

Fast farblose Nadelchen, die sich beim Liegen an der Luft gelblich und bei 210° rot färben. Löst sich in Alkalien unter Braunfärbung; beim Einleiten von Kohlensäure tritt Aufhellung, aber keine Abscheidung ein. Mineralsäuren fällen die Substanz anscheinend unverändert wieder aus.

(Greifswald, Chemisches Institut der Universität.)

4. Erich Benary und Rudolf Konrad: Über Oxy-pyrrol-Derivate. (II. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. November 1922.)

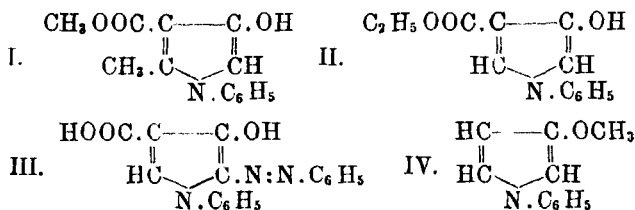
Bei weiterem Ausbau der zur Synthese von Oxy-pyrrol-Derivaten ausgearbeiteten Methode¹⁾ wurde angestrebt, zu möglichst einfachen Oxy-pyrrolen zu gelangen. Die Darstellung solcher aus den früher beschriebenen Oxy-estern durch Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung war deshalb undurchführbar, weil der Pyrrolring sich bei den Verseifungsversuchen mit Alkalien als zu wenig widerstandsfähig erwies. Wir haben daher die Versuche auf am Stickstoff phenylierte Oxy-pyrrol-carbonsäure-ester ausgedehnt, denen möglicherweise eine größere Stabilität zukam. Der schon früher beschriebene α -Chloracetyl- β -anilino-crotonsäure-methylester²⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{COOCH}_3)(\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl})$, ließ sich leicht in das erwartete Pyrrol-Derivat I. überführen. Ferner ließ sich der noch einfachere gebaute Ester II. ausgehend vom β -Anilino-acrylsäure-ester³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, synthetisieren. Dieser Ester läßt sich mit Chloracetylchlorid und Pyridin bei geeigneter Arbeitsweise unschwer in den α -Chloracetyl- β -anilino-acrylsäure-ester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl})$ verwandeln und letzterer in das Pyrrol II. Bei der Acylierung wurde bisweilen in geringer Menge eine isomere Chloracetyl-Verbindung isoliert, in der der Säurerest lose haftet. Denn schon kaltes alkoholisches Kali spaltete diesen unter Rückbildung von β -Anilino-acrylsäure-ester ab. Das Isomere ist offenbar als *N*-Derivat von der Konstitution: $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO})\text{N} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ zu betrachten. Das Vorlie-

¹⁾ Benary u. Silbermann, B. 46, 1365 [1913].

²⁾ Benary, B. 42, 3912 [1909].

³⁾ v. Pechmann, B. 25, 1053 [1892].

gen eines *O*-Derivates, unter Enolisierung der Estergruppe, wie Rügheimer dies für einige ähnlich gebaute Säurederivate beim β -Benzylamino-crotonsäure-ester annimmt^{1) 2)}, halten wir für unwahrscheinlich.



Die *N*-phenylierten Pyrrolester I. und II. zeigten gegenüber salpetriger Säure ein ähnliches Verhalten, wie die früher beschriebenen. Der methylierte Ester I. lieferte analog eine Isonitroso-Verbindung und ein Nitrinin. Letzteres entstand bei dem Ester II. nicht, vielmehr wurde bei den Versuchen ein Isomeres der erhaltenen Isonitroso-Verbindung gewonnen, das keine Säure-Eigenschaften mehr besitzt und noch der näheren Untersuchung bedarf. Bei beiden Estern ließ sich die Verseifung zu den entsprechenden Säuren durchführen, dagegen versagte der Versuch, durch Kohlensäure-Abspaltung die Oxy-pyrrole zu gewinnen, da dabei Verhärtung eintritt. Eingehendere Versuche, um auf Umwegen zum Ziel zu gelangen, wurden mit der methylenfreien Säure vorgenommen. Schutz der Hydroxylgruppe durch Acetylierung war nicht von Nutzen, da auch beim Erhitzen der acetylierten Säure Zersetzung unter Abspaltung von Essigsäure eintrat. Auch das Benzolazo-Derivat III. zersetzte sich beim Erhitzen. Dagegen gelang die Kohlensäure-Abspaltung leicht nach Umwandlung der Hydroxyl- in die Methoxygruppe und nachfolgender Verseifung; sie führte zu dem Methoxy-pyrrol IV., einer schön krystallisierenden, aber an der Luft sehr veränderlichen Substanz. Versuche, die Methoxygruppe in IV. durch Verseifung mit Aluminiumchlorid³⁾ oder Chlor- und Bromwasserstoff durch Hydroxyl zu ersetzen, scheiterten, offenbar an der Unbeständigkeit des freien Oxy-pyrrols, das unter dem Einfluß dieser Mittel sofort weiter verändert wird.

Bezüglich einer Äußerung Almstoms⁴⁾, daß alle Oxy-pyrrole gefärbt sind, sei bemerkt, daß die neu dargestellten Oxy-pyrrol-carbonsäure-ester farblos sind, die schwache Färbung des 3-Oxy-5-

¹⁾ B. 49, 586 [1916]. ²⁾ vergl. auch die folgende Mitteilung.

³⁾ Hartmann u. Gattermann, B. 25, 3531 [1892].

⁴⁾ A. 411, 351 [1916].

methyl-pyrrol-4-carbonsäure-esters¹⁾ beruht vielleicht auf geringe Verunreinigung.

Beschreibung der Versuche.

α -Chloracetyl- β -anilino-acrylsäure-äthylester.

10 g pulverisierter β -Anilino-acrylsäure-äthylester wurden mit 4.5 g Pyridin und 50 ccm absol. Äther in einer Stöpselflasche unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung und ständigem Umschütteln tropfenweise mit 6 g Chloracetylchlorid in der gleichen Menge Äther versetzt. Darnach schüttelt man mehrere Stunden auf der Maschine und läßt dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Diese Arbeitsweise ist notwendig, weil sonst die Reaktion leicht unvollständig verläuft. Die Operation läßt sich auch mit größeren Mengen ausführen. Nach Zusatz von Wasser gewinnt man die Chlorverbindung beim Verdunsten der Äther-Schicht. Ausbeute ca. 80 g aus 110 g Ester. Aus Alkohol krystallisiert sie in weichen, verfilzten Nadeln, die bei 83° schmelzen. Über 200° zersetzt sie sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, mittels letzterem von etwa gebildetem *N*-Derivat trennbar. In Alkohol und Äther löst sie sich mäßig, nicht in Wasser.

0.2640 g $\frac{1}{2}$ Sbst.: 0.1411 g AgCl.

$C_{13}H_{14}O_3NCl$. Ber. Cl 13.25. Gef. Cl 13.25.

Auf der Haut erzeugt die Substanz, besonders in Lösung, heftiges Brennen.

N-Chloracetyl- β -anilino-acrylsäure-äthylester

entsteht bisweilen neben dem Isomeren und bleibt beim Auskochen mit Benzol ungelöst. Aus Aceton gewinnt man farblose Prismen, die bei 136—137° schmelzen.

0.1264 g Sbst.: 0.2693 g CO_2 , 0.0620 g H_2O . — 0.1352 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 755 mm). — 0.3367 g Sbst.: 0.1236 g AgCl.

$C_{13}H_{14}O_3NCl$. Ber. C 58.32, H 5.27, N 5.23, Cl 13.25.

Gef. » 58.11, » 5.49, » 5.33, » 12.92.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in Aceton, unlöslich in Benzol.

In wäßrigem Alkali löst sie sich nicht. Kaltes alkoholisches Kali liefert nur β -Anilino-acrylsäure-ester zurück. Eine Umwandlung in das *C*-Isomere glückte nicht. Siedende 10-proz. Schwefelsäure veränderte nicht. Beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure ließ sich nur Anilin-chlorhydrat isolieren, beim Erhitzen mit Phenyl-hydrazin nur salzsaures Phenyl-hydrazin.

¹⁾ Benary und Silbermann, l. c.

1-Phenyl-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure-äthyl-
ester (II).

Je 2 g α -Chloracetyl- β -anilino-acrylsäure-ester werden in einer mit Eis gut gekühlten Porzellanschale mit 1 g in 5 ccm Alkohol gelöstem Kaliumhydroxyd sorgfältig verrieben. Die Substanz geht in Lösung und binnen kurzem erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken, gelblich gefärbten Krystallbrei. Bei ungenügender Kühlung oder Anwendung von zu viel Alkohol treten leicht Zersetzungserscheinungen unter Grünfärbung der Masse auf. Nach Zugabe von Wasser wird filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Der Ester fällt dann als gelblicher, voluminöser Niederschlag aus. Er scheidet sich aus Alkohol in weichen, farblosen, verfilzten Nadeln ab, die bei 83—84° schmelzen. Ausbeute ca. 80 % der theoretischen.

0.1240 g Sbst.: 0.3066 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 762 mm).

C₁₃H₁₃O₃N. Ber. C 67.51, H 5.87, N 6.06.
Gef. » 67.43, » 5.72, » 5.82.

Der Ester ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, mäßig in Alkohol, nicht in Äther, Petroläther und Benzol. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung, die ziemlich rasch über Braun in Grün umschlägt. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt er violettrot. Beim Stehen mit konz. Salzsäure tritt Verharzung ein, ebenso beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Beim Stehen mit Formaldehyd und Salzsäure in alkoholischer Lösung fand Kondensation statt. Die Lösung zeigte nach 2 Tagen keine Fichtenspan-Reaktion mehr und lieferte beim Fällen mit Wasser ein nicht krystallisiert erhaltenes rotbraunes Pulver, das außer in Petroläther in den üblichen Mitteln leicht löslich war.

1-Phenyl-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure.

Beim Kochen des Esters mit 10-proz. alkoholischem Kali während etwa 2 Stdn. entstand eine braune Lösung, die im Vakuum möglichst eingedunstet wurde. Nach dem Aufnehmen in Wasser scheidet verd. Salzsäure die Säure in gelblichen Flocken ab, die mit Alkohol gewaschen, dann aus Aceton oder Alkohol umkrystallisiert wurden. Daraus gewinnt man sie in kleinen Stäbchen, die bei 172—174° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

0.1220 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₁H₉O₃N. Ber. C 65.00, H 4.47, N 6.89.
Gef. » 65.12, » 4.65, » 6.85.

Sie gibt eine violettrote Fichtenspan-Reaktion. Eisenchlorid erzeugt in der alkohol. Lösung eine grünblaue Färbung; sie geht über Grün rasch in Braunviolett über. Beim Erhitzen im Vakuum über den Schmelzpunkt hinterbleibt ein schwarzbrauner, harziger Rückstand.

1-Phenyl-2-isonitroso-3 keto-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester.

Beim Erwärmen des Oxy-esters mit der gleichen Menge Amylnitrit auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung dunkelgelb, und binnen kurzem scheiden sich aus der heißen Lösung Krystalle ab. Aus Alkohol gewinnt man citronengelbe, sechsseitige Prismen, die gegen 175° zu sintern beginnen, dann allmählich schmelzen und sich gegen 185° völlig zersetzen.

0.1443 g Sbst.: 0.3165 g CO_2 , 0.0628 g H_2O . — 0.2245 g Sbst.: 20.6 ccm N (18° , 769 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 59.98, H 4.65, N 10.77.
Gef. » 59.82, 4.67, » 10.75.

Der Ester ist mäßig löslich in Eisessig, sonst sehr schwer löslich in organischen Mitteln, leicht wird er von Sodalösung aufgenommen. Eisenchlorid färbt seine alkohol. Lösung braun. Kochen mit 10-proz. Natronlauge verändert nicht.

Läßt man auf seine Lösung in Eisessig in kleinen Portionen überschüssiges Natriumnitrit einwirken, bis die Masse zu einem dicken Brei erstarrt ist, fügt dann Wasser hinzu, so gewinnt man ein Isomeres, das aus Alkohol in fast farblosen derben Nadeln krystallisiert. Sie schmelzen bei $157\text{--}158^{\circ}$ und lösen sich leicht in Äther und Alkohol.

0.0838 g Sbst.: 0.1826 g CO_2 , 0.0359 g H_2O . — 0.0924 g Sbst.: 8.6 ccm N (20° , 765 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 59.98, H 4.65, N 10.77.
Gef. » 59.64, » 4.79, » 10.73.

In Alkalien oder Sodalösung wird die Substanz nicht aufgenommen, ihre alkoholische Lösung gibt keine Eisenchlorid-Reaktion, färbt auch den Fichtenspan nicht.

1-Phenyl-3-acetoxy-pyrrol-4-carbonsäure.

Kocht man die 1-Phenyl-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid etwa 1 Stde., so erhält man eine dunkle Lösung, die nach dem Erkalten in verd. Sodalösung gegossen wird. Dabei bleibt eine grauschwarze Masse ungelöst oder fällt beim Ansäuern aus, die aus Tetrachlorkohlenstoff und etwas Chloroform bei wiederholtem Umkrystallisieren farblose Nadeln bildet, die bei $145\text{--}147^{\circ}$ schmelzen.

0.1375 g Sbst.: 0.3199 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₃H₁₁O₄N. Ber. C 63.65, H 4.52, N 5.71.
Gef. » 63.45, » 4.79, » 5.66.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, nicht in Petroläther und Benzol. Beim Erhitzen im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck spaltet sie außer Kohlensäure auch Essigsäure ab, und es hinterbleibt ein harziger, schwarzer Rückstand

1-Phenyl-2-benzolazo-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure-äthylester.

Läßt man zu der eisgekühlten Lösung des Oxy-esters in verd. Natronlauge die äquivalente Menge einer Diazobenzol-Lösung fließen, so fällt das Kupplungsprodukt sofort als braungelber Niederschlag aus. Umkrystallisieren aus Aceton oder Alkohol liefert weiche, orangegelbe Nadeln, die unter vorherigem Sintern bei 170—172° schmelzen. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine blutrote Färbung.

0.1936 g Sbst.: 21.2 ccm N (18°, 753 mm).

C₁₉H₁₇O₃N₃. Ber. N 12.53. Gef. N 12.54.

In Äther, Alkohol und Aceton ist die Substanz leicht löslich, nicht in Wasser. Zur Säure war sie nicht verseifbar.

1-Phenyl-2-benzolazo-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure (III).

Die Verbindung entsteht, wie die vorige aus dem Ester, aus der zugehörigen Säure mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung. Aus Alkohol scheidet sie sich in orangefarbenen Nadeln ab, die gegen 175° zu sintern beginnen und allmählich gegen 185—187° völlig schmelzen.

0.0968 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 750 mm)

C₁₇H₁₃O₃N₃. Ber. N 13.68. Gef. N 13.54.

Die Säure löst sich leicht in Chloroform, mäßig in Aceton, schwerer in Äther, nicht in Benzol und Petroläther. Beim Erhitzen im Vakuum erfolgt unter starker Gasentwicklung und Abspaltung von Anilin Zersetzung.

1-Phenyl-3-methoxy-pyrrol-4-carbonsäure.

Zu einer Lösung von 5 g 1-Phenyl-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure-ester in 50 ccm 4-proz. Natronlauge wurde portionenweise unter Schütteln 5 g Dimethylsulfat gegeben. Nach mehrstündigem Schütteln schied sich ein zähes, gelbes Öl ab,

das in Äther aufgenommen wurde. Beim Verdunsten hinterblieb der methylierte Ester als gelber Sirup. Er wurde beim Kochen mit alkohol. Kali verseift. Dabei fällt allmählich das Kaliumsalz der Säure in langen, farblosen Nadeln aus. Es wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in wäßriger Lösung mit verd. Salzsäure zerlegt. Die Säure fällt zunächst ölig aus, erstarrt aber rasch. Aus Aceton oder Alkohol scheidet sie sich in Blättchen ab, die bei 166—167° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

0.1741 g Sbst.: 0.4238 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.2219 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₂H₁₁O₃N. Ber. C 66.34, H 5.11, N 6.45.
Gef. » 66.39, » 5.27, » 6.47.

Die Säure färbt den Fichtenspan violettrot, der rohe Ester braunrot. Eisenchlorid fällt aus der alkohol. Lösung der Säure ein rötliches Eisensalz.

1-Phenyl-3-methoxy-pyrrol (IV.).

Wird die Methoxysäure im Vakuum allmählich auf 180—200° erhitzt, so destilliert die Substanz nach lebhafter Kohlendioxyd-Entwicklung als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage rasch zu weißen, büschelförmig angeordneten Nadeln erstarrt. So hergestellt ist sie rein, sie schmilzt bei 33—34°. Geschmolzen oder gelöst färbt sie sich an der Luft rasch braun. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt sie violettrot. Außer in Petroläther löst sie sich in den üblichen organischen Mitteln leicht.

0.1510 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.2531 g Sbst.: 18 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₁H₁₁ON. Ber. C 76.26, H 6.40, N 8.09.
Gef. » 76.02, » 6.69, » 8.21.

In Alkohol oder Eisessig bewirken Amylnitrit bzw. Natriumnitrit Verharzung. Kochen mit Alkalien, selbst Schmelzen mit Kaliumhydroxyd verändert nicht. In kalter konz. Salzsäure löst sich das Pyrrol ohne Veränderung, heiße verharzt. Beim Erwärmen seiner Lösung in Eisessig mit Salzsäure oder Bromwasserstoff findet unter Dunkelfärbung Zersetzung statt. Beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, Verdunsten der Lösung, dann Versetzen mit Eis, Aufnehmen in Äther und Ausschütteln der Äther-Lösung mit verd. Kalilauge gewinnt man beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit einen braunen amorphen Niederschlag, der keine Fichtenspan-Reaktion zeigte, dagegen mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung eine braune Färbung gab.

1-Phenyl-3-oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäure-methylester (I.).

10 g α-Chloracetyl-β-anilino-crotonsäure-methylester wurden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst unter

Kühlung mit 5 g Kaliumhydroxyd in Methylalkohol tropfenweise versetzt. Gegen Schluß der Reaktion färbt sich die Flüssigkeit dunkel, und ein Teil der Pyrrolverbindung fällt als Kaliumsalz aus. Nach dem Verdunsten im Vakuum gibt man Wasser zu und säuert die klare Lösung mit verd. Salzsäure an. Der gelblich gefärbte Niederschlag wird abgesaugt. Aus Holzgeist erhält man schwach rosa gefärbte, kleine Nadelchen, die bei 123—124° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Chloroform, in Alkohol, Aceton, Toluol mäßig löslich, nicht in Äther, Petroläther und Benzol.

0.1465 g Sbst.: 0.3634 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1993 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₃H₁₃O₃N. Ber. C 67.51, H 5.87, N 6.06.
Gef. » 67.65, » 5.69, » 6.11.

Der Ester gibt eine kirschrote Fichtenspan-Reaktion. Eisenchlorid erzeugt in der alkohol. Lösung eine dunkelgrüne Färbung, die rasch in Braun umschlägt. Bei mehrtägigem Stehen mit konz. Salzsäure tritt keine Veränderung ein.

1-Phenyl-3-oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäure.

Kocht man 2 g Ester mit 40 ccm 10-proz. Natronlauge mehrere Stunden unter Rückfluß, so erhält man eine braune Lösung, aus der Salzsäure die Säure als grau gefärbten Niederschlag fällt. Aus Alkohol bildet sie weiße, weiche Nadeln, die bei 145° schmelzen.

0.1568 g Sbst.: 0.3813 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₂H₁₁O₃N. Ber. C 66.34, H 5.11, N 6.45.
Gef. » 66.32, » 5.33, » 6.43.

Die Säure löst sich leicht in Chloroform, mäßig in Alkohol und Aceton, nicht in Äther, Petroläther und Benzol. Eine Fichtenspan-Reaktion gab sie nicht. Eisenchlorid erzeugt in der alkohol. Lösung eine dunkelrote Färbung.

1-Phenyl-2-isonitroso-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-methylester.

Beim etwa 1-stdg. Erwärmen des Oxy-esters I auf dem Wasserbade mit der gleichen Menge Amylnitrit erhält man eine dunkelbraune Lösung, aus der sich beim Stehen die Isonitrosoverbindung in hellgelben Nadeln abscheidet. Nach der Reinigung aus Methylalkohol schmilzt sie unter Schwarzfärbung und Aufschäumen bei 185—187°. Sie löst sich leicht in Aceton, Chloroform und warmem Methylalkohol, mäßig in Äther und Essigester, nicht in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

0.1466 g Sbst.: 0.3225 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1348 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₃H₁₂O₄N₂. Ber. C 59.98, H 4.65, N 10.77.
Gef. » 60.00, » 4.83, » 10.64

Eisenchlorid färbt die alkohol. Lösung der Säure dunkelrot.

1-Phenyl-2-isonitroso-3-keto-5-methyl-pyrro-
lin-4-carbonsäure.

Die Säure entsteht bei mehrtägigem Stehen der vorigen Verbindung mit 5-proz. Natronlauge und fällt beim Ansäuern aus. Aus Alkohol scheidet sie sich in gelblichen Nadelchen ab, die bei 171—172° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen.

0.1050 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₂H₁₀O₄N₂. Ber. N 11.38. Gef. N 11.36.

Eisenchlorid erzeugt in der alkohol. Lösung eine dunkelrote bei rotbraun werdende Färbung.

1-Phenyl-2-nitrimino-3-keto-5-methyl-pyrrolin-
4-carbonsäure-methylester.

Fügt man zu der Lösung des Oxy-esters I in der 20-fachen Menge Eisessig allmählich die doppelte Menge Natriumnitrit, und nach beendeter Reaktion Wasser, so scheidet sich das Nitrimin in orangefarbenen, weichen Nadeln ab, die mit Alkohol gewaschen, unter vorherigem Sintern bei 192—193° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung schmelzen. Es löst sich mäßig in Äther, Alkohol, Aceton, Toluol, nicht in Chloroform, Petroläther und Benzol. Seine alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid rotbraun gefärbt.

0.1151 g Sbst.: 0.2869 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 17.9 ccm N (23°, 761 mm).

C₁₃H₁₁O₅N₃. Ber. C 53.96, H 3.81, N 14.53.
Gef. » 53.93, » 4.08, » 14.19.

Von Sodalösung wird das Nitrimin ohne Veränderung aufgenommen, auch von 5-proz. Natronlauge. Dagegen wird es beim Stehen mit 15-proz. Natronlauge verändert. Nach einem Tage fiel es beim Ansäuern nicht mehr aus, vielmehr trat dabei starke Blausäure-Entwicklung auf und Kupferacetat fällte aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung ein graugrünes Salz, das, mit Schwefelwasserstoff in Wasser zerlegt, eine Lösung lieferte, die beim Verdunsten einen braunen Sirup hinterließ. Zerlegung des Kupfersalzes mit Salzsäure ergab eine dunkle amorphe Masse. Vermutlich wird der Pyrrolinring bei letztgenannter Reaktion ähnlich aufgespalten, wie bei dem entsprechenden N-methylierten Nitrimin¹⁾.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

¹⁾ Beary u. Silbermann, l. c.