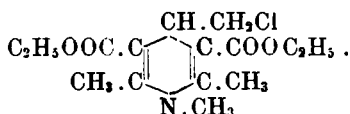


konstituierten Pyridinderivaten teils schon in der Kälte, teilweise beim Erwärmen eintritt, ließ sich hier ebenso wenig wie bei der Chlorverbindung herbeiführen.

Bei der Destillation des Esters mit Ätzkali wird Kollidin gebildet.

Dihydro-N-methyl-4¹-chlor-kollidin-dicarbonensäure-
äthylester,



Aus β -Methylamino-crotonsäureester und Dichloräther entsteht die Verbindung, wenn man gleiche Gewichtsteile auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt. Das Gemisch erstarrt dabei zu einem Krystallbrei; nach Zusatz von Wasser scheidet sich die Chlorverbindung in fester Form ab und wird durch Absaugen und Waschen mit wenig Äther gereinigt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in vierseitigen Plättchen, die bei 88—89° schmelzen. In Alkohol löst sich die Substanz leicht, schwerer in Äther, nicht in Wasser.

0.2026 g Sbst.: 0.0897 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{NCl}$. Ber. Cl 11.20. Gef. Cl 10.95.

68. Erich Benary: Synthese von Pyrrol- und Furan-Derivaten aus Dichloräther, Acetessigestern und Ammoniak.

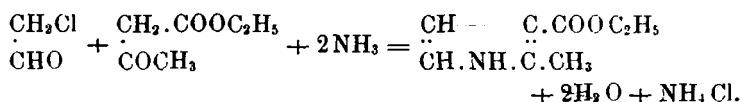
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Februar 1911.)

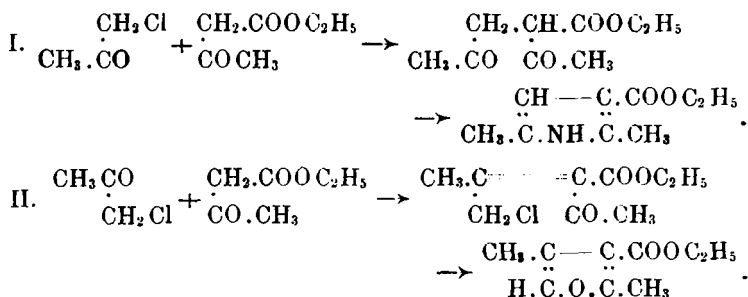
Bei dem Verlauf der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Reaktion zwischen Dichloräther und β -Aminocrotonsäureester lag es nahe, zu untersuchen, ob eine Umsetzung in ähnlicher Weise zwischen Acetessigestern und Dichloräther bei Gegenwart von Ammoniak erfolge. Dies geschieht indes nicht, vielmehr vollzieht sich eine ganz andere Reaktion, wenn man wäßriges Ammoniak auf das Gemisch der beiden Substanzen einwirken läßt. Dabei entsteht eine chlorfreie, krystallisierende Verbindung von der empirischen Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, die sich als ein Pyrrol-Derivat und zwar als Ester der α -Methylpyrrol- β -carbonsäure erwies. Die Säure ist bereits bekannt, sie wurde von Ciamician¹⁾ aus dem im Tieröl enthaltenen Gemisch

¹⁾ B. 14, 1056 [1878].

von Methylpyrrolen durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Kaliumsalze gewonnen. Da aus Dichloräther und wäßrigem Ammoniak Chloracetaldehyd resp. sein Ammoniak-Additionsprodukt gebildet wird¹⁾, so ist dieser Aldehyd als die eine Komponente der Reaktion zu betrachten; die Kondensation mit Acetessigester läßt sich dann folgendermaßen formulieren:



Neben dem Pyrrolkörper entsteht gleichzeitig die entsprechende Furan-Verbindung. Die bei der Verseifung des Esters erhaltene Säure war identisch mit der von G. Plancher und S. Albin²⁾ synthetisierten α -Methyl-furan- β -carbonsäure. Sie erhielten die Substanz aus dem Chloräthyliden-acetessigester: $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COCH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, dem Kondensationsprodukt aus Chloracetaldehyd und Acetessigester, indem sie ihn mit alkoholischem Ammoniak erhitzen und den gebildeten Ester verseiften; bemerkenswerterweise entstand ein Pyrrol-derivat bei dieser Umsetzung nicht. Anlaß zu dem Versuch war der Wunsch, Näheres über den Mechanismus der Hantzschschen Synthese von Pyrrolkörpern aus Chloraceton, Acetessigester und Ammoniak³⁾ zu erfahren, bei der, wie Feist⁴⁾ gefunden hat, auch ein dem Pyrrol nicht entsprechend gebautes Furanderivat gewonnen werden kann. Bei der Entstehung dieser beiden Substanzen nehmen G. Plancher und S. Albin die Bildung zwei verschiedener Zwischenprodukte nach folgendem Schema an:



Die hier untersuchte Reaktion zwischen Dichloräther, Acetessigester und Ammoniak erscheint, unter den gleichen Bedingungen aus-

¹⁾ Natterer, M. 5, 491 [1884].

²⁾ R. A. L. [5] 18 I, 39 [1904].

³⁾ B. 23, 1473 [1890].

⁴⁾ B. 35, 1545 [1902].

geführt, als das völlige Analogon derjenigen mit Chloraceton und wird in ähnlicher Weise zu deuten sein. Bei der Synthese des Furan-derivates aus Dichloräther wird der von G. Plancher und S. Albini isolierte Chloräthyliden-acetessigester intermediär sich bilden, dagegen wird der Methylpyrrolester, der aus der Chlorverbindung nicht gewonnen wird, aus einem 1.4-Ketoaldehyd: $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ resp. dem Ammoniak-Additionsprodukt hervorgehen, der primär durch Kondensation von Chloracetaldehyd und Acetessigester unter Salzsäure-Verlust sich bildet.

Experimentelles.

α -Methyl-pyrrol- β -carbonsäure-äthylester.

Ein Gemisch von 20 g Dichloräther und 13 g Acetessigester übergießt man mit 100 ccm 10-prozentigen wäßrigen Ammoniaks und schüttelt kräftig um. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter starker Erwärmung und ist binnen kurzem beendet. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein gelbgefärbtes, schweres Öl ab, das in einer Kältemischung teilweise krystallinisch erstarrt. Die feste Substanz wird von den öligen Bestandteilen scharf abgesaugt; sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättern, die bei 78—79° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 3 g. Ungefähr die gleiche Menge kann man noch aus den öligen Reaktionsprodukten gewinnen, wenn man sie mit 10-prozentiger Natronlauge 24 Stunden stehen läßt; es erstarrt dann noch ein beträchtlicher Teil.

0.1640 g Sbst.: 0.3778 g CO_2 , 0.1078 g H_2O . — 0.1661 g Sbst.: 12.8 ccm N (11°, 763 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 62.69, H 7.26, N 9.14.
Gef. » 62.83, » 7.35, » 9.30.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Die Dämpfe färben einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. In konzentrierter Salpetersäure löst sich der Ester mit rotvioletter Farbe.

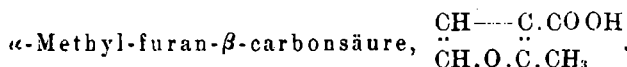
Bei 2-stündigem Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols löste sich der Rückstand klar in Wasser; beim Ansäuern fiel eine Säure krystallinisch aus, die aus wenig heißem Wasser in kleinen, verwachsenen Nadelchen sich abschied. Sie schmolz bei 168° unter Zersetzung und ist mit der von Ciamician¹⁾ erhaltenen, bei 169.5° schmelzenden α -Methyl-pyrrol- β -carbonsäure identisch.

¹⁾ l. c.

0.1734 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 773 mm).

$C_6H_7O_2N$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.36.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltete die Säure lebhaft Kohlendioxyd ab und lieferte das bei 147° siedende α -Methyl-pyrrol.



Die aus Dichloräther, Acetessigester und Ammoniak erhaltenen öligen Reaktionsprodukte enthalten den α -Methyl-furan- β -carbonsäure-ester. Sie wurden in Äther aufgenommen und der Rückstand der Ätherlösung im Vakuum destilliert. Dabei ging ein farbloses Öl zwischen 75° und 100° unter 20 mm Druck über; bei abermaliger Destillation siedete der größte Teil bei 85—87°. (Noch vorhandener Pyrrolester geht erst bei erheblich höherer Temperatur, bei 162° über.) Das so gewonnene Öl wurde beim Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols löste sich der Rückstand in Wasser, beim Ansäuern fiel eine Säure krystallinisch aus. Sie schied sich aus heißem Wasser in weichen, farblosen Nadeln ab, die bei 101—102° schmolzen.

0.1546 g Sbst.: 0.3244 g CO_2 , 0.0699 g H_2O .

$C_6H_6O_3$. Ber. C 57.11, H 4.81.

Gef. » 57.23, » 5.06.

Die Säure ist als identisch mit der von G. Plancher und S. Albini¹⁾ synthetisierten α -Methyl-furan- β -carbonsäure zu betrachten. Mit Isatin und Schwefelsäure gibt sie eine grüne Färbung. Sie ist erheblich beständiger als die entsprechende Pyrrolverbindung und läßt sich größtenteils unverändert destillieren. Beim Erhitzen mit Kalk wird Kohlensäure abgespalten unter Bildung von Silvan.

Die Reaktion soll verallgemeinert werden.

¹⁾ l. c.