

brenner erzeugten Temperatur nicht zersetzt und deshalb mit Salzsäure zerlegt, mit welcher es Schwefelwasserstoff entwickelte.

Quecksilber und Wismuth zeigten in Uebereinstimmung mit den Angaben von Schiff¹⁾ keine Einwirkung beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom.

Magnesium verbrannte nach schwachem Glähen im Schwefeldioxydstrom unter blendender Feuererscheinung. Der Rückstand enthielt das Sulfat, das Sulfit und das Sulfid.

Antimon lieferte beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom das orangefarbene Trisulfid und das Trioxyd²⁾. Letzteres zum Theil in kleinen Nadeln krystallisirt, die grössere Menge aber als amorphes Pulver. Die Einwirkung ging schon bei gelindem Erwärmen vor sich.

Aluminium, Zink, Nickel, Kobalt waren etwas schwefelhaltig, lieferten jedoch, nachdem sie im Schwefeldioxydstrom geglüht worden waren, mit Salzsäure eine viel reichlichere Schwefelwasserstoffentwicklung als vorher, was auf eine Einwirkung schliessen lässt.

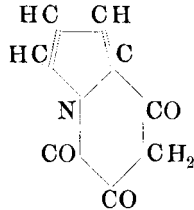
338. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrolmethylketon.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Piuner.)

I. Pyrrolylbrenztraubensäureanhydrid.

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich zwei Körper beschrieben, welche durch Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrolmethylketon in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen. Diese Substanzen sind der Pyrrolylbrenztraubensäureäthylester und das Pyrrolylbrenztraubensäureanhydrid. Für den letztgenannten Körper habe ich die Formel:



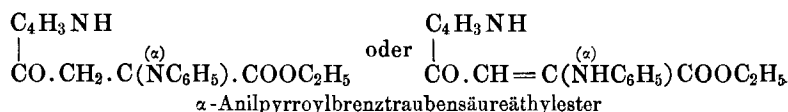
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1861, 67, 95.

²⁾ Schiff erwähnt nur das Trisulfid (a. a. O.).

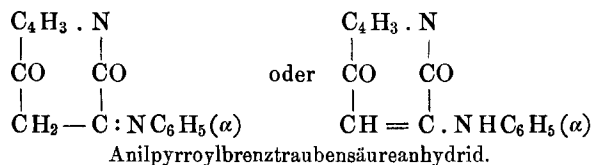
durch Oxydation an der Luft ihre rothe Farbe wieder an. Der azinartige Körper liefert durch Behandlung mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Benzoylverbindung, welche bei 166° unter Zersetzung schmilzt. Ihre Lösungen in Benzol und Chloroform fluoresciren lebhaft grün. Durch Erwärmen mit Kalilauge wird die Benzoylverbindung unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers gespalten.

II. Einwirkung des Anilins auf den Pyrroylbrenztraubensäureester und auf das Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid.

In diesen Verbindungen lässt sich mit Leichtigkeit ein Keton-sauerstoffatom durch den Anilinrest ersetzen. Es entstehen auf diese Weise der Anilpyrroylbrenztraubensäureester und das Anilpyrroylbrenztraubensäureanhydrid, welche, da sich der Eristere durch Einwirkung von Ammoniak in das Zweite überführen lässt, den Anilinrest an gleicher Stelle enthalten. Das Anilanhydrid vereinigt sich nicht mit *o*-Phenyldiamin und enthält somit nicht mehr die beiden benachbarten Carbonylsauerstoffe. Der Anilinrest muss sich daher in der α -Stellung zur Carboxylgruppe befinden, und die Formeln der obenerwähnten Verbindungen können nur die folgenden sein:

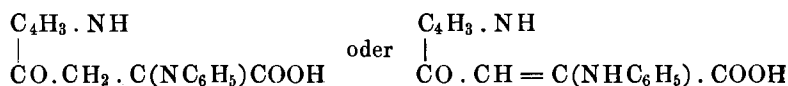


und



Aus beiden Körpern lässt sich durch Einwirkung von Aetzkali die α -Anilpyrroylbrenztraubensäure erhalten, die zum Unterschiede von der Muttersubstanz beständig ist und sich nicht freiwillig in das Anhydrid verwandelt.

Ihre Constitution ist demnach die folgende:



Der Anilpyrroylbrenztraubensäureäthylester entsteht durch kurzes Erwärmen des ursprünglichen Esters mit dem doppelten Gewichte von Anilin in essigsaurer Lösung. Die gelbbraune Flüssigkeit liefert beim Erkalten gelbe Nadeln, die durch Krystallisation aus

kochendem Alkohol gereinigt wurden. Die reine Verbindung bildet lange, citronengelbe Nadeln, welche bei 114—115° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit fuchsinrother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$
C	68.23	67.62 pCt.
H	5.92	5.63 »

Wenn man eine warme alkoholische Lösung des eben beschriebenen Esters mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so scheiden sich sofort in reichlicher Menge orangegelbe Blättchen des Anilpyrroylbrenztraubensäureanhydrids aus, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt werden können. Der neue Körper schmilzt bei 218° und erinnert in seinem Aussehen an das Azobenzol. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt er eine prachtvolle violette Färbung.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	70.42	70.58 pCt.
H	4.43	4.20 »

Dieselbe Verbindung lässt sich, wie gesagt, auch aus dem Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid durch directe Behandlung mit Anilin darstellen. Man erwärmt zu diesem Zwecke das Anhydrid mit der zweifachen Menge Anilin in essigsaurer Lösung und krystallisirt die beim Erkalten erhaltene Fällung aus Alkohol um. Das auf diese Weise gewonnene Anilanhidrid schmilzt ebenfalls bei 218°, besitzt jedoch eine dunkelbraune Färbung mit prächtigem metallisch-grünem Oberflächenschimmer. Die beiden verschieden gefärbten Modificationen dieses Körpers konnte ich bis jetzt nicht in einander überführen.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die mit den obigen übereinstimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$
C	70.63	70.58 pCt.
H	4.48	4.20 »

Die Anilpyrroylbrenztraubensäure lässt sich sowohl aus ihrem Anhydrid wie aus dem Aethylester darstellen. Behandelt man z. B. die alkoholische Lösung des letzteren in der Kälte mit verdünntem wässrigem Kali, so nimmt die Lösung vorübergehend eine intensiv rothe Färbung an, die sofort ins gelbe umschlägt. Beim Ansäuern der wässrigen Flüssigkeit scheidet sich ein gelber, krystallinischer Körper aus, der, nach dem Waschen und Trocknen, aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene Anilpyrroylbrenztraubensäure bildet harte, orangegelbe Krystalle, welche bei 179° unter vollständiger Zersetzung schmelzen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$
C	65.76	65.60 pCt.
H	4.94	4.68 »

Die neue Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe. Die gelbe wässrige Ammonsalzlösung giebt mit Metallsalzen die folgenden Reactionen:

- mit Silbernitrat, eine käsige, kanariengelbe Fällung;
- mit Nickelsulfat, keine Fällung;
- mit Quecksilberchlorid, eine weissgelbliche, unlösliche Fällung;
- mit Kupferchlorid, eine grüne, wenig lösliche Fällung;
- mit Zinkchlorid, eine gelbe Fällung;
- mit Magnesiumsulfat, keine Fällung;
- mit Bleinitrat, eine reichliche gelbe Fällung, die in der Wärme löslich ist;
- mit Baryumnitrat, keine Fällung;
- mit Eisenchlorid, eine gelbliche Fällung, wobei die Flüssigkeit eine grüne Färbung annimmt.

III. Einwirkung von Hydroxylamin auf den Pyrroylbrenztraubensäureäthylester.

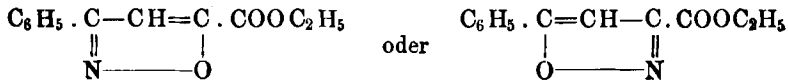
In meiner letzten in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung habe ich angenommen, dass die anhydridartige Verbindung, welche durch Einwirkung des Hydroxylamins auf den Pyrroylbrenztraubensäureester entsteht, als ein Pyridazinkörper aufgefasst werden könnte. Der Vorgang wäre in diesem Falle der von Bladin¹⁾ beobachteten Ringschliessung bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Dicyanphenylhydrazin vergleichbar. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die von mir gegebene Erklärung der Reaction nicht die einzig denkbare ist, namentlich wenn man erwägt, dass nach den Versuchen von Claisen und Lowmann²⁾ und v. Zedel³⁾ auch das Benzoylacetone und das Acetylacetone mit Hydroxylamin ähnliche Verbindungen zu geben im Stande sind.

Um die Sache näher zu verfolgen und namentlich um festzustellen, ob auch der dem Pyrroylbrenztraubensäureester entsprechende Benzoylbrenztraubensäureester mit einer Molekel Hydroxylamin unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser reagiren könnte, habe ich den letztgenannten Ester auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Gegenwart des Iminwasserstoffs zur Bildung eines anhydridartigen Oximderivates nicht unbedingt nothwendig ist. Die aus dem Benzoylbrenztraubensäureester entstehende Verbindung wird somit nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

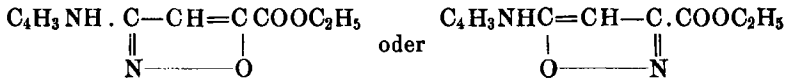
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1544.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1149.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2178.



und dem entsprechend kann dem bei 123—124° schmelzenden, aus dem Pyrrolylbrenztraubensäureester stammenden Körper auch die nachstehende Constitution zukommen:



wobei der Pyrroliminwasserstoff erhalten bleiben würde.

Ueber den eigentlichen Sachverhalt lässt sich jedoch vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden.

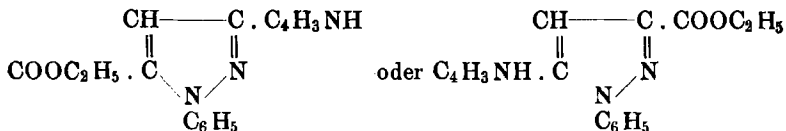
Wenn man den Benzoylbrenztraubensäureester mit dem doppelten Gewichte an Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung erhitzt, so erhält man nach Destillation des Alkohols eine ölige, nach kurzer Zeit erstarrende Substanz, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie bildet grosse, farblose Prismen, welche bei 52° schmelzen. Dieser Körper hat die der oben erwähnten Constitutionsformel entsprechende Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₁ NO ₃
C	66.29	66.35 pCt.
H	5.30	5.07 »

Aus dem so erhaltenen Ester lässt sich mit Leichtigkeit die entsprechende Säure erhalten, welche bei 162° schmilzt. Ich habe diese Verbindungen nicht näher untersucht, da ich sie nur, um ihre Bildung mit jener der entsprechenden Pyrrolderivate zu vergleichen, dargestellt habe.

IV. Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Pyrrolylbrenztraubensäureäthylester.

Pyrrolylbrenztraubensäureäthylester vereinigt sich mit einer Molekel Phenylhydrazin ebenfalls unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser. Das entstehende Condensationsproduct ist höchst wahrscheinlich ein Pyrrazolderivat und seine Constitution wird wohl einer der folgenden Formeln entsprechen:



Zu seiner Darstellung erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade eine Lösung des Pyrrolylbrenztraubensäureesters (1.4 g) in Eisessig (18 g) mit Phenylhydrazin (0.8 g). Beim Abkühlen geseht die

rothbraune Flüssigkeit zu einer halbfesten Masse, welche durch Krystallisation aus Alkohol mit Hilfe von Thierkohle gereinigt wird. Die so erhaltenen kleinen, fadenförmigen Kryställchen schmelzen bei 168°. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat geben sie eine intensiv violettrothe Färbung.

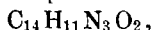
Ihre Zusammensetzung entspricht der obigen Constitutionsformel.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_2$
C	68.57	68.32 pCt.
H	5.63	5.33 »

Der neue Körper ist als Aethylester einer Pyrrylphenylpyrrazolmonocarbonsäure aufzufassen, welche daraus durch Verseifung mit Kali in alkoholischer Lösung leicht gewonnen werden kann.

Die freie Säure krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei 215° schmelzen und sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



wie dies durch die folgende Analyse bewiesen wird:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$
C	66.28	66.40 pCt.
H	4.59	4.34 »

Die neue Säure ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, in Benzol und Petroleumäther fast unlöslich. Mit kohlenurem Natron und Nitroprussidnatrium giebt sie eine grüne Farbenreaction.

Die wässrige Ammonsalzlösung zeigt mit Metallsalzen folgendes Verhalten:

- mit Silbernitrat entsteht eine reichliche weisse Fällung;
- mit Quecksilberchlorid, eine weisse, in der Wärme lösliche Fällung;
- mit Kupfersulfat, eine weissgrüne, schwerlösliche Fällung;
- mit Nickelsulfat, eine lichtblaue, leichtlösliche Fällung;
- mit Kobaltnitrat, eine rosenfarbige Fällung;
- mit Baryumnitrat entsteht nach kurzer Zeit eine in siedendem Wasser leicht lösliche Fällung;
- mit Cadmiumsulfat, eine weisse Fällung;
- mit Magnesiumsulfat, keine Fällung;
- mit Ferrichlorid, eine grauschwarze, beim Erwärmen rothbraun werdende Fällung;
- mit Bleinitrat, eine weisse, wenig lösliche Fällung.

Bologna, den 5. Juli 1890.

Laboratorium des Hrn. Prof. Ciamician.