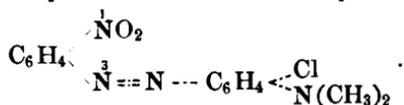


Die Analyse derselben lieferte folgende Zahlen:

0.214 g Substanz gaben 0.515 g Kohlensäure und 0.103 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_3Cl$		Gefunden
C	64.77	65.63 pCt.
H	5.39	5.34 »

m-Nitrophenyl-azo-*m*-chlordimethylamidobenzol,



m-Nitroanilin und *m*-Chlordimethylanilin lassen sich nach gleichem Verfahren combiniren. Es entsteht die genannte Azoverbindung, welche aus Alkohol in rothgelben Blättchen krystallisirt, die bei 155 bis 156° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

0.169 g Substanz gaben 0.344 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_4ClO_2$		Gefunden
C	55.19	55.52 pCt.
H	4.27	5.18 »

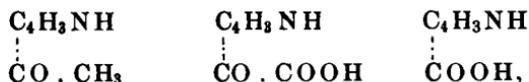
Diese Verbindung liefert bei Reduction durch Zink und Säure ein Basengemisch, welches mit Kaliumpermanganat oxydirt einen prächtigen, blauen Farbstoff giebt.

410. G. Ciamician und P. Silber: Ueber einige disubstituirte Derivate des Pyrrols und über ihre Constitution.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bis jetzt in der Pyrrolreihe keine Reaction bekannt geworden, welche gestatten würde, direct die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Alkohol-Radicale zu ersetzen, wie dies so leicht in der aromatischen Reihe und in der Thiophengruppe auszuführen ist. Vielleicht wird es möglich sein aus den am Stickstoff alkylirten Pyrrolen durch Umlagerung zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen, und sind diesbezügliche Versuche im hiesigen Laboratorium bereits im Gange. Für die Pyrrolverbindungen ist dagegen die Leichtigkeit, mit welcher sich Säurereste einführen lassen, charakteristisch, und diese Körper können sowohl direct, als auch durch Einwirkung der Wärme auf die in der Imingruppe substituirten Deri-

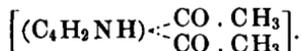
vate leicht erhalten werden. Bekanntlich entstehen durch directe Einwirkung von Essigsäureanhydrid aus dem Methylpyrrolketon¹⁾ und aus dem Methyläther der Carbopyrrolsäure²⁾ das Diacetylpyrrol oder Pyrrolendimethyldiketon und der Methyläther der Acetylcarbopyrrolsäure oder Pyrrolmethylketoncarbonsäure, während aber die Oxydationsproducte der erstgedachten Verbindung gut bekannt sind, insofern man weiss, dass das Pyrrolmethylketon bei der Oxydation mit Chamäleon und schmelzendem Kali Pyrrolglyoxylsäure und Carbopyrrolsäure liefert:



sind die Oxydationsproducte des zweifach acetylierten Pyrrols und der Acetocarbopyrrolsäure noch nicht untersucht worden.

In gegenwärtiger Mittheilung erlauben wir uns, der Gesellschaft über diesbezügliche Versuche zu berichten, welche in der Absicht ausgeführt worden sind, um die bisher unbekanntenen Pyrroldicarbon-säuren kennen zu lernen, und um festzustellen, ob die beiden Acetylgruppen im Pyrrolendimethyldiketon und die Acetyl- und Carboxylgruppe in der Pyrrolmethylketoncarbonsäure gleiche oder verschiedene Stellungen einnehmen.

I. Oxydationsproducte des Pyrrolendimethyldiketons,



Diese Verbindung wurde in der von uns schon angegebenen Weise³⁾ durch Erhitzen von Pyrrol mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid während ungefähr 4 Stunden auf 240—250° erhalten. Wir wollen hier anführen, dass das Einhalten dieser Temperatur erforderlich ist, da man sonst entweder das einfach acetylierte Pyrrol oder eine fast vollkommen verkohlte Masse erhält. Die Oxydation des Diacetylpyrrols wurde auf folgende Weise ausgeführt: Zu einer warmen, mit Kali versetzten Lösung von 5 g Substanz in 500 ccm Wasser lässt man eine Lösung von 28 g Kaliumpermanganat in 730 ccm Wasser zufließen, kocht, nach erfolgter Entfärbung des Chamäleon, die Flüssigkeit durch einige Zeit, filtrirt den abgeschiedenen Braunstein ab und erschöpft den letzteren durch wiederholtes Aus-sieden mit Wasser. Die gelbgefärbten, alkalischen Filtrate werden eingengt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Ciamician und Dennstedt. Diese Berichte XVII, 2953.

²⁾ Ciamician und Silber. Diese Berichte XVII, 1155.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1466.

10 oder 12 Mal hintereinander rasch mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des stark eingeeengten Aetherauszeuges hinterbleibt eine neue Säure in Form von gelbbraunen Krystallkrusten, deren Gewicht ungefähr dem des angewandten Diacetylpyrrols gleich kommt. Die neue Verbindung ist, wie gesagt, eine Säure, welche gelb gefärbte Salze liefert; sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und heissem Wasser und fast unlöslich in Benzol, Toluol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Reinigung derselben wäre aber mit so grossem Substanzverluste verbunden, dass wir darauf verzichtet haben sie in freiem Zustande zu studiren und unsere Zuflucht zur Methylverbindung genommen haben, da in der Regel die Aether der Pyrrolcarbonsäuren beständiger sind als die freien Säuren. Die neue Säure wurde daher gleich in das Silbersalz verwandelt, welches durch Fällen der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat in Form eines canariengelben Niederschlags erhalten wird. Derselbe hat die Zusammensetzung



	Gefunden	Berechnet
Ag	53.87	54.41 pCt.

und wurde durch Erhitzen mit Jodmethyl, das mit absolutem Aether verdünnt war, am Rückflusskühler, in die Dimethylverbindung verwandelt. Letztere gewinnt man durch Auskochen der von Jodmethyl und Aether befreiten Reactionsmasse mit Wasser; sie wird zur weiteren Reinigung aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheiden sich lange Nadeln aus, die bei 144—145° schmelzen und bei der Analyse mit der Formel



übereinstimmende Zahlen gaben.

	Gefunden		Berechnet
C	50.92	51.28	51.18 pCt.
H	4.64	4.72	4.26 »

Die freie Säure hat somit die Zusammensetzung:



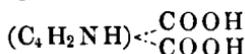
und ist als Carbopyrrolglyoxylsäure oder Pyrrolketondicarbonsäure anzusprechen. Ihr oben angeführter, bei 144—145° schmelzender Methyläther bildet gefiederte, farblose Nadeln, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, wenig löslich in Aether, Essigäther und schwer löslich in Benzol, Toluol und Petroläther sind.

Die eben angegebene Constitution der neuen Säure findet ihre Bestätigung durch das Verhalten bei der Oxydation, wobei eine Pyrroldicarbonsäure entsteht. Dieselbe lässt sich jedoch nicht mit Chamäleon erhalten, ebenso wie sich auch die Pyrrolglyoxylsäure

dadurch nicht in Carbopyrrolsäure verwandeln lässt; in diesen Fällen leistet schmelzendes Kali guten Dienst, und so konnte auch die Carbopyrrolglyoxylsäure in Pyrroldicarbonsäure übergeführt werden. Zur Kalischmelze wurde direct das gelbe Kalisalz, welches man durch Eindampfen der Oxydationslauge des Diacetylpyrrols erhält, verwendet. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die Anfangs gelbe Schmelze eine weisse Färbung angenommen hat, und bis eine Probe davon beim Ansäuern und Ausschütteln mit Aether eine Säure liefert, die von Silbernitrat nicht mehr gelb sondern weiss gefällt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht mehrmals hintereinander mit Aether aus. Der Aetherauszug hinterlässt beim Verdunsten graue Krystallkrusten, die durch Umkrystallisiren aus heissem, mit dem doppelten Volumen Wasser versetztem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt werden. Beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit weisse Krusten aus, die von Wasser nicht benetzt werden.

Die Oxydation mit schmelzendem Kali verläuft sehr glatt, und die Ausbeute an Dicarbonsäure ist eine sehr befriedigende.

Die Analyse der erst über Schwefelsäure im Vacuum, dann bei 100° getrockneten Säure gab mit der Formel



übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_4$
C	46.51	46.45 pCt.
H	3.62	3.23 »

Die neue Säure ist löslich in Aether, Aceton, heissem Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Essigäther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Aus wasserhaltigem Weingeist scheidet sie sich, je nach der Zusammensetzung der Lösung, bald in warzenartigen, weissen Krusten, bald in farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln ab. Von kochender Salzsäure wird sie unter Rothfärbung aufgenommen. Beim Erhitzen im Röhrchen bleibt sie bis 250° unverändert, gegen 260° schwärzt sie sich und zersetzt sich unter theilweiser Sublimation in Pyrrol und Kohlensäure. Erhitzt man die Dicarbonsäure im luftverdünnten Raum, so erfolgt die Spaltung viel glatter und ein grösserer Antheil an Säure sublimirt fast unverändert. Die Bildung einer Monocarbonsäure findet dabei nur in sehr geringer Menge statt.

Die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden der Pyrroldicarbonsäure sind alle wasserlöslich.

Das aus dem Ammonsalz oder aus der freien Säure durch Fällen mit Silbernitrat erhaltene

Silbersalz $[C_6H_3Ag_2NO_4]$ bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, der ziemlich lichtempfindlich ist.

	Gefunden	Berechnet
Ag	58.64	58.54 pCt.

Das Barytsalz scheidet sich aus wässriger Lösung in Form von farblosen, glänzenden Nadeln aus, die nur schwer wieder in Wasser löslich sind.

Die wässrige Säurelösung zeigt gegen einige Salzlösungen folgendes Verhalten:

Essigsäures Blei: giebt einen weissen, flockigen Niederschlag,

Eisenchlorid: Anfangs eine tiefrothbraune Färbung, nach einiger Zeit eine rothbraune Fällung,

Essigsäures Kupfer: Anfangs eine lichtgrüne Färbung, dann eine lichtgraugrüne Fällung.

Die wässrige Ammonsalzlösung verhält sich gegen Bleizucker und Kupferacetat wie die freie Säure und giebt ferner mit:

Eisenchlorid: gleich einen rostbraunen Niederschlag,

Chlorcalcium: nach einiger Zeit eine Ausscheidung von kleinen, weissen Nadelchen,

Chlorzink: nach einiger Zeit einzelne flache, farblose Prismen,

Chlorcadmium: gleich eine weisse Fällung,

Chlorkobalt: nach einiger Zeit kleine, sternförmig gruppirte, rosenrothe Nadelchen,

Salpetersäure Nickel: keine Reaction,

Quecksilberchlorid: nach kurzer Zeit eine farblose, dicke Gallerte,

Goldchlorid: nach längerem Stehen eine gelbe, amorphe Fällung.

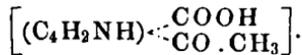
Den Dimethyläther $[C_6H_2(CH_3)_2NO_4]$ erhält man aus dem Silbersalz durch Behandlung mit Jodmethyl am Rückflusskühler. Wegen der Heftigkeit der Reaction ist es angemessen, absoluten Aether als Verdünnungsmittel anzuwenden. Die ätherbefreite Reaktionsmasse wird mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten der filtrirten Lösung sich ausscheidenden langen Nadeln aus siedendem Wasser umkrySTALLISIRT.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_4$
C	52.43	52.46 pCt.
H	5.18	4.92 »

Der Pyrroldicarbonsäuredimethyläther schmilzt bei 132° , ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und siedendem Wasser, woraus er sich beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln ausscheidet.

Der Diäthyläther wird auf dieselbe Weise erhalten und bildet lange, farblose, bei 82° schmelzende Nadeln.

II. Oxydationsproducte der Pyrrolmethylketoncarbonsäure



Der Methyläther dieser Säure, vor einiger Zeit¹⁾ von uns durch directe Acetylierung des Carbopyrrolsäuremethyläthers erhalten, wurde durch Kochen mit wässrigem Kali verseift und die alkalische Lösung direct zur Oxydation mit Kaliumpermanganat benutzt. Es wurden für 4 g Substanz, in 400 ccm Wasser gelöst, 7.6 g des Oxydationsmittels, in 200 ccm Wasser gelöst, verwendet. Die Operation ist durchaus dieselbe wie bei der Oxydation des Diacetylpyrrols, so dass wir sie hier nicht nochmals anzuführen brauchen.

Die erhaltene Säure wurde in das gelbe Silbersalz verwandelt,

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{Ag}_2\text{NO}_5$
Ag	54.90	54.41 pCt.

und daraus mit Jodmethyl der Dimethyläther $[\text{C}_7\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NO}_5]$

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_5$
C	51.24	51.18 pCt.
H	4.53	4.26 »

erhalten. Derselbe schmilzt bei 144—145° und ist vollkommen identisch mit dem Carbopyrrolglyoxylsäuremethyläther, welcher aus dem Diacetylpyrrol gewonnen wurde. Er bildet die gleichen verästelten, farblosen Nadeln, welche die gleiche Löslichkeit zeigen. Wir haben die Löslichkeit der beiden Präparate in Benzol bei 22° ermittelt, und es ergab sich, dass die bei dieser Temperatur gesättigte Lösung in dem einen Fall 0.63 pCt. (mit der aus dem Diacetylpyrrol erhaltenen Substanz), in dem anderen 0.64 pCt. (mit der aus der Acetylcarbopyrrolsäure erhaltenen Substanz) des Dimethyläthers enthielt.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass von den zwei Seitenketten der Carbopyrrolglyoxylsäure diejenige, welche ausschliesslich von der Carboxylgruppe gebildet wird, dieselbe Stellung einnimmt wie in der Carbopyrrolsäure, und dass ferner die zwei Acetylgruppen im Pyrrolendimethyldiketon und die Acetyl- und Carboxylgruppe in der Pyrrolmethylketoncarbonsäure gleiche Stellungen haben.

Aus der Gleichheit der zwei Pyrrolketondicarbonensäuren musste man nothwendig jene der zwei Pyrroldicarbonensäuren folgern, und der Versuch hat die Voraussetzung vollkommen bestätigt. Die aus der Acetylcarbopyrrolsäure erhaltene Ketonsäure liefert beim Schmelzen mit Kali, in der oben angegebenen Weise, dieselbe Dicarbonensäure, welche auch aus dem Diacetylpyrrol erhalten wurde. Dieselbe wurde in den

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1155.

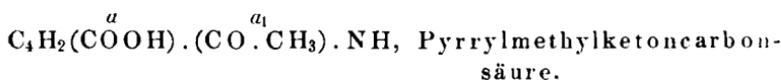
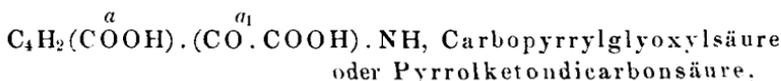
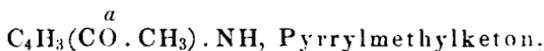
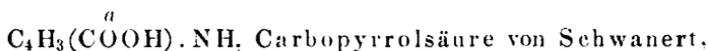
bei 132° schmelzenden Dimethyläther verwandelt, welcher bei der Analyse mit der Formel



übereinstimmende Zahlen gab.

	Gefunden	Berechnet
C	52.57	52.46 pCt.
H	5.14	4.92 %

Bezeichnet man mit a und a_1 die substituierenden Radicale in den Verbindungen, von denen bisher die Rede war, so ergeben sich nach dem eben Erörterten für dieselben die folgenden Formeln:



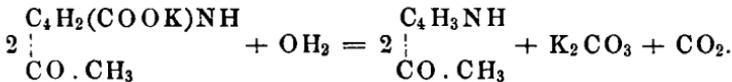
wobei es noch unentschieden bleibt, ob die beiden Stellungen a und a_1 einander gleichwerthig sind oder nicht.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir versucht, die Pyrrylmethylketoncarbonensäure durch Abspaltung von Kohlensäure in ein Pyrrylmethylketon zu verwandeln. In erstgenannter Säure hat die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure, weil man ihren Methyläther aus dem Aether der letzteren durch directe Acetylierung erhalten kann; bedenkt man ferner, dass auch die Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe Stellung einnimmt, weil man durch schmelzendes Kali daraus mit Leichtigkeit die Schwanert'sche Säure in guter Ausbeute erhält, so ist, wenn es gelingt, aus der Pyrrylmethylketoncarbonensäure durch Kohlensäureabspaltung das einzig bisher bekannte Pyrrylmethylketon zu gewinnen, und nicht etwa einen damit isomeren Körper. dadurch der Beweis geliefert, dass die Stellungen a und a_1 untereinander gleichwerthig sind.

Der Versuch hat nun ergeben, dass in der That aus der Acetylcarbopyrrolsäure das von R. Schiff entdeckte Acetylpyrrol entsteht.

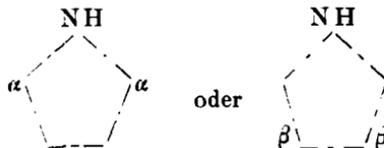
— Aus unseren Untersuchungen über den erstgenannten Körper war uns bekannt, dass derselbe bei der Destillation seines Kalksalzes mit überschüssigem Aetzkalk ein theilweise erstarrendes Oel liefert. Diese Spaltungsmethode ist aber nicht empfehlenswerth, weil das Pyrrylmethylketon beim Erhitzen mit Kalk zum Theil zersetzt wird und dabei ein Oel liefert, welches in ausgezeichneter Weise die rothe Fichtenspanreaction zeigt. Wir haben daher vorgezogen, das Kalisalz der Pyrrylmethylketoncarbonsäure, mit etwa dem gleichen Gewicht an kohlensaurem Kali vermischt, zu destilliren und haben dabei günstige Resultate erhalten.

Die Reaction könnte nach der folgenden Gleichung stattfinden, wenn man des im Kalisalz enthaltenen Wassers Rechnung tragen will:



Erhitzt man das Gemenge in einer kleinen Retorte im Metallbade, so destillirt bei 280° bis 300° ein gelbgefärbtes Oel über, welches bereits im Retortenhalse zu einer strahligh krystallinischen Masse erstarrt; dabei treten nur sehr geringe Mengen eines flüssigen, den Fichtenspan röthenden Nebenproductes auf. Die feste Krystallmasse wird zwischen Filtrirpapier abgepresst und darauf einige Male aus siedendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheiden sich lange, farblose, bei 90—91° schmelzende Nadeln aus, welche alle Eigenschaften des Pyrrylmethylketons zeigen.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass in den disubstituirten Pyrrol-derivaten, von welchen in gegenwärtiger Mittheilung die Rede ist, die substituirenden Radicale zwei symmetrische Wasserstoffatome ersetzen; da aber nach der gegenwärtigen Auffassung im Pyrrol zwei Paare solcher Wasserstoffatome existiren müssen, so wäre noch zu entscheiden, welche von den beiden folgenden Formeln den genannten Pyrrol-derivaten zukomme:

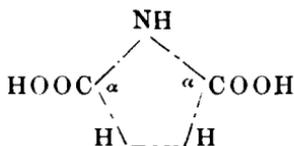


Ueber diesen letzten Punkt lässt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit entscheiden, und steht diese Frage, wie man sieht, mit jener der Constitution der Schwannert'schen Carbopyrrolsäure im Zusammenhang. Der eine von uns hat jedoch vor Kurzem¹⁾ darauf aufmerksam

¹⁾ G. Ciamician, Sulla costituzione del pirrolo, Gazz. chim. ital. XVI, 61.

gemacht, dass man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass in dieser Säure die Carboxylgruppe ein der Imingruppe benachbartes Wasserstoffatom ersetze, und dies in Folge der Analogie, welche zwischen der Bildung des Carbopyrrolamids aus dem schleimsauren Ammon und der Brenzschleimsäure und α -Thiophensäure¹⁾ aus der Schleimsäure besteht. Für erstere Säure hat Baeyer²⁾ den Beweis geliefert, dass sie eine α -Verbindung ist, und ebenfalls ist dies für die α -Thiophensäure ausserordentlich wahrscheinlich. Zu Gunsten dieser Auffassung der Schwanert'schen Säure spricht ferner ihre Fähigkeit, ein inneres Anhydrid, das Pyrocoll, zu geben.

Man wird somit das Gesagte wohl als einen Versuch zur Entscheidung derstellungsfrage in der Pyrrolreihe gelten lassen und in Ermangelung anderer Anhaltspunkte solche Pyrrolverbindungen für » α -Verbindungen« erklären, welche sich entweder auf die Schwanert'sche Carbopyrrolsäure oder auf die hier beschriebene Dicarbonsäure:



zurückführen lassen.

Nach den schönen Synthesen von L. Knorr³⁾ und C. Paal⁴⁾ müsste das von Weidel und dem einen von uns entdeckte Dimethylpyrrol dieser Säure entsprechen.

Wir behalten uns das weitere Studium der Dicarbonsäure sowie auch der Monocarbonsäuren des Pyrrols vor.

Roma, Istituto Chimico, 20. Juni 1886.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 458.

²⁾ Diese Berichte X, 355, 695, 1360.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1565.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 2254.