis jetzt dargestellten Trioxyadipinsäuren folgern zu wollen.

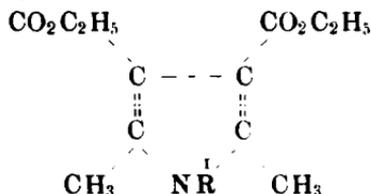
München, den 5. Juni 1885.

317. Ludwig Knorr: Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf Ammoniak.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wie ich vor Kurzem in diesen Berichten¹⁾ gezeigt habe, vereinigt sich der Diacetbernsteinsäureester mit Ammoniak und primären Aminbasen unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu Körpern von der allgemeinen Formel



welche ich nach ihrem ganzen Verhalten als Pyrrolderivate angesprochen habe, obwohl sich keines der erhaltenen Producte mit einem schon bekannten Pyrrolderivat identificiren liess.

Ein eingehendes Studium der damals als Dimethylpyrrol-dicarbonensäureester angesprochenen Verbindung hat jetzt diese Lücke ausgefüllt, indem es zur Gewinnung eines Dimethylpyrrols führte, das mit dem früher von Weidel und Ciamician aus dem

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 299.

Ein Kaliumsalz des Esters von der Formel $C_{12}H_{16}KNO_4$ entsteht, wenn man metallisches Kalium auf die Lösung des Esters in trockenem Aether einwirken lässt.

Das Kalium löst sich unter Wasserstoffentwicklung, während sich das Kaliumsalz des Esters als lockeres, krystallinisches Pulver abscheidet.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Einbringen von festem Aetzkali in die ätherische Lösung des Esters.

Das Aetzkali entzieht dem Aether den gelösten Ester unter Bildung des Kaliumsalzes, das als lockere, weisse Masse die Kalistücke umhüllt.

Am bequemsten stellt man die Verbindung dar durch Vermischen gleicher Moleküle Ester und Kali in concentrirter alkoholischer Lösung. Die ganze Masse erstarrt sofort zu einem Magma verfilzter, haarfeiner Nadeln, welche, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}KNO_4$ besitzen und sich bei 260° unter Abgabe eines rasch erstarrenden Destillates von Dimethylpyrroldicarbonsäureester zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
K	13.59	13.25 pCt.

Die Bildung des Kaliumsalzes durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den Ester erscheint deshalb interessant, weil das Pyrrol und seine Homologen selbst bei Siedetemperatur von festem Kali nicht angegriffen werden. Offenbar wird der saure Charakter der Imidogruppe durch den Eintritt von Carboxylgruppen in's Pyrrol verstärkt.

Durch Wasser wird das Kaliumsalz unter Abscheidung des Esters zerlegt.

Säurechloride wirken lebhaft auf dasselbe unter Abscheidung von Chlorkalium ein. Die dabei entstehenden Producte sind noch nicht näher untersucht.

Durch Verseifung lassen sich aus dem Ester zwei Säuren, die Dimethylpyrroldicarbonestersäure und die Dimethylpyrroldicarbonsäure gewinnen.

Die Verseifung des Esters durch Säuren empfiehlt sich nicht, da die Pyrrolcarbonsäuren gegen Säuren ziemlich unbeständig sind.

Am besten gelingt die Verseifung durch alkoholisches Kali. Es empfiehlt sich dabei folgendes Verfahren:

Der Dimethylpyrroldicarbonsäureester wird in heissem Alkohol gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischer Kalilösung versetzt.

Zunächst scheidet sich das Kaliumsalz des Esters aus, das jedoch beim Kochen allmählich in Lösung geht.

Nach etwa halbstündigem Kochen am Rückflusskühler ist aller Ester verseift, was man daran erkennt, dass auf Wasserzusatz keine Trübung mehr eintritt.

Die alkoholische Lösung enthält jetzt ein Gemenge der Estersäure und der Dicarbonsäure, welche nach dem Verdünnen mit viel Wasser und Wegkochen des Alkohols durch verdünnte Schwefelsäure als krystallinischer Niederschlag ausgefällt werden.

Zur Trennung löst man das gut ausgewaschene Gemenge in Natronlauge und versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Reaction. Die Estersäure wird dadurch in Krystallflocken ausgefällt, während die Dicarbonsäure in Lösung bleibt und aus dem Filtrat der Estersäure durch Ausfällung mit Mineralsäuren in feinen, concentrisch gruppirten Nadelchen gewonnen wird.

Die Abscheidung der Estersäure kann auch durch Sättigung der alkalischen Lösung mit Kohlensäure, oder durch längeres Kochen der wässerigen Lösung der Ammoniaksalze bewirkt werden, da das Ammoniaksalz der Estersäure dabei vollständig in Ammoniak und Estersäure zerfällt, die sich in Form hübscher Nadeln abscheidet, während die Dicarbonsäure in Lösung bleibt.

Die beschriebenen Trennungsmethoden liefern sofort reine Producte:

Dimethylpyrroldicarbonestersäure,
 $C_6H_7N \cdot COOH \cdot CO_2C_2H_5$.

Die Säure löst sich leicht in Alkali- und Sodalösung und wird daraus, wie erwähnt, durch Mineralsäuren, Essigsäure und Kohlensäure in krystallinischer Form ausgeschieden.

Aus Alkohol krystallisirt sie in feinen, moosartig verzweigten Krystallgruppen:

Ein so gereinigtes Präparat gab bei der Analyse die Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	56.87	56.59 pCt.
H	6.16	6.22 »
N	6.64	6.60 »

Durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Vertreiben des Ammoniaküberschusses erhält man das Ammoniaksalz der Säure, das, wie erwähnt, beim Kochen unter Ammoniakabgabe zerlegt wird. Durch Umsetzung mit dem Ammoniaksalz lassen sich die entsprechenden Salze der Schwermetalle als schwerlösliche Niederschläge gewinnen.

Besonders charakteristisch sind das Kupfer-, Cobalt- und Nickelsalz, welche in haarförmigen, verfilzten Nadeln krystallisiren, und das Silbersalz, das in der Wärme unter Abscheidung metallischen Silbers zerfällt.

Durch Kochen mit überschüssigem Alkali lässt sich die Estersäure leicht in die Dimethylpyrroldicarbonensäure überführen.

Bei 227° schmilzt sie unter lebhafter Kohlensäureabgabe, indem sie sich in den Ester der Dimethylpyrrolmonocarbonensäure verwandelt.

Dimethylpyrroldicarbonensäure, $C_8H_7N.(CO_2H)_2$.

Die Dimethylpyrroldicarbonensäure wird, wie oben beschrieben, aus der Mutterlauge der Estersäure durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure sofort rein gewonnen.

Die Analyse eines so erhaltenen Präparates ergab die Zahlen:

	Ber. für $C_8H_7NO_4$	Gefunden
C	52.46	52.42 pCt.
H	4.92	5.14 »
N	7.65	7.80 »

Aus Alkohol gewinnt man die Säure in Büscheln concentrisch gruppirter flacher Nadelchen, aus sehr verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln.

Die Dimethylpyrroldicarbonensäure liefert zwei Reihen von Salzen. Leicht gewinnt man die sauren Salze durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und Umsetzung des entstandenen sauren Ammoniaksalzes mit den Salzen der Schwermetalle.

Das Cobaltsalz krystallisirt in Büscheln haarförmiger Nadeln, das Nickelsalz in strahlenförmig gruppirten Nadeln, das Bleisalz in schräg gekreuzten Nadeln. Es kommt aus viel heissem Wasser in derben Prismen.

das Kupfersalz bildet feine grüne Nadelchen, die im Vacuum getrocknet die folgenden Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden	
	für $Cu(C_8H_7NO_4)_2 + 3aq$	I.	II.
CuO	16.48	16.44	16.66 pCt.

Die Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz sein Wasser vollständig erst bei Temperaturen abgibt, bei welchen bereits Zersetzung des Salzes stattfindet.

Das Silbersalz ist weiss, mikrokrystallinisch und zerfällt beim Erhitzen unter Bildung eines Silberspiegels.

Eisenchloridlösung erzeugt keine Fällung, sondern eine tiefrothe Färbung.

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind löslich in Wasser.

Das Barytsalz wurde durch Auflösen der Säure in Barythydratlösung, Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und

Eindampfen des Filtrates vom kohlen-sauren Baryt in Form kleiner Nadeln gewonnen. Das bei 110° getrocknete Salz gab die Zahlen:

Ber. für Ba(C ₈ H ₈ NO ₄) ₂	Gefunden
Ba 26.3	26.6 pCt.

Bei der Oxydation der Dimethylpyrroldicarbon-säure mit Permanganat in alkalischer Lösung erhielt ich das in kaltem Wasser schwer lösliche Kalisalz einer Säure, die in Wasser und Aether löslich ist und nach der Analyse ihres explosiven Silbersalzes die Mellithsäure des Pyrrols (Pyrroltetracarbonsäure) zu sein scheint. Ich hoffe, über diese Säure demnächst ausführlich berichten zu können.

Beim Erhitzen schmilzt die Dimethylpyrroldicarbon-säure bei 250 bis 251° und zerfällt dabei glatt in 2 Moleküle Kohlensäure und Dimethylpyrrol.

Dieselbe Zersetzung erleidet sie unter der Einwirkung starker Säuren.

Man erkennt leicht die geringsten Spuren der Dicarbon-säure sowie auch ihrer Ester, indem man sie mit starker Salzsäure kocht und in die Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn einführt. Derselbe färbt sich durch Bildung von Pyrrolroth tief kirschroth. Auch beim Kochen mit Wasser wird die Dimethylpyrroldicarbon-säure allmählich unter Abgabe von Kohlensäure und Bildung von Pyrrolroth zersetzt und kann aus diesem Grunde nicht aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Da die Dimethylpyrroldicarbon-säure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt direct in Dimethylpyrrol und Kohlensäure zerfällt, so musste die Dimethylpyrrolmonocarbonsäure aus der Estersäure dargestellt werden.

Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester, C₆H₈N.CO₂C₂H₅.

Zur Darstellung dieses Esters wurde die Dimethylpyrroldicarbon-estersäure im Metallbad über den Schmelzpunkt erhitzt. Sie liefert dabei unter Kohlensäureabgabe ein rasch erstarrendes Destillat, welches reinen Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester darstellt.

Derselbe siedet bei 731 mm Druck bei 290°, zeigt den Schmelzpunkt 117—118° und gab bei der Analyse auf die Formel C₉H₁₃NO₂ stimmende Zahlen:

Berechnet	Gefunden
N 8.38	8.23 pCt.

Er ist unlöslich in Wasser, Alkali und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol und Aether, verflüchtigt sich mit Wasserdampf und krystallisirt im Destillat in flachen Prismen.

Beim längeren Kochen mit wässrigem Alkali wird er in die Dimethylpyrrolmonocarbonsäure (Pyrotritorsäure des Pyrrols) über-

geführt, welche beim Ansäuern mit Mineralsäuren in Form feiner Nadelchen ausfällt.

Dimethylpyrrolmonocarbonsäure, $C_6H_9N \cdot COOH$.

Diese Säure wird auf die beschriebene Weise sofort analysenrein gewonnen.

	Ber. für $C_7H_9NO_2$	Gefunden
C	60.43	60.62 pCt.
H	6.47	6.48 »

Sie gleicht in ihren Eigenschaften der Dimethylpyrroldicarbon-säure.

Durch Auflösen in Ammoniak und Vertreiben des Ammoniak-überschusses gewinnt man das Ammoniaksalz, aus dem durch Um-setzung die Salze der Schwermetalle erhalten werden können.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung als weisser, flockiger Niederschlag. Es ist löslich im Ueberschusse der Silber-lösung und zersetzt sich in der Wärme unter Bildung eines schönen Silberspiegels.

Das Bleisalz ist ein mikrokristallinischer Niederschlag, eben-falls löslich im Ueberschusse der Bleisalzlösung.

Eisenchloridlösung erzeugt keinen Niederschlag, sondern eine dunkel kirschrothe Färbung.

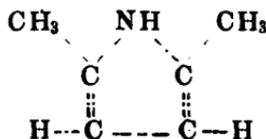
Säuren zersetzen die Dimethylpyrrolmonocarbonsäure unter Kohlen-säureabspaltung.

Dieselbe Spaltung in Kohlensäure und Dimethylpyrrol erleidet die Säure beim Erhitzen auf $210-213^\circ$.

Dimethylpyrrol, C_6H_9N .

Das Dimethylpyrrol entsteht, wie erwähnt, beim Schmelzen seiner Mono- und Dicarbonsäure.

Es zeigt alle chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Pyrrolhomologen und erwies sich identisch mit dem von Weidel und Ciamician aus dem animalischen Theer isolirten »Dimethylpyrrol«, das demnach das $\alpha\text{-}\alpha'$ -Dimethylpyrrol von der Formel



darstellt.

Ich stellte das Dimethylpyrrol durch Erhitzen seiner Dicarbon-säure im Metallbad dar.

Es ging als röthlich gefärbtes Oel über, das nach dem Trocknen mit Baryumoxyd den constanten Siedepunkt 165° bei 740 mm Druck zeigte und bei der Analyse auf die Formel C_6H_9N stimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	75.79	75.53	75.72 pCt.
H	9.47	9.50	9.72 »

Das Dimethylpyrrol stellt frisch destillirt ein fast farbloses Oel dar, das sich an der Luft bald roth färbt und sich nach und nach in ein rothes Harz verwandelt.

Es ist mit Wasserdämpfen ausserordentlich leicht flüchtig.

Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv kirschroth und besitzen einen stark beissenden Geruch, dem der süssliche, chloroformähnliche Nebengeruch des von mir früher beschriebenen Isomeren fehlt¹⁾.

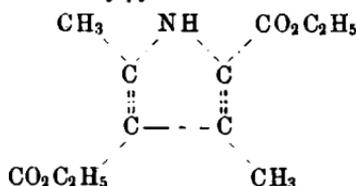
Eine Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig, welcher eine Spur Dimethylpyrrol zugesetzt worden, färbt sich bei vorsichtigem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure intensiv carminroth²⁾, welche Farbe beim Erwärmen in ein tiefes Braunroth umschlägt (Laubenheimer'sche Reaction).

Die Farbenreaction mit Isatin ist viel weniger charakteristisch. Es tritt erst eine moosgrüne Färbung auf, die beim Erwärmen in Braunroth umschlägt.

Gegen Säuren ist das Dimethylpyrrol ziemlich beständig; es wird viel schwerer verharzt, als das früher beschriebene Isomere¹⁾.

Das beim längeren Kochen mit Säuren gebildete Pyrrolroth stellt braunrothe, weiche Massen dar, die sich in Alkohol mit tief bordeauoother Farbe lösen und aus dieser Lösung durch Wasserzusatz in Form braunrother Flocken ausgefällt werden.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1635. Neuere Versuche, die Bildung dieses isomeren unsymmetrischen Dimethylpyrroldicarbonsäureesters



zu erklären, haben gezeigt, dass derselbe in guter Ausbeute gewonnen werden kann, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle Isonitrosoacetessigester und β -Amidocrotonsäureester (Paramidoacetessigester) mit Zinkstaub und Eisessig reducirt. Ich beabsichtige diese Reaction eingehend zu studiren.

²⁾ Dieselbe Reaction zeigen auch die am Stickstoff substituirtten Pyrrole in ausgezeichneter Weise.

In Alkali ist das Dimethylpyrrol unlöslich; Wasser löst wenig, Säuren etwas mehr von demselben.

Die wässrige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft bald roth. Sie trübt sich auf Zusatz von Alkali.

Sublimatlösung erzeugt einen weissen, käsigen Niederschlag, Bromwasser eine weisse, bald gelb werdende Fällung; Eisenchloridlösung und salpetrige Säure färben die Lösung braunroth.

Alle diese Eigenschaften stimmen so genau auf die Beschreibung, welche Weidel und Ciamician ¹⁾ von ihrem »Dimethylpyrrol« geben, dass ich nicht anstehe, beide Substanzen für identisch zu halten.

Die im Vorhergehenden beschriebene Synthese von Pyrrolderivaten aus Diacetbernsteinsäureester und Ammoniak scheint mir dadurch besonders bemerkenswerth, dass sie bei gewöhnlichem Druck und niedriger Temperatur verläuft, also unter ähnlichen Bedingungen, unter denen die Stickstoffassimilation in der Pflanze vor sich geht.

Die Fähigkeit, unter diesen Bedingungen Ammoniak auch in Form von Salzen aufzunehmen, theilt der Diacetbernsteinsäureester nur mit dem Ester der Cumalinsäure und es ist daher, wie von anderer Seite ²⁾ bereits hervorgehoben worden, nicht unwahrscheinlich, dass ähnliche Atomgruppen, wie sie in der Cumalinsäure und dem Diacetbernsteinsäureester sich finden, auch in der Pflanze die Aufnahme des Stickstoffs, vielleicht direct unter Bildung von Eiweisskörpern, vermitteln.

Unter diesem Gesichtspunkte scheint mir die Thatsache von besonderer Bedeutung, dass nach den Versuchen von Schützenberger ³⁾ und Maly ⁴⁾ das Pyrrol sich unter den Spaltungsproducten des Eiweiss findet.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 299.

²⁾ v. Pechmann und Welsh: Diese Berichte XVII, 2384; siehe auch V. Meyer und E. Schulze: Diese Berichte XVII, 1554.

³⁾ Bulletin de la Société chim. 1875, T. 25, 289.

⁴⁾ Monatshefte für Chemie VI, 107.