

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.

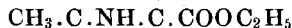
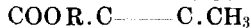
## 249. Franz Feist: Studien in der Pyrrolgruppe.

[3. Abhandlung.]

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

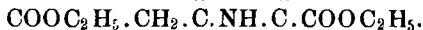
(Eingegangen am 3. April 1902.)

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-

tralisiren mit Soda, Ausäthern und Impfen des öligen Aetherextracts mit der festen Substanz weitere Mengen derselben Verbindung erzielt werden, die den gesuchten Ester darstellt. Dieser schmilzt in reinem Zustande bei  $113 - 113.5^{\circ}$ , ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Aether und heissem, hochsiedendem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Ebenso ist er unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Der Ester liess sich weder mit Natrium und Alkohol, noch mit Zink und Salzsäure hydriren. Brom in Chloroform oder Eisessig wird sehr langsam entfärbt; der grösste Theil der Substanz bleibt unverändert.

0.1192 g Sbst.: 0.2458 g  $\text{CO}_2$ , 0.0712 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1781 g Sbst.: 0.3669 g  $\text{CO}_2$ , 0.1101 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2180 g Sbst.: 7.6 ccm N ( $18.5^{\circ}$ , 736 mm). — 0.2163 g Sbst.: 8 ccm N ( $21^{\circ}$ , 768 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_8$ . Ber. C 56.39, H 6.78, N 3.65.

Gef. » 56.24, 56.18, » 6.64, 6.86, » 3.88, 4.25.

Partielle Verseifung dieses Tetracarbonsäureesters ist uns bisher nicht gelungen und würde sich, aller Voraussicht nach, auch nicht gerade auf die zwei Gruppen in  $\beta$ -Stellung, vielmehr wohl auf die beiden Essigesterreste erstrecken.

Mit der dreifachen Menge alkoholischen Kalis findet in wenigen Minuten die Totalverseifung zur Pyrrol-2.4-diessig-3.5-dicarbonsäure statt, die nach dem Ansäuern nach einiger Zeit sich in weissen, an der Luft sich schwach rosa färbenden Nadelchen abscheidet. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser schmilzt sie bei  $220^{\circ}$  unter Zersetzung. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Wasser, welches bei  $110^{\circ}$  noch nicht entweicht.

0.1736 g Sbst. (aus Wasser, bei  $110^{\circ}$  getr.): 0.2633 g  $\text{CO}_2$ , 0.0677 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
— 0.1556 g Sbst. (aus Wasser, bei  $110^{\circ}$  getr.): 0.2355 g  $\text{CO}_2$ , 0.0633 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
— 0.1630 g Sbst. (aus Alkohol): 7.8 ccm N ( $20^{\circ}$  714 mm.)

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_8 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 41.52, H 3.80, N 4.84.

Gef. » 41.36, 41.27, » 4.33, 4.52, » 5.14.

Beim Erhitzen der Tetracarbonsäure über den Schmelzpunkt entsteht 2.4-Dimethylpyrrol, deutlich erkennbar am charakteristischen Geruch, der Röthung eines Fichtenspannes im Dampf, der kirschrothen Färbung mit Eisenchlorid in wässriger Lösung bei gelindem Erwärmen und der weissen Fällung mit Quecksilberchlorid.

Die analoge Condensation, von Oxalessigester ausgehend, ist in Untersuchung.