

wirkt die Gegenwart eines Radicals an Stelle des Iminwasserstoffs, und ist es hier wiederum die Phenylgruppe, welche den grösseren Widerstand bedingt. Dieses erhellt aus dem Verhalten des Pyrrols, des *n*-Aethyl- und *n*-Phenylpyrrols. Hingegen findet man, dass die Gegenwart der positiven Methylgruppe, namentlich in den α -Stellungen, die Aufspaltung des Pyrrolringes erleichtert, wie dies aus dem Vergleich der Dioximmengen, die aus Pyrrol, $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol und $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol erhalten werden, hervorgeht.

Es wird gewiss von Interesse sein, die hier angedeuteten Beziehungen durch das Studium einer noch grösseren Anzahl von Pyrrolderivaten zu erreichen und sollen diesbezügliche Versuche im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden. Die Umsetzung der Pyrrole mit Hydroxylamin scheint uns besonders deshalb eine interessante Reaction zu sein, weil dabei in glatter Weise die Verwandlung des Pyrrolrings in Substanzen mit offener Atomkette erfolgt. Es wäre daher denkbar, dass die Menge des erhaltenen Dioxims einen Maassstab abgibt zur Beurtheilung der Widerstandsfähigkeit der Pyrrole im Allgemeinen.

Bologna. Chem. Universitäts-Laboratorium, am 15. Juni 1890.

**275. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung
des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrylmethylketon.**

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor Kurzem habe ich, am Schlusse einer Abhandlung über die Condensationsproducte des Pyrrylmethylketons mit Benzil, kurz angedeutet ¹⁾, dass sich das Aceton der Pyrrolreihe auch mit Säureestern verbinden kann. Ich habe die diesbezüglichen Versuche weiter fortgesetzt und bin nun in der Lage, über einen Theil der dabei erhaltenen Resultate zu berichten.

Nach den schönen Untersuchungen von Beyer und Claisen ²⁾ und von Claisen und Stylos ³⁾ condensirt sich Aceton und Acetophenon ohne Schwierigkeit mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat. Das α -Acetylpyrrol zeigt ein ähnliches Verhalten, obwohl die Reaction durch die Gegenwart des Pyrroliminwasserstoffs zum Theil anders verläuft.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1357.

²⁾ Diese Berichte XX, 2078.

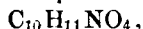
³⁾ Diese Berichte XX, 2188.

Aethylester der Pyrroylbrenztraubensäure,
 $[C_4H_3NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5]$.

Man versetzt eine Lösung von Natrium in Eitelalkohol (1 Atomgewicht Natrium im 15 fachen Gewicht Alkohol) mit der entsprechenden Menge (1 Molekül) α -Acetylpyrrol und trägt in die mit Eis gekühlte Lösung langsam die berechnete Menge (1 Molekül) Oxaldiäthylesters ein. Die Flüssigkeit färbt sich orangeroth und geseht nach einigen Stunden zu einer zähen, von Krystallen durchsetzten Masse. Wird nun die letztere mit wenig Wasser angerührt und unter Eiskühlung mit einem Kohlensäurestrom behandelt, so erhält man nach kurzer Zeit eine gelbliche, krystallinische Ausscheidung, die auch aus dem Filtrate durch Essigsäurezusatz in geringerer Menge gewonnen werden kann. Die dunkelgelben Filtrate enthalten ausserdem einen anderen Körper, auf welchen ich später zurückkommen werde.

Die ausgeschiedene krystallinische Verbindung wird nach dem Trocknen aus siedendem Benzol umkrystallisirt und stellt dann schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen dar, welche bei 123° schmelzen. Der neue Körper ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, wenig löslich in Wasser und fast unlöslich in Petroläther.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



und seine Entstehung kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Die Analyse lieferte nachstehende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_4$
C	57.22	57.40 pCt.
H	5.36	5.26 »

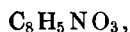
Der Körper besitzt schwach saure Eigenschaften; mit Kupferacetat giebt er in alkoholischer Lösung eine krystallinische, grün gefärbte Kupferverbindung; die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. In Benzollösung zeigt er eine schwache grüne Fluorescenz.

Aus dem Aethylester lässt sich nicht die freie Pyrroylbrenztraubensäure darstellen. Behandelt man den Ester in der Kälte mit Aetzalkalien, so wird er sofort in Acetylpyrrol und Oxalsäure gespalten.

Mit kohlen-sauren Alkalien oder mit Ammoniak erleidet der Körper dagegen keine so weitgehende Zersetzung; es entsteht dabei eine anhydridartige Verbindung, die identisch ist mit jenem Theile des ursprünglichen Reactionsproductes, der aus alkalischer Lösung durch Kohlen- oder Essigsäure nicht gefällt wird.

Das Iminanhydrid der Pyrroylbrenztraubensäure

wird am einfachsten durch Fällung der oben erwähnten gelb gefärbten Mutterlaugen mit Salzsäure erhalten. Kurze Zeit nach dem Säurezusatz scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der nach vorhergehendem Trocknen aus kochendem Benzol umkrystallisirt wird. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche sich gegen 250° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Der neue Körper hat die Formel:



wie dies durch die folgende Analyse bewiesen wird.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3$
C	58.57	58.89 pCt.
H	3.34	3.07 »
N	8.68	8.59 »

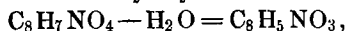
Zur Feststellung des Moleculargewichts wurde eine Bestimmung nach Raoult im Beckmann'schen Apparate, unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, ausgeführt, welche die obige einfache Formel bestätigt hat.

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.7169	0.16°	174.

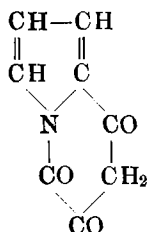
Die Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3$ verlangt die Zahl 163.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Essigsäure, weniger in Benzol und ist unlöslich in Petroleumäther. Von Wasser wird sie aufgenommen, die wässerigen Lösungen sind indessen wenig haltbar und nehmen, namentlich beim Erwärmen, eine braune Färbung an. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv rothbraun.

Der eben beschriebene Körper hat, wie man sieht, die Zusammensetzung eines Anhydrids der Pyrroylbrenztraubensäure:



und es kommt ihm sehr wahrscheinlich die folgende Structurformel zu, für welche ich demnächst weitere experimentelle Beweise bringen werde:



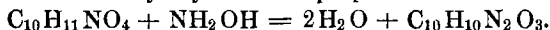
Er unterscheidet sich von den pyrocollartigen Iminanhydriden der Pyrrolreihe durch seine einfache Formel und durch seine sauren Eigenschaften. Er zersetzt nämlich die kohlensuren Salze der Alkalien und löst sich darin, wie auch in Ammoniak, mit orangegelber

Farbe. Dieses letztere Verhalten ist durch die Gegenwart der Gruppe $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$ leicht verständlich, die einfache Formel des Anhydrids ist wahrscheinlich durch die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes zu erklären. Das Iminanhydrid der Pyrroylbrenztraubensäure würde sich somit von einer mit dem Indol isomeren, tertiären Base ableiten, deren Darstellung mir jedoch bis jetzt nicht gelungen ist. Ich möchte an dieser Stelle daran erinnern, dass die Bildung des Glutazins aus dem Aethylester der β -Oxyamidoglutaminsäure, welche von Stokes und v. Pechmann beobachtet wurde, mit der beschriebenen Anhydridbildung auffallende Aehnlichkeit zeigt¹⁾.

Einwirkung des Hydroxylamins auf den Pyrroylbrenztraubensäureäthylester.

Auch bei dieser Reaction erfolgt die Bildung eines eigenthümlichen anhydridartigen Körpers, wobei der Pyrroliminwasserstoff theilhaftig ist. Wenn man den Ester (0.8 g) mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (1.5 g) in essigsaurer Lösung erwärmt und die sich gelbbraun färbende Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der durch Krystallisation aus wenig Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wird. Aus den alkoholischen Lösungen erhält man beim Abkühlen weisse Nadeln, die bei $123-124^{\circ}$ schmelzen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht einem Anhydrid des Aethylesters der Pyrroylisonitrosopropionsäure:



	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
C	58.51	58.25 pCt.
H	5.21	4.86 »
N	13.79	13.59 »

Der neue Ester giebt mit concentrirter Salpetersäure eine grüne Lösung. Aus dem beschriebenen Aethylester lässt sich mit Leichtigkeit die entsprechende Säure gewinnen. Wenn man seine alkoholische Lösung kurze Zeit mit wässrigem Kali erwärmt und nach Vertreibung des Alkohols ansäuert, so erhält man eine krystallinische Ausscheidung, welche durch Krystallisation aus kochendem Alkohol mit Hülfe von Thierkohle gereinigt wurde. Die Säure bildet weisse, glänzende, flache Nadeln, welche bei 179° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel:



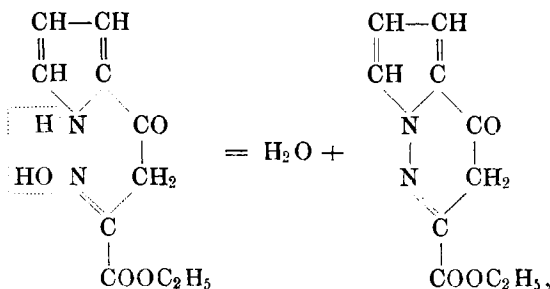
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$
C	53.85	53.93 pCt.
H	3.60	3.37 »

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2694.

Die so erhaltene Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, weniger löslich in Benzol und Chloroform und unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure giebt sie eine intensiv grüne, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine rothe Färbung. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes giebt ferner die folgenden Reactionen:

- mit Silbernitrat: ein gelblicher Niederschlag,
- mit Kupfersulfat: ein grüner, in der Wärme wenig löslicher Niederschlag,
- mit Nickelsulfat: keine Fällung,
- mit Quecksilberchlorid: eine weisse, käsige Fällung,
- mit Zinkchlorid: eine weisse, in der Wärme lösliche Fällung,
- mit Eisenchlorid: eine gelbe, in der Wärme braun werdende Fällung,
- mit Bleizucker: ein weisser, in der Wärme löslicher Niederschlag.

Ueber die Constitution des beschriebenen Esters und der zugehörigen Säure ist es nicht schwer sich eine bestimmte Vorstellung zu machen, wenn man annimmt, dass der Hydroxylaminrest den in der α -Stellung befindlichen Ketonsauerstoff ersetzt. Aus dem zuerst entstandenen Isonitrosoester könnte durch Wasserabspaltung die anhydridartige Verbindung auf folgende Weise entstehen:



welche, wie man sieht, als Pyridazinderivat aufgefasst werden müsste. Wenn diese Deutung richtig ist, wird man wahrscheinlich aus dem Amid der γ -Isonitrosovaleriansäure:



ebenfalls zu einem Pyridazinderivat gelangen können, und hoffe ich daher bald in der Lage zu sein, über diesbezügliche Versuche zu berichten.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician, im Juni 1890.