

Mittheilungen.

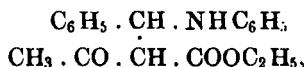
107. Robert Schiff und C. Bertini:
Synthese substituierter Bihydrobiketopyrrolcarbonsäureester
mittels Oxalessigester und Aldehydosaminbasen.

(Eingegangen am 13. März.)

Hantzsch¹⁾ und Knoevenagel²⁾ haben gezeigt, dass in Gegenwart von Aminbasen Aldehyde und Acetessigester sich unter Wasserantritt verbinden. Stickstoffhaltige Producte wurden hierbei nicht beobachtet. Solche kann man jedoch erhalten, wenn man z. B. molekulare Mengen von Acetessigester und Benzalanilin mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich ein Syrup, welcher, sich selbst überlassen, nach einiger Zeit erstarrt. Aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, bei 103—104° schmelzende Krystalle, welche der Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ entsprechen.

Analyse: Ber. Procente: C 73.31, H 6.75.
Gef. » » 73.34, 73.40, » 6.88, 6.69.

Es handelt sich somit um ein directes Additionsproduct von Benzyliden-Anilin und Acetessigester,



analog den von R. Blank³⁾ und J. Goldstein⁴⁾ beobachteten Additionsproducten aromatischer Amine an Benzal- und Furfural-Malonsäureester.

Die Verbindung ist gegen Säuren wenig beständig. Vorerst haben wir sie wenig untersucht und wollen nur noch erwähnen, dass man dieselbe leicht auch in folgender Weise darstellen kann. Ein Gemisch molekularer Mengen Acetessigester und Anilin werden bis zur eingetretenen Trübung auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf ein Molekulargewicht Benzaldehyd zugegeben, noch kurze Zeit auf dem Bade gelassen, und dann das Ganze zur Krystallisation bei Seite gestellt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2585.

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 25.

³⁾ Diese Berichte 28, 145.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1450; 29, 813.

Wir haben diese Reaction auch auf andere aromatische Aldehyde und Aminbasen mit Erfolg übertragen. Ueber die erzielten, den eben beschriebenen analogen Resultate werden wir später berichten.

Oxalessigester und Benzalanilin.

Erwärmt man molekulare Mengen Oxalessigester und Benzalanilin auf dem Wasserbade, so schmilzt das Gemisch, es entwickeln sich Alkoholdämpfe und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse. Nach dem Erkalten wäscht man mit Alkohol und krystallisirt aus viel siedendem Weingeist. Man erhält so ein gut krystallisiertes, schwach gelbliches Product, welches bei 171° unzersetzt schmilzt. Der Körper ist neutral, er ist gegen concentrirte warme Laugen und Säuren durchaus beständig; selbst aus der erwärmten Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird er durch Wasser unverändert ausgefällt. Nur von concentrirter warmer Salpetersäure wird er zerstört. Er entspricht der Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ und ist aus dem intermediär gebildeten Additionsproducte von Oxalessigester und Benzalanilin unter Alkoholaustritt entstanden.

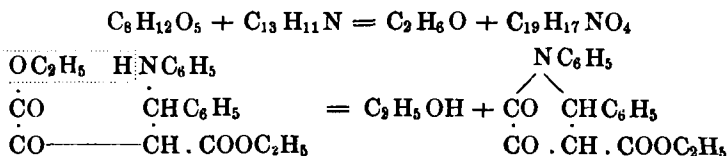
Analyse. Ber. Procente: C 70.58. H 5.26.
Gef. » » 70.33, 70.51, » 5.50, 5.53.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedemethode ergab:

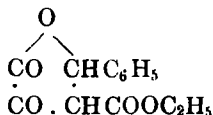
Ber. für $C_{19}H_{17}NO_4$: 323.
Gef.: 360.

Um der Formel sicher zu sein, wurde eine Anzahl analoger Körper mit anderen Aldehyden und anderen Basen dargestellt, welche bewiesen, dass die Reaction eine für aromatische Aldehyde und eben solche Aminbasen allgemeine ist, während dies für Abkömmlinge der Fettreihe nicht der Fall ist.

Es ist wohl kaum zweifelhaft, dass Bildung und Constitution des Productes durch folgende Symbole auszudrücken sind:



Es wäre dies ein Biketo-biphenyl-bihydro-pyrrolcarbonsäureester; derselbe stellt sich in seinem ganzen Verhalten dem von J. Wislicenus¹⁾ aus Oxalessigester und Benzaldehyd erhaltenen Ketophenylparaconsäureester



¹⁾ Diese Berichte 26, 2144.

durchaus an die Seite. Unser Ester verhält sich zum Ester von Wislicenus wie ein Pyrazol zu einem Oxazol, wie ein N-Phenylpyrrol zum entsprechenden Furanabkömmling.

Wie gesagt, ist das Verhalten unseres Körpers analog dem von Wislicenus beobachteten. Die Substanz giebt mit Eisenchlorid eine tief purpurrothe Färbung, sie addirt kein Brom und lässt sich mit alkoholischen Laugen nicht verseifen. Mit absolut alkoholischer Natriumalkoholatlösung, auch wenn dieselbe in starkem Ueberschusse angewandt wird, erhält man eine in Alkohol unlösliche Mononatriumverbindung, $C_{19}H_{16}NaNO_4$.

Analyse: Ber. Procente: Na 6.66,
Gef. » » 6.56,

aus welcher durch Säuren die ursprüngliche Substanz regenerirt wird. Auch Kupfer- und Baryum-Verbindungen haben wir erhalten. Mit Phenylhydrazin haben wir kein analysirbares Hydrazon erzielen können, hingegen bilden sich mit freiem Hydroxylamin zwei verschiedene Monoxime.

Hat man das Hydroxylamin in concentrirter wässriger Lösung durch Soda in Freiheit gesetzt und alsdann die Lösung der Substanz in viel Alkohol zugegeben und erwärmt, so erhält man ein in Aether fast ganz unlösliches, bei 224° schmelzendes Oxim $C_{19}H_{17}NO_3(NOH)$.

Analyse: Ber. Procente: C 67.45, H 5.32.
Gef. » » 67.33, » 5.07.

Behandelt man hingegen das trockne Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin, Substanz und entwässert Soda direct mit Alkohol in der Wärme, so bildet sich ein in Alkohol und Aether sehr leicht lösliches zweites Oxim, welches, aus Benzollösung durch Ligroin gefällt, bei 110° schmilzt.

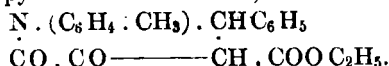
Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O_4$.
Procente: C 67.45, H 5.32.
Gef. » » 67.06, 67.45, » 6.03, 5.85.

Eine Umwandlung des einen Oxims in das andere haben wir nicht beobachten können.

Der hier beschriebene Biketopyrrolcarbonsäureester lässt sich sehr leicht und einfach darstellen durch Erwärmen eines äquimolekularen Gemisches von Oxalessigester, Anilin und Benzaldehyd auf dem Wasserbade; die Reaction ist, wie erwähnt, für aromatische Aldehyde und aromatische Aminbasen eine ganz allgemeine. Risher haben wir folgende Glieder der Reihe dargestellt.

Oxalessigester, Benzaldehyd und Paratoluidin.

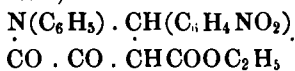
Beim Erwärmen des Gemisches bildet sich der aus Alkohol in gelben Krystallen anschliessende, bei $152-153^{\circ}$ schmelzende entsprechende Biketopyrrolcarbonsäureester,



Analyse: Ber. Procente: C 71.21, H 5.63.
 Gef. » » 71.23, » 5.91.

Oxalessigester, Metanitrobenzaldehyd und Anilin.

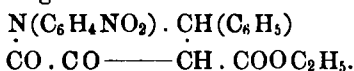
Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade liefert den auch in siedendem Alkohol sehr wenig löslichen, bei 208—209° schmelzenden gelblichen Biketoester,



Analyse: Ber. Procente: C 61.96, H 4.34.
 Gef. » » 61.78, » 4.54.

Oxalessigester, Benzaldehyd und Metanitroanilin.

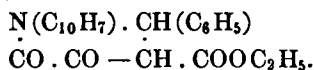
Der entstehende gelbliche Ester schmilzt bei 199—200°.



Analyse: Ber. Procente: C 61.96, H 4.34.
 Gef. » » 61.96, » 4.55.

Oxalessigester, Benzaldehyd und β -Naphthylamin.

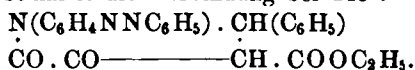
Die entstehende gelbe Verbindung ist schwer zu reinigen. Die Analyse zeigt, dass unsere bei 142—143° schmelzende Substanz noch nicht ganz rein war.



Analyse: Ber. Procente: C 73.99, H 5.10.
 Gef. » » 72.57, » 5.70.

Oxalessigester, Benzaldehyd und Amidoazobenzol.

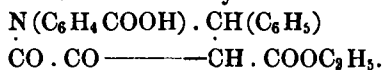
Rothe, in siedendem Weingeist unlösliche Krystalle. Aus Xylol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 215°.



Analyse: Ber. Procente: C 70.25, H 4.91.
 Gef. » » 70.36, » 5.21.

Oxalessigester, Benzaldehyd und Metaamidobenzoësäure.

Weisse bei 230° schmelzende Krystalle.



Analyse: Ber. Procente: C 65.38, H 4.63.
 Gef. » » 65.08, » 4.79.

Pisa, März 1897.