

248. Franz Feist: Studien in der Furan-  
und Pyrrol-Gruppe.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 3. April 1902.)

I. Condensation von  $\beta$ -Ketonsäureestern mit Chloraceton  
und Ammoniak.

(Mitarbeitet von B. Widmer und R. Dubusc.)

*Acetessigester, Chloraceton und Ammoniak.*

Hantzsch<sup>1)</sup> hat concentrirtes wässriges Ammoniak in grossem Ueberschuss auf ein äquimolekulares Gemenge von Chloraceton und Acetessigester wirken lassen, wobei nach anfänglicher Lösung ein Oel abgeschieden wird, dessen in Salzsäure unlöslicher Antheil z. Th. in Krystallen erstarrt. Dies ist der 2.5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester. Dasselbe Resultat erhielt man durch Einleiten von Ammoniakgas in die Aetherlösung von Chloraceton und Acetessigester, Ausschütteln mit Salzsäure und Wasser und Einengen der ätherischen Schicht. Schieden sich keine Krystallfractionen aus dem Oel mehr ab, so wurde das übrige Oel bei ca. 13 mm Druck destillirt. Die noch vorhandenen Pyrrolverbindungen hinterbleiben zumeist in Form eines harzigen Rückstandes; aber erst nach mehrmaliger Destillation erhält man farblose Destillate, die den Fichtenspahn nicht mehr röthen. Hauptproduct ist ein Oel, das bei 97° unter 10 mm Druck (resp. 100—101° bei 13 mm) siedet und keine Eisenchloridreaction giebt. In diesem Oel ist — wie die Verseifung zeigt — ein Furanderivat, nämlich 2.4-Dimethylfuran-3-carbonsäureester, enthalten, doch gelang es trotz weitgetriebenen Fractionirens niemals, dasselbe analysenrein zu isoliren. Schuld daran ist die Anwesenheit eines interessanten Nebenproductes, von dem weiterhin die Rede sein wird.

Beim Verseifen des Oeles (10 g) mit Kali (7 g), in Alkohol (63 g) gelöst, unter Rückfluss (5 Stunden), scheidet sich ein krystallinisches Kaliumsalz ab. Nach Zusatz von Wasser und Aether erhält man aus dem ätheralkoholischen Extract, neben wenig unverseiftem Ester, das erwähnte Nebenproduct (s. u.). Die angesäuerte Kaliumsalzlösung, filtrirt und ausgeäthert, liefert einen festen Extract, der mit Wasserdampf destillirt, sich aus dem Destillat z. Th. in seideglänzenden Flocken abscheidet. Der Rest wird durch Ausäthern, Aussalzen oder blosses Schütteln aus dem Filtrat isolirt.

Die Säure, Schmp. 122°, ist völlig identisch mit 2.4-Dimethylfuran-3-carbonsäure, die 1893 zuerst aus Isodehydracetsäure ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1473 [1890].

wonnen worden war und ausserdem als Abbauprodukt des 2-Methylfuran-4-essig-3-carbonsäurediäthylesters (s. S. 1546) erhalten wurde.

0.0664 g Sbst.: 0.1458 g CO<sub>2</sub>, 0.0355 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 60.00, H 6.3, Gef. C 59.88, H 5.94.

Der ätheralkoholische Auszug des alkalischen Verseifungsprodukts des ursprünglichen Oeles (s. o.) hinterliess beim Eindampfen ein rothbraunes Oel, aus dem sich allmählich prachtvoll glänzende Krystallblättchen ausschieden, die bei 80° schmolzen. Sie benetzen sich schwer mit Wasser, lösen sich aber darin leicht in der Wärme; die Lösung reagirt neutral. Aether und Alkohol lösen den Körper spielend leicht; in Ligroin ist er unlöslich. Mit Eisenchlorid entsteht anfänglich keine Färbung, allmählich erst färbt sich die Lösung himbeerroth. Die Verbindung ist sowohl mit Wasser, als mit Alkohol- und Aether-Dampf flüchtig. Im wässrigen Destillat scheidet sie sich anfänglich ab, löst sich dann aber in Wasserüberschuss wieder auf. Durch Sublimation erhält man sie in centimeterlangen, seideglänzenden, weissen Nadeln, die bei 82° scharf zu einem farblosen Oel schmelzen. Die Substanz ist stickstofffrei.

0.1773 g Sbst.: 0.3370 g CO<sub>2</sub>, 0.1354 g H<sub>2</sub>O. — 0.1025 g Sbst.: 0.1934 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 0.1954 g CO<sub>2</sub>, 0.0766 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 51.85, H 8.64.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>. » » 52.17, » 8.07.

Gef. C 51.75, 51.46, 51.73; H 8.52, 8.26, 8.26.

Die Analysenbefunde entsprechen ausschliesslich den Werthen für C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> und C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>. Der niedere Schmelzpunkt und die Flüchtigkeit sprechen mehr für erstere Formel. Des hohen Wasserstoffatomgehalts wegen (nur 2 H weniger als Heptan) kann die Verbindung nicht cyclisch sein, und aus demselben Grunde kann nur eines der vier Sauerstoffatome doppelt gebunden sein. Trotzdem vereint sich der Körper — pro Molekül C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> — mit zwei Mol. *p*-Nitrophenylhydrazin zu einer, beim Versetzen der wässrigen Lösung mit salzsaurer Base sofort ausfallenden, orangegelben Verbindung, die aus Wasser in Form hellgelber Nadelchen, Schmp. 212 — 214°, krystallisirt. Nach der Analyse ist sie anzusehen als Dihydrazon, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>(N<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, eines Diketons oder als Osazon, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, eines  $\alpha$ -Ketonalkohols (Ketose).

0.1127 g Sbst.: 0.2191 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1198 g Sbst.: 0.2334 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.0560 g Sbst.: 10.0 ccm N (23°, 720 mm). — 0.0649 g Sbst.: 11.5 ccm N (22°, 723 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52.77, H 5.55, N 19.44.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. » » 53.02, » 5.11, » 19.53.

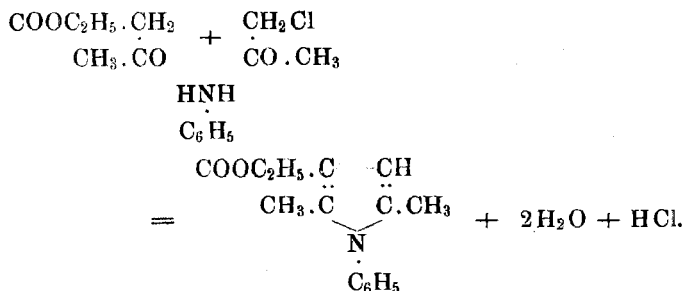
Gef. C 53.02, 53.13, H 5.23, 5.13, N 19.04, 19.07.

Ueber die Entstehung der Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> lassen sich begründete Vermuthungen vorerst noch nicht aufstellen.

#### *Acetessigester, Chloraceton und Anilin.*

Gleiche Moleküle Acetessigester (14 g) und Chloraceton (10 g) mit etwa 4 Mol. Anilin (40 g) werden 1—2 Stunden am Rückfluss-

kühler erwärmt. Dabei scheiden sich etwa 10 g Anilinchlorhydrat ab. Das Filtrat hiervon, mit Salzsäure von Anilin befreit, wird, nach Entfernen des Aethers, mit Wasserdampf destillirt, um unveränderten Acetessigester und Chloraceton überzutreiben. Der Destillationsrückstand giebt an Aether ein Oel ab, welches bei 40 mm Druck fast vollständig bei 225° übergeht unter Hinterlassung eines geringen pechartigen Rückstandes. Das Destillat erstarrt beinahe vollständig zu weissen Krystallen; Schmp. 43°. Die Verbindung ist 1-Phenyl-2.5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureester, entstanden gemäss der Gleichung:



0.1864 g Sbst.: 0.5086 g CO<sub>2</sub>, 0.1210 g H<sub>2</sub>O. — 0.2001 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 705 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 74.07, H 6.99, N 5.76.

Gef. » 74.41, » 7.21, » 6.01.

Die Verbindung ist in organischen Solventien, ausser Ligroin, sehr leicht löslich. Sie färbt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einen eingetauchten Fichtenspahn erst nach langem Kochen, aber intensiv, roth. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali im Ueberschuss und Ansäuern erhält man die 1-Phenyl-2.5-dimethylpyrrol-3-carbonsäure, die aus verdünntem Alkohol sich in weissen Kryställchen vom Schmp. 205° (unter Zersetzung) abscheidet.

0.1033 g Sbst.: 6.3 ccm N (15.5°, 706 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 6.51. Gef. N 6.61.

#### Acetondicarbonsäureester, Chloraceton und Ammoniak.

Ueber den Verlauf dieser Condensation ist schon früher<sup>1)</sup> im allgemeinen berichtet worden.

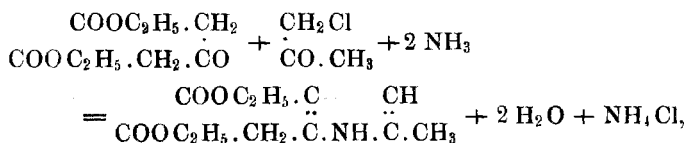
Dieselbe wird am vortheilhaftesten bewirkt durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas unter Kühlung in ein Gemisch von gleichen Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester (50 g), Chloraceton (23 g) und (250 g) Aether. Nach ca. einer Stunde wird vom ausgeschiedenen Salmiak abgesaugt, nochmals Ammo-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mittheilung: Feist und Molz, diese Berichte 32, 1766 [1899]; ferner B. Widmer, Inaug. Diss.-Zürich 1901 (bei J. Leemann).

niak eingeleitet und, wenn kein Salmiak mehr ausfällt, der Aether abdestillirt und dann lange mit Wasserdampf destillirt. Der harzige braune Rückstand enthält fast die Gesamtmenge der gebildeten Pyrrolderivate; im Destillat sammelt sich ein gelbes Oel an, das grösstentheils aus Methylfuranessigcarbon-säureester, neben wenig Pyrrolverbindungen (Spahnprobe), besteht.

**Pyrrolderivate:** Dem Dampfdestillationsrückstand entzieht Aether ein gelbbraunes Oel, welches intensive Fichtenspahnreaction liefert, bei directer alkalischer Verseifung jedoch keine rein isolirbare Säure ergibt. Durch mehrfach wiederholtes Fractioniren im Vacuum erhält man als Hauptproduct ein Oel von Sdp. 174° bei 17 mm Druck, unlöslich in Soda und in Säuren, das nach der Analyse zwar noch nicht frei von stickstofffreien Substanzen ist, bei der Verseifung mit wässrigem Kali aber in geringer Menge eine schön in Nadeln krystallisirte Säure vom Schmp. 191° liefert. Diese, den Fichtenspahn stark röthende, wohl noch nicht ganz reine Säure liefert beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung ein mit Wasserdampf sehr leicht flüchtiges, stechend riechendes Oel, das sich durch seine Eigenschaften<sup>1)</sup> mit 2.5-Dimethylpyrrol sicher identificiren liess.

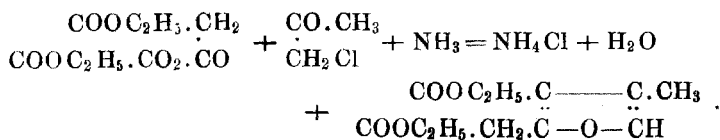
Demnach hat, wenn auch in sehr beschränktem Umfang, die Condensation stattgefunden, die sich in der Gleichung



ausdrückt.

**Furanderivate:** Die aus dem Dampfdestillat mit Aether gemischten, fast farblosen Oele gehen, nach wiederholter Destillation unter Minderdruck grösstentheils scharf bei 168° (20 mm Druck) über und geben die Knorr'sche Fichtenspahnprobe nicht mehr. Die Analysen stimmen auf

2-Methyl-furfuran-4-essig-3-carbonsäurediäthylester, entstanden im Sinne der Gleichung



0.1203 g Sbst.: 0.2638 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O. — 0.1257 g Sbst.: 0.2638 g CO<sub>2</sub>, 0.0783 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 60.00, H 6.60.

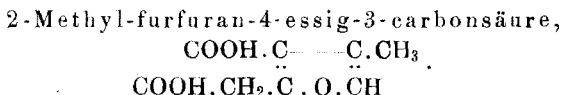
Gef. » 59.80, 60.01, » 6.48, 6.92.

<sup>1)</sup> Knorr, diese Berichte 18, 1565 [1885], Beilstein IV, 71.

Derselbe Ester wurde aus der durch directes Verseifen der Roh-öle erzielten Dicarbonsäure wieder aufgebaut, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische (5 Vol.) Lösung, Fälln mit Wasser, Ausäthern, Ausschütteln mit Soda, Entfernen des Aethers und Destilliren im Vacuum.

0.1285 g Sbst.: 0.2822 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 59.89, H 6.61.

Die Verseifung des Esters (30 g) mit Kali (16 g) in Wasser (40 g) dauert ca. 4 Stunden. Salzsäure (14 g concentrirte Salzsäure vierfach verdünnt) fällt ein Gemenge von Dicarbonsäure und Estersäure als gelbes krystallinisches Pulver aus. Das Filtrat giebt weitere beträchtliche Mengen an Aether ab. Die Trennung der beiden Säuren gelingt durch fractionirte Krystallisation aus Aether, worin die Dicarbonsäure weniger löslich ist.



Schmp. 196.5°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Beim Kochen der wässrigen Lösung spaltet sie Kohlensäure ab (s. u.).

0.1026 g Sbst.: 0.1966 g CO<sub>2</sub>, 0.0407 g H<sub>2</sub>O. — 0.1295 g Sbst.: 0.2465 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O. — 0.1063 g Sbst.: 0.2055 g CO<sub>2</sub>, 0.0447 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 52.17, H 4.34.  
Gef. » 52.25, 51.91, 52.72, » 4.40, 4.65, 4.67.

Das Baryumsalz, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Ba, durch Neutralisiren der Säure mit Barythydrat, Ausfällen des Ueberschusses mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats auf ein kleines Volum bereitet, krystallisirt langsam in hübschen Krystallwarzen. Diese Krystalle lösen sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade scheiden sich nach einiger Zeit wieder Krystalle aus, die sich beim Abkühlen wieder lösen. Das Salz ist also in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Es ist wasserfrei.

0.3358 g Salz (bei 110° getrocknet): 0.2447 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Ba. Ber. Ba 42.94. Gef. Ba 42.84.

Das neutrale Silbersalz, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>, fällt aus der Baryumsalzlösung mit Silbernitrat als voluminöser, weisser, in trockenem Zustand feinpulvrig krystallinischer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus. Erst nach längerem Belichten, sowie bei 100° färbt er sich gelb, dann braun.

0.1712 g Sbst.: 0.1496 g CO<sub>2</sub>, 0.0252 g H<sub>2</sub>O, 0.0934 g Ag.  
C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. C 24.12, H 1.50, Ag 54.27.  
Gef. » 23.83, » 1.63, » 54.55.

Ein saures Silbersalz, (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Ag + H<sub>2</sub>O), wurde aus der Estersäure beim Neutralisiren mit Ammoniak in der Wärme und Fälln

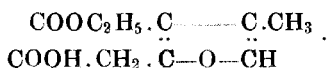
mit Silbernitrat erhalten, wobei also das Ammoniak auch verseifend gewirkt hatte. Das Salz, ein weisser Niederschlag, ist in heissem Wasser ziemlich löslich. Die Lösung reagirt sauer.

0.1621 g Salz: 0.1829 g CO<sub>2</sub>, 0.0439 g H<sub>2</sub>O, 0.0568 g Ag. — 0.1765 g Salz: 0.2005 g CO<sub>2</sub>, 0.0471 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Ag + H<sub>2</sub>O). Ber. C 31.06, H 2.91, Ag 34.95.  
Gef. » 30.69, 30.98, » 3.00, 2.96, » 35.04.

Die neben der Dicarbonsäure entstehende Estersäure ist

2-Methylfuran-4-essigsäure-3-carbonsäureester,



Der Beweis für diese Constitution ist bereits in der vorläufigen Mittheilung gegeben. Die andere mögliche Estersäure ist nie bei der Verseifung beobachtet worden. Die Säure, viel leichter löslich in Aether als die Dicarbonsäure, reichert sich in deren ätherischen Mutterlängen an, ist aber nur sehr schwer ganz frei von Dicarbonsäure zu erhalten<sup>1)</sup>.

Die reine Estersäure bildet prachtvoll glänzende, trikline — von C. Riva<sup>2)</sup> gemessene — Krystalle vom Schmp. 109°. In organischen Solventien löst sie sich leicht.

0.0632 g Sbst.: 0.1314 g CO<sub>2</sub>, 0.0356 g H<sub>2</sub>O. — 0.1243 g Sbst.: 0.2547 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.60, H 5.66.  
Gef. » 56.70, 55.88, » 6.26, 5.55.

Beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt spaltet die Verbindung Kohlendioxyd ab und geht in 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäureester über (s. u.).

Das Silbersalz der Estersäure, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Ag, aus dem Ammoniumsalz als blendend weisser, voluminöser Niederschlag gefällt, färbt sich am Licht und in der Wärme sehr rasch. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, wegen Zersetzung aber nicht umkrystallisirbar. Ueber Schwefelsäure getrocknet:

0.1645 g Salz: 0.2231 g CO<sub>2</sub>, 0.0452 g H<sub>2</sub>O. — 0.1645 g Salz: 0.0552 g Ag.  
C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Ag. Ber. C 37.61, H 3.44, Ag 33.85.  
Gef. » 36.98, » 3.05, » 33.55.

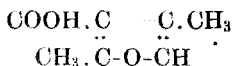
In sehr geringen Mengen konnte die Estersäure auch aus der Dicarbonsäure sowohl mittelst einem Aequiv. Kali und Jodaethyl, als mittelst alkoholischer Schwefelsäure gewonnen werden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Genaueres über die Reinigung in Widmer's Dissertation.

<sup>2)</sup> s. vorläuf. Mittheilung l. c.

<sup>3)</sup> Ausführlicher in Widmer's Dissertation.

## 2.4-Dimethylfurfuran-3-monocarbonsäure,



Im Verlaufe dieser Untersuchungen ist diese Säure auf dreierlei Art erhalten worden:

1) aus der Dicarbonsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen der wässrigen Lösung;

2) aus der Estersäure durch Kohlensäureabspaltung in der Hitze und Verseifen des gebildeten Esters;

3) aus Acetessigester, Chloracetone und Ammoniak, ebenfalls in Form des Esters, als Nebenproduct des Dimethylpyrrolcarbonsäureesters (vgl. S. 1546); sie ist identisch mit der

4) aus Isodehydracetsäure mittelst Brom und Wasser erhaltlichen Säure<sup>b)</sup>.

Am bequemsten ist die Gewinnung hier aus der Dicarbonsäure durch Kochen mit Wasser, wobei die Monocarbonsäure mit Wasserdampf übergeht und sich analysenrein in weissen seidglänzenden Nadeln abscheidet. Schmp. 122<sup>o</sup>. Sie zeigt alle früher angegebenen Eigenschaften. Leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem. Aus wässriger Lösung lässt sie sich durch Kochsalz vollständig abscheiden; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zur Analyse bei 70<sup>o</sup> getrocknet:

0.1401 g Sbst.: 0.3072 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O. — 0.0783 g Sbst.: 0.1712 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 60.00. H 5.71.  
Gef. » 59.80, 59.70, » 6.28, 6.28.

Das Baryumsalz, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 6 H<sub>2</sub>O, durch Kochen der Säurelösung mit Baryumcarbonat bereitet, krystallisirt im Vacuum in hübschen Krystallwarzen.

0.1542 g Salz (bei 110<sup>o</sup> getrocknet): 0.0330 g H<sub>2</sub>O, 0.0684 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 6 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 20.65, Ba 26.19.

Gef. » 21.40, » 26.09.

(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 33.01. Gef. Ba 33.18.

Das Calciumsalz, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca + 4 H<sub>2</sub>O, aus der Säure mit Calciumcarbonat, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farblosen Krystallen.

0.2725 g Salz (bei 110<sup>o</sup> getrocknet): 0.0493 g H<sub>2</sub>O, 0.0971 g CaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca + 4 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 18.46, Ca 10.25.

Gef. » 18.09, » 10.48.

(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ca. Ber. Ca 12.58. Gef. Ca 12.79.

Das Silbersalz, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Ag, wird am besten durch unvollständiges Neutralisiren der Säure mit Ammoniak, Filtriren und Fällen mit Silbernitrat bereitet.

<sup>b)</sup> Feist, diese Berichte 26, 747 [1893].

Die voluminöse käsig-e Masse färbt sich leicht am Licht; in Wasser ist das Salz fast unlöslich. Zur Analyse wird das gefällte, gut ausgewaschene Salz im Dunkeln im Exsiccator getrocknet.

0.2347 g Sbst.: 0.2824 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O, 0.1001 g Ag.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> Ag. Ber. C 34.01, H 2.83, Ag 43.72.

Gef. » 33.45, » 2.91, » 43.48.

Der Methylester und Aethylester der Säure, mittels salzsäurehaltigem Methyl- resp. Aethyl-Alkohol dargestellt, sind gelbe erstarrende Oele mit fruchtartigem Geruch.

#### *Oxalessigester, Chloraceton und Ammoniak.*

Die Gegenwart des Oxalylrestes im Oxalessigester und die Neigung desselben zur Säureamidbildung, .CO.CO.NH<sub>2</sub>, lässt die Condensation hier in einer neuen Richtung verlaufen, indem neben minimalen Mengen von Pyrrolderivaten vorzugsweise Verbindungen entstehen, deren Eigenschaften sie als Pyridonderivate und zwar als **Methyloxy-pyridoncarbonsäureester** und dessen Abbauproducte auffassen lassen. Die Erklärung ihrer Bildung ist in der vorangehenden Abhandlung gegeben. Hier sollen die bis jetzt vorliegenden, aber noch zu vervollständigenden Versuchsergebnisse aufgeführt werden.

Lässt man auf Oxalessigester und Chloraceton concentrirtes wässriges Ammoniak wirken, so erhält man als festes Reactionsproduct fast lediglich Oxamid. Auf den wahrscheinlich daneben entstehenden öligen Oxalcytronensäurelactonester<sup>1)</sup> wurde nicht gefahndet.

Anders ist das Resultat, wenn in das mit Aether verdünnte Gemisch gleicher Mol.-Gew. Oxalessigester und Chloraceton Ammoniakgas eingeleitet wird. Nach einiger Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dichten Brei (Ammoniumsalz des Oxalessigesters), der sich rasch absetzt. Der Aether ist grün gefärbt. Lässt man nun im geschlossenen Gefäss stehen oder leitet praktischer direct weiter Ammoniak ein, so löst sich der kystallinische Brei zum grossen Theil wieder auf und der Aether färbt sich hellbraun. — Der ungelöst gebliebene Rückstand, abgesaugt und durch Waschen mit Wasser von Salmiak befreit, beträgt je nach der Dauer der Ammoniakbehandlung 1.0—5.6 g bei Anwendung von 20 g Oxalessigester und 10 g Chloraceton. Die Trennung des Esters von Oxamid ist nur schwierig, unter beträchtlichem Materialverlust, durch häufiges Auskochen mit Alkohol, in welchem Oxamid eher löslich ist, durchführbar. Es wurde daher in der Folge aus den gesammten unlöslichen Abscheidungen durch Verseifen die Methyloxy-pyridoncarbonsäure dargestellt, welche ausfällt und von der Oxalsäure daher leicht trennbar ist. Das Oxamid wurde durch Analyse und Sublimirbarkeit identificirt.

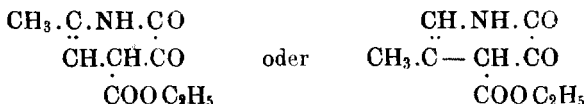
<sup>1)</sup> Claisen und Hori, diese Berichte 24, 120 [1891]. W. Wislicenus und Beckh, diese Berichte 28, 788 [1895]. Ann. d. Chem. 295, 345 [1897].



0.1205 g Sbst.: 34.2 ccm N (20°, 746 mm).

$C_9H_4N_2O_2$  Ber. N 31.82. Gef. N 31.87.

Der Methyl-oxy-pyridoncarbonsäureester,



ist eine fein krystallinische, weisse, in viel heissem Wasser ziemlich lösliche, in Alkohol so gut wie unlösliche Verbindung, die bei 223° schmilzt und unter ziemlicher Zersetzung sublimirbar ist. In Aether und Ligroin löst sie sich kaum auf, leichter in Benzol, noch besser in Aceton.

0.1705 g Sbst.: 0.3423 g  $\text{CO}_2$ , 0.0973 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1302 g Sbst.: 0.2614 g  $\text{CO}_2$ , 0.0715 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0963 g Sbst.: 6.2 ccm N (25°, 759 mm.) — 0.1480 g Sbst.: 9.4 ccm N (17.5°, 732 mm.) — 0.1184 g Sbst.: 8.0 ccm N (22.5°, 732 mm.).

$C_9H_{11}NO_4$ . Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.10,

Gef. » 54.75, 54.75, » 6.33, 6.10, » 7.17, 7.07, 7.33.

In verdünnten Säuren unlöslich, löst sich der Ester in Alkali und Ammoniak, wenn er sich auch schwierig damit benetzt, auf und lässt sich ebenso aus der Lösung in organischen Solventien durch Alkali ausschütteln. Beim Ansäuern scheidet er sich allmählich in Form eines weissen Pulvers wieder ab. Sehr charakteristisch ist die smaragdgrüne Färbung, welche Spuren der Substanz in alkoholischer oder wässriger Lösung mit Eisenchlorid geben. Auf Sodazusatz schlägt die Färbung in Rosa (Farbe des neutralen Eisensalzes) um; durch vorsichtigen Säurezusatz kommt die grüne Farbe wieder zum Vorschein. Solche prägnanten Eisenchloridreactionen zeigen auch die Derivate des Körpers, wodurch von vornherein ihre Zugehörigkeit zur Furangruppe ausgeschlossen ist, sie sich aber den Dioxy- und Trioxy-Pyridinen an die Seite stellen.

Die Verarbeitung des Reactionsproducts geschah nun, nachdem der Charakter vorstehender Verbindung erkannt war, in der Weise, dass, ohne den durch Ammoniak gefällten Bodensatz abzufiltriren, Wasser und Säure zugesetzt wurde; dann wurde filtrirt und der Rückstand direct zur Methoxy-pyridoncarbonsäure (s. d.) verseift. — Das saure Filtrat wurde gründlich ausgeäthert, die Aetherlösung mit Sodalösung ausgeschüttelt, wonach im Aether — welcher intensiv violett fluorescirte — nur »neutrale Oele« zurückblieben. Diese neutralen Oele (ca. 3–5 ccm aus 2 g Oxaleessigester) wurden mit überschüssigem, wässrigem Kali unter Rückfluss verseift. Im Kühler condensirt sich dabei ein Oel von starkem Pyrrolgeruch, dessen Dämpfe einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn tiefroth färben. Das Oel wird in Wasserdampf aus der alkalischen Flüssigkeit übergetrieben, sammelt sich milchig im Destillat an, wird in Aether gesammelt, dann der Aether mit der Colonne abdestillirt und das rückständige gelbe Oel destillirt. Es besitzt

scharf beissenden Geruch. Die Menge war zu gering zur Analyse. Jedenfalls liegt  $\alpha$ -Methylpyrrol als Zerfallsproduct der zu erwartenden 2-Methylpyrrol-4.5-dicarbonsäure,  $\text{COOH}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{CH}}$   
 $\text{COOH}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot\text{NH}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot\text{CH}_3$ , vor. Durch vorsichtiges Ansäuern des alkalischen Verseifungsproductes mit Schwefelsäure, fällt zunächst eine geringe Menge (ca. 0.1 g) eines dunkelbraunen, flockigen Niederschlages aus, der, rasch abgesaugt und mit Ligroin gewaschen, bei 70° schmilzt, sich bei ca. 90° zersetzt und die Pyrrolreaction ausgezeichnet giebt (Pyrrolroth?). Das Filtrat hiervon wird ausgeäthert. Der Aether hinterlässt ein mit Kryställchen durchsetztes Oel (2—3 ccm); durch Abpressen auf Thon und Waschen mit Wasser erhält man ein hellgraues Pulver (ca. 0.1 g), das sich durch Umlösen aus Alkohol in weisse Kryställchen verwandeln lässt, die jedenfalls die gesuchte Methylpyrroldicarbonsäure oder vielleicht schon Monocarbonsäure vorstellen. Schmp. 228—229° unter Zersetzung. In Benzol ist sie sehr schwer löslich. Zur Analyse war die Menge zu gering.

Die Sodalösung, mit welcher die Aetherlösung des ursprünglichen Reactionsproductes ausgeschüttelt worden war und welche alle sauren Reactionsproducte enthält, liess beim Ansäuern ein Oel ausfallen (»saures Oel« ca. 8 ccm), welches nicht zum Erstarren zu bringen war. Zur Zerstörung etwa noch beigemengten Oxalessigesters usw. wurde dasselbe mit Kalilauge längere Zeit gekocht, wobei sich einmal aus der braunen, kochenden Lösung das Kaliumsalz (0.8 g) der gleich zu besprechenden Methyloxypyridoncarbonsäure in nahezu reinem Zustand krystallinisch abschied (s. unten). Nach Ansäuern der erkalteten Lauge erhält man, besonders nach Zusatz von wenig Aether, eine geringe Abscheidung (0.2 g bis 1 g) dieser Säure (Schmp. 255°). Das Filtrat giebt an Aether geringe Mengen einer mit Oel von stechendem Geruch durchtränkten, in weissen Nadeln krystallisirten Säure, die sich durch Schmp. 102°, Calciumsalzfällung und Diphenylaminschmelze als Oxalsäure erwies.

Die Hauptmenge der Pyridonderivate liegt also in der directen, beim Ammoniak einleiten entstehenden Abscheidung vor (gemengt mit Oxamid). Durch alkalische Verseifung und Ansäuern mit der berechneten Säuremenge gewinnt man eine voluminöse Abscheidung glänzender, weisser Blättchen, die auf dem Saugfilter sich zu asbestartiger, seideglänzender Masse vereinigen.

Methyloxypyridoncarbonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4$ , schmilzt unter Gasentwicklung bei 255°. Die Ausbeute beträgt 11.5 g aus 80 g Oxalessigester, wozu noch die durch Verseifung der »sauren Oele« erzielten geringen Mengen hinzukommen. Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. In Alkohol und Aether löst sie sich mässig leicht, in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Aceton, Chloroform kaum. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun, die wässrige Lösung hellgrün.

Die Substanz enthält 2 Mol. Kystallwasser, das beim Trocknen bei 110° entweicht.

( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ber. 2  $\text{H}_2\text{O}$  17.56. Gef. 2  $\text{H}_2\text{O}$  18.1, 17.04, 17.76, 15.9.

0.1611 g getrocknete Sbst.: 0.2943 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O. — 0.0906 g Sbst.: 0.1643 g CO<sub>2</sub>, 0.0344 g H<sub>2</sub>O. — 0.0677 g Sbst.: 0.1237 g CO<sub>2</sub>. — 0.0991 g Sbst.: 7.1 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1163 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 771 mm). — 0.1067 g Sbst.: 7.8 ccm N (16°, 751 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 49.70, H 4.14, N 8.28.

Gef. » 49.82, 49.46, » 4.51, 4.21, » 8.20, 8.63, 8.37.

Die Säure ist einbasisch.

0.7284 g Sbst. brauchten 4.73 ccm Norm.-Kalilauge (Phenolphthaleïn), ber. 4.31 ccm pro Aeq.

Kaliumsalz (Gewinnung siehe oben). Zersetzungspunkt 283°.

0.1723 g Sbst.: 0.2473 g CO<sub>2</sub>, 0.0478 g H<sub>2</sub>O. — 0.1763 g Sbst.: 10.2 ccm N (14°, 765 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>K. Ber. C 40.58, H 2.90, N 6.76.

Gef. » 39.15, » 3.08, » 6.85.

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat dargestellt, bleibt beim Eindampfen der Lösung als sandiges Pulver zurück. Es enthält kein Krystallwasser. Die wässrige Lösung fluorescirt stark violett.

0.2272 g Sbst.: 0.1088 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 28.91. Gef. Ba 28.15.

Aus der Baryumsalzlösung fällt Silbernitrat das Silbersalz als dicken flockigen Niederschlag, der nicht ohne Zersetzung in Wasser löslich ist.

0.2042 g Sbst.: 0.2278 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O, 0.0828 g Ag.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>Ag. Ber. C 30.43, H 2.17, Ag 39.13.

Gef. » 30.42, » 2.55, » (40.5).

Das Säureamid der Methyloxyipyridoncarbonsäure wurde aus dem Ester (1.5 g) durch Erhitzen mit (20 ccm) wässrigem Ammoniak im Rohr auf 120° (6 Stunden) dargestellt. Das Rohr enthält eine geringe Menge eines braunen festen Körpers (Zersetzungspunkt 240°) und eine gelbe Lösung, die zur Trockne gedampft wurde. Der Rückstand wurde durch Waschen mit Wasser von Ammoniumcarbonat befreit; er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Ammoniak und daraus fällbar mit Säuren. Es ist ein fast weisses Pulver, dass sich erst über 280° zersetzt, ohne zu schmelzen, und dabei zum kleinen Theil sublimirt. Eisenchloridreaction hellgrün.

0.1492 g Sbst.: 0.2744 g CO<sub>2</sub>, 0.0719 g H<sub>2</sub>O. — 0.1020 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 750 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 50.00, H 4.76, N 16.66.

Gef. » 50.16, » 5.35, » 16.12.

Methyloxyipyridon, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, entsteht durch Kohlendioxyd-  
abspaltung aus der Methyloxyipyridoncarbonsäure, wenn diese über den Schmelzpunkt erhitzt wird. Zum Theil sublimirt es in einen aufgesetzten Kühler in eisblumenartigen Flittern und Nadelchen, zum Theil kann es dem Rückstand durch heisses Ligroïn entzogen werden.

Die Verbindung schmilzt bei 201—202°, löst sich reichlich in Wasser, noch leichter in Sodalösung. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Mit Wasserdampf verflüchtigt sich die Verbindung nur in geringem Grade. Sie entfärbt sofort in der Kälte Soda-Permanganat, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Eisenchlorid giebt in alkoholischer und ebenso in wässriger Lösung eine rein blaue, intensive Färbung, bei grosser Verdünnung grün. Mit Soda schlägt die Farbe in rosa um. Gegen kochendes Alkali ist die Verbindung sehr beständig.

0.0691 g Sbst.: 0.1449 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O. — 0.1078 g Sbst.: 10.0 ccm N (15°, 765 mm). — 0.1031 g Sbst.: 9.9 ccm N (20°, 764 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 57.19, » 6.17, » 10.94, 11.04.

Das Studium dieser Verbindung wird fortgesetzt.

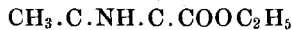
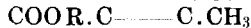
## 249. Franz Feist: Studien in der Pyrrolgruppe.

[3. Abhandlung.]

### II. Condensation von Isonitroso-β-ketonsäureestern mit β-Ketonsäureestern durch Reduction.

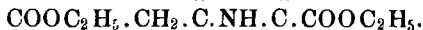
(Eingegangen am 3. April 1902.)

Die hier vorliegenden Reactionen sind Analogieversuche zu der Knorr'schen Synthese des 2.4-Dimethylpyrrol-3.5-dicarbon säureesters



(aus Acetessigester, Nitrosoacetessigester, Zinkstaub und Eisessig) mit dem speciellen Zweck, Pyrrole mit α-ständigem Carboxyl- und Essigsäure-Rest zu erhalten, wie sie sich in der Tropinsäure vorfinden. So wurde der

Pyrrol-2.4-diessig-3.5-dicarbon säureteträthylester,



erhalten, indem 30 g Acetondicarbon säureester, gemischt mit 50 g Eisessig, zunächst langsam unter Kühlung mit 5 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, versetzt werden, wodurch die Hälfte des Esters in die Isonitrosoverbindung übergeführt wird. Dann werden 65 g Zinkstaub erst unter Kühlen eingetragen, zum Schluss wird aufgekocht, heiss abgesaugt, nachgewaschen und das Filtrat in Wasser gegossen. Aus der milchigen Emulsion scheiden sich nach zweitägigem Stehen Kryställchen (4.5 g) ab, die abfiltrirt und mit Aether von Oel befreit wurden. Aus der Mutterlauge können durch Neu-