

33. Carl Bülow: Ueber den *N*-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonssäureester und seine Derivate.

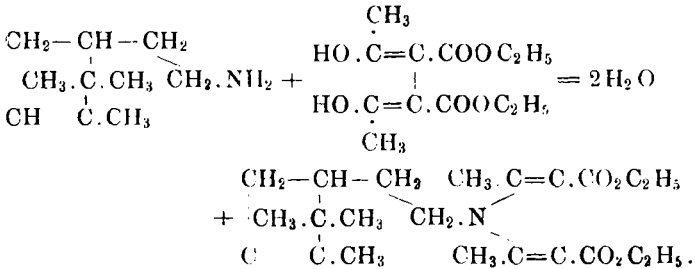
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. December 1904.)

Nachdem Paal<sup>1)</sup> im April 1884 aus Acetophenonaceton und Knorr und Bülow<sup>2)</sup> im August des gleichen Jahres aus Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin die ersten *N*-Anilidopyrrolabkömmlinge hergestellt und beschrieben hatten, sind nicht nur die genannten, sondern auch noch eine ganze Reihe anderer »1.4-Diketone«<sup>3)</sup> — unter gleichzeitiger Verwendung der verschiedensten Amine — zum Aufbau complicirter Pyrrolderivate benutzt worden.

Da nun die Basen der Terpan- und Camphan-Gruppe bis jetzt noch nicht in den Kreis diesbezüglicher Untersuchungen hineingezogen wurden, so habe ich zunächst das käufliche Camphylamin mit obigem Ester condensirt, um zu sehen, nach welcher Richtung hin in den neuen, *N*-substituirtten Pyrrolen einerseits die Eigenschaften des hydroaromatischen Complexes, andererseits aber die des stickstoffhaltigen Fünferinges etwa verändert werden.

Die Vereinigung der beiden Componenten verläuft in normaler Weise nach folgender Gleichung:



Aus diesem Combinationsproduct erhält man durch geeignete Verseifung die entsprechende Dicarbonssäure, und aus ihr durch Abspaltung von Kohlensäure das Camphyl-dimethyl-pyrrol als dickes, gelbliches, nicht erstarrendes Oel.

Während nun aber die angewandte Base, in Uebereinstimmung mit den Angaben Tiemann's<sup>4)</sup> und Perkins<sup>5)</sup>, die Ebene des pola-

<sup>1)</sup> Paul, diese Berichte 17, 914 [1884].

<sup>2)</sup> Knorr und Bülow, diese Berichte 17, 2057 [1884]; Knorr, diese Berichte 18, 305 [1885].

<sup>3)</sup> G. Ciamician, diese Berichte 37, 4205 u. 4204 [1904].

<sup>4)</sup> Ferd. Tiemann, diese Berichte 29, 3008 [1896].

<sup>5)</sup> Perkin, Chemical Soc. Transact. 81, 312.

risirten Lichtes ein wenig nach + dreht, sind die neuen Pyrrolderivate so gut wie optisch inactiv. Der Ester und die Carbonsäure zeigen die Fichtenspahnreaction nicht, während sie mit dem nichtcarboxylirten Körper besonders schön zur Erscheinung gebracht werden kann. Ueberhaupt ergibt sich, dass die *N*-Vereinigung des Camphyl- und des Pyrrol-Restes nach keiner Richtung hin die bekannten Eigenschaften des Fünfferringes verändert hat.

### Experimenteller Theil.

#### *N*-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonensäureester.

16 g Diacetbernsteinsäureester werden in der Wärme in 15 ccm Eisessig gelöst, 10 g Camphylamin hinzugegeben und das die Base enthaltende Gefäss mit 10 ccm Eisessig nachgespült, die man dann zum anderen fügt. Man erhitzt nun das Gemisch eine Stunde lang am Rückflusskühler zum gelinden Sieden, verdünnt es dann mit 60 ccm Wasser, kocht nochmals 30 Minuten und lässt endlich langsam erkalten. Dabei krystallisirt der *N*-Camphyl-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester in schönen, grossen, glasglänzenden Blättern aus, die man zur vollkommenen Reinigung aus verdünntem Alkohol, Aceton oder Eisessig umkrystallisirt. Ausbeute 21 g. Schmp. 78°.

Er löst sich recht leicht in allen gebräuchlichen organischen Solventien, nicht in Wasser und ist geruch- und geschmack-los.

0.1344 g Sbst.: 0.3459 g CO<sub>2</sub>, 0.1051 g H<sub>2</sub>O. — 0.2629 g Sbst.: 9.3 ccm N (13°, 728 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 70.40, H 8.80, N 3.70.  
Gef. » 70.20, » 8.90, » 4.00.

#### *N*-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonensäure.

12 g des Dicarbonsäurediäthylesters werden in 125 ccm Alkohol gelöst und 150 ccm 10-procentiger Kalilauge hinzugefügt. Dann erhitzt man die Flüssigkeit sechs Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Bleibt eine herausgenommene Probe beim starken Verdünnen mit Wasser klar, so wird, unter Verjagung des Alkohols, die alkalische Lösung auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis sich das Kaliumsalz der Dicarbonensäure in weissen Schuppen abscheidet. Das auskrystallisirte Salz wird durch Zusatz von 850 ccm Wasser wieder in Lösung gebracht, diese zum Sieden erhitzt und nun mit kochender Essigsäure übersättigt. Alsbald beginnt die Pyrroldicarbonensäure, in kleinen, harten, weissen, flimmernden Krystallen auszufallen. Hat sich die Flüssigkeit bei ruhigem Stehenlassen bis auf 70° abgekühlt, so nutschts man die Säure schnell auf der Pumpe ab und wäscht sie mit reinem Wasser gut aus.

Sie schmilzt nach dem Trocknen im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure unter Zersetzung bei 204° und ist analysenrein. Ausbeute 5.8 g.

Aus der Mutterlauge schieden sich im Laufe von 24 Stunden weitere 3.6 g *N*-Camphyl-2.5-dimethylpyrroldicarbonsäure aus, die sich schon bei 201.5° zersetzt. Sie erscheint ganz leicht angefärbt, kann aber für alle weiteren Verarbeitungen ohne irgend welche Nachteile verworthen werden. Die zweite Mutterlauge wird nicht weiter verarbeitet. Bemerkenswerth ist, dass bei dieser Art und Weise der Verseifung störende Nebenproducte nicht auftreten: schüttelt man die erste, wässrig-alkalische Lösung des Rohproducts mit Aether aus, so geht nicht die Spur einer schmierigen Substanz in das Lösungsmittel.

Weiterhin ist besonders zu erwähnen die Erscheinung, dass die gesammte Menge der Dicarbonsäure sich aus ihrem Kaliumsalz durch Zusatz von Essigsäure ausfällen lässt, ein Zeichen, dass sie schwächer ist als Letztere. Diese Beobachtung veranlasste mich, ihr Verhalten gegen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zu prüfen. Es stellte sich heraus, dass sie sich in alkoholischer Lösung und bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator titriren lässt, als läge eine einbasische Monocarbonsäure<sup>1)</sup> vor. Dabei ist es gleichgültig, ob man wässrige oder alkoholische Normallösung anwendet. Das gebildete Kaliumsalz scheidet sich in silberglänzenden Schüppchen ab.

Titration der in Alkohol gelösten *N*-Camphyl-2.5-dimethyl-3.4-dicarbonsäure

1. mit wässriger  $\frac{1}{10}$ -Normallösung:
  - a) 0.3154 g Sbst. verbrauchen 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge. Berechnet für ein COOH: 9.9 ccm;
  - b) 0.2436 g Sbst. verbrauchen 7.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge. Berechnet für ein COOH: 7.6 ccm.
2. mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -Normallösung:
  - a) 0.2535 g Sbst. verbrauchen 1.7 ccm  $\frac{1}{2}$ -normale alkoholische Kalilauge. Berechnet für ein COOH: 1.6 ccm.
  - b) 0.2597 g Sbst. verbrauchen 1.7 ccm  $\frac{1}{2}$ -normale alkoholische Kalilauge. Berechneter Verbrauch für ein COOH: 1.65 ccm.

Die Dicarbonsäure ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, Wasserzusatz fällt sie wieder aus. Benzol löst sie nur schwierig, Ligroïn nicht. Von verdünnter Sodalauge wird sie schnell in Lösung gebracht und aus ihr nicht gefällt durch Kohlendioxyd, wohl aber durch Zusatz von Essig- oder Mineral-Säuren.

0.1266 g Sbst.: 0.3150 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O. — 0.2923 g Sbst.: 11 ccm N (16.10, 741 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 67.70, H 7.80, N 4.30.  
Gef. » 67.80, » 8.00, » 4.27.

Das Ammoniumsalz der *N*-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure entsteht, wenn man sie in verdünntem, wässrigem

<sup>1)</sup> Hr. Dr. Federlin beabsichtigt auf meine Veranlassung, die Leitfähigkeit der Säure zu bestimmen.

Ammoniak löst und die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Dabei scheidet es sich in feinen, verfilzten Nadeln aus, die man abnutzt und im evacuirten Exsiccator über Chlorcalcium trocknet. Das Salz ist leicht löslich in heissem Wasser. Seine klare Lösung giebt mit Calciumchlorid einen weissen, mit Baryumchlorid einen weissen, mit Eisenchlorid einen schmutzig graugelben, mit Kupferchlorid einen hellgraugrünen und mit Silbernitrat einen bläulich-weissen Niederschlag.

0.1539 g Sbst.: 12.7 ccm N (14°, 727 mm).

$C_{16}H_{28}O_4N_2$ . Ber. N 8.33. Gef. N 9.3.

Der zu hoch gefundene Stickstoffgehalt darf nicht Wunder nehmen, wenn wir bedenken, dass die zweite Carboxylgruppe in rein wässriger Lösung ihre Acidität nicht vollkommen verloren haben kann, und wenn uns die in rein wässriger Lösung ausgeführte Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge belehrt, dass etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. Alkali zur Sättigung von 1 Mol. *N*-Camphyldimethylpyrroldicarbonensäure verbraucht werden; denn die Röthung der Reactionsflüssigkeit tritt, unter dieser Bedingung und bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, je nach Temperatur und Verdünnung zu verschiedenen Zeiten ein.

#### *N*-Camphyl-2.5-dimethyl-pyrrol.

2.5 g *N*-Camphyldimethylpyrroldicarbonensäure wurden in einem weithalsigen 100 ccm-Kochkölbehen im Oelbade erhitzt. Bei 201° begann die rohe Dicarbonensäure, dunkel zu werden und sich zu verflüssigen; bei 204° spaltete sich Kohlensäure ab. Von da an wurde die Temperatur ganz langsam auf 210° gesteigert und erhalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Aus der erkalteten Schmelze kann man mit Wasserdämpfen ein Oel überreiben, welches man dem Destillat durch wiederholtes Ausäthern entzieht. Man vereinigt die Extracte, verjagt das Lösungsmittel und unterwirft den gelb gefärbten Rückstand auf's neue der Dampfdestillation. Das jetzt übergehende Oel ist vollkommen farblos. Das Destillat wurde vier Mal mit Aether ausgeschüttelt, die abgetrennte ätherische Lösung zwei Tage über Actzkali getrocknet, filtrirt, der Aether auf dem Wasserbade verdampft und der schwach gelblich gefärbte Rückstand im Vacuumexsiccator über Phosphorsäureanhydrid und Paraffin stehen gelassen.

Das so gewonnene *N*-Camphyldimethylpyrrol ist ein gelbliches, dickliches Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; es riecht nach Cedernöl und ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich. Da es sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck zum Theil zersetzt, so wurde es direct analysirt. Tränkt man mit seiner alkoholischen Lösung einen Fichtenspahn und betupft ihn nun mit concentrirter Salzsäure, so wird er schnell schön violettroth. Ausbeute: 1.2 g.

Die alkoholische Lösung des Oeles mit Eisenchlorid versetzt, färbt sich beim Erwärmen intensiv orange-gelb.

0.0781 g Sbst.: 0.2371 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1492 g Sbst.: 8.4 ccm N (20.3°, 753 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N. Ber. C 83.11, H 10.82, N 6.06.

Gef. » 82.80, » 10.75, » 6.16.

Ich bin damit beschäftigt, weitere aromatische Amine der Terpan- und Camphan-Reihe mit geeigneten 1.4-Diketonen zu condensiren und ihre Oxydationsproducte zu untersuchen.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Sautermeister, danke ich bestens für seine geschickte Hülfe.

### 34. B. Glassmann: Ueber eine neue jodometrische Bestimmungsmethode der Alkaliheptamolybdate<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 24. December 1904.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung des Jodid-Jodat-Gemisches auf einige saure Salze, zum Zwecke ihrer jodometrischen Bestimmung<sup>2)</sup>, fand ich, dass eine wässrige Lösung von Ammoniumheptamolybdat aus dem erwähnten Gemisch Jod in Freiheit setzt.

Die quantitative Verfolgung dieser Reaction ergab, dass die wässrige Lösung der Heptamolybdate in der Wärme, langsamer in der Kälte, aus dem Jodid-Jodat-Gemisch Jod ausscheidet, in Folge der Hydrolyse der obigen Molybdate zu neutralem Salz und freier Molybdänsäure, welche Letztere mit dem Gemisch analog den anderen Säuren reagirt.

Nach den Zersetzungsgleichungen:

1.  $3(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 12\text{H}_2\text{O} = 9(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 12\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,
  2.  $20\text{KJ} + 4\text{KJO}_3 + 12\text{H}_2\text{MoO}_4 = 12\text{K}_2\text{MoO}_4 + 12\text{J}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ,
- entspricht 1 Gew.-Th. (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> + 4H<sub>2</sub>O 0.822 Gew.-Th. Jod.

#### Zur Ausführung der Methode

bringt man 0.2–0.3 g eines Heptamolybdats nebst 0.5 g Jodkalium und 0.1 g Kaliumjodat in den Destillirkolben des Bunsen'schen Apparates, giebt so viel destillirtes Wasser hinzu, dass der Kolben etwa zu zwei Drittel gefüllt ist, erhitzt zum Sieden bis zum Aus-

<sup>1)</sup> H. Euler, Dissert., Berlin 1895.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 189 [1904].