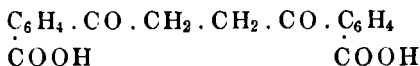


308. J. Baumann: Die Einwirkung von Aminen auf die Aethylen-dibenzoyl-*o*-carbonsäure.

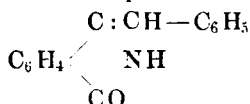
[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLXXIV.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Während des Studiums der »Einwirkung der Salpetrig- resp. Untersalpetersäure auf einige ungesättigte Verbindungen«¹⁾ liess S. Gabriel auf die Aethylen-dibenzoyl-*o*-carbonsäure

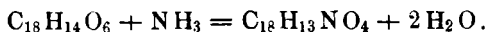


Ammoniak einwirken, »in der Hoffnung, dass die Reaction zu Körpern führen würde, welche dem Benzalptalimidin

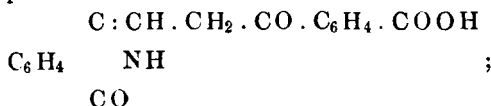


oder dem Desoxybenzoïncarbonsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ähnlich constituirt sein und wie diese Verbindungen mit Untersalpetersäure reagiren würden.«

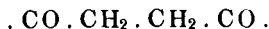
Bei dieser Reaction entsteht nun ein Körper von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ nach folgender Gleichung:



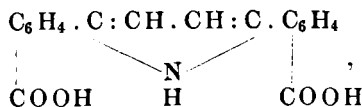
Der Körper besitzt nicht die erwartete Constitution



er ist nämlich keine einbasische, sondern eine zweibasische Säure, enthält demnach die ursprünglich vorhandenen Carboxyle unverändert. Das Ammoniak hat also, entsprechend der Knorr'schen Regel, dass alle Diketone mit der Gruppe $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot$ mit Ammoniak Pyrrolderivate bilden²⁾, in den Atomcomplex



der Aethylenbenzoylcarbonsäure eingegriffen unter Bildung der Verbindung



welche »Pyrroldibenzoësäure« zu benennen ist.

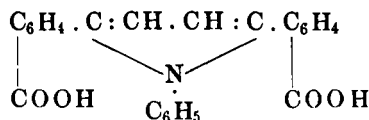
¹⁾ Diese Berichte XIX, 836.

²⁾ Diese Berichte XIX, 46.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die Einwirkung von Aminen auf die Aethylendibenzoyl-*o*-carbonsäure untersucht und im Anschluss daran aus den entstandenen Pyrroldibenzoë Säuren durch Kohlensäureabspaltung substituierte Pyrrole dargestellt.

Die Aethylendibenzoylcarbonsäure habe ich nach S. Gabriel's¹⁾ Vorschrift aus Aethindiphtalid gewonnen. Zu dem Ende wurden 50 g Bernsteinsäure, 50 g Phtalsäureanhydrid und 17 g fein pulverisirtes, entwässertes Natriumacetat circa zwei Stunden in einem Kolben von einem halben Liter Inhalt im Oelbade auf 210—220° erhitzt, die gelbrothe Schmelze zerkleinert, mit Wasser und dann mehrere Mal mit Alkohol (96 pCt.) ausgekocht. Das so gewonnene, rohe Aethindiphtalid wurde einige Minuten mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (auf 25 g Aethindiphtalid circa 17 g KOH) am Luftkühler gekocht, die rothe Lösung in einer Schale unter Wasserzusatz durch Abdampfen vom Alkohol befreit, noch mit Wasser verdünnt und filtrirt, die Flüssigkeit unter starkem Umrühren vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis ein geringer, dunkelrother, harziger Niederschlag entstand, dieser abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Es fällt dabei die Aethylenbenzoylcarbonsäure als gelbrother, harziger Niederschlag, der nach circa einer halben Stunde hart und bröcklig wird. Zur Reinigung wird die Säure aus Alkohol einmal unkrySTALLISIRT und nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Alkohol so lange gewaschen, bis die Flüssigkeit fast farblos durchs Filter läuft. Sie bildet dann eine hellrosa gefärbte, krystallinische Masse, die zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Die Ausbeute beträgt circa 18 g auf die oben angegebenen Mengen.

Phenylpyrroldibenzoë Säure,



5 g Aethylendibenzoylcarbonsäure wurden mit 15 g Anilin in einem kleinen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Säure löst sich zunächst im Anilin, nach circa 20 Minuten jedoch entsteht ein reichlicher krystallinischer Niederschlag. Nach ungefähr halbstündigem Erhitzen wurde mit verdünnter Salzsäure übersättigt, filtrirt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol ausgekocht, filtrirt und mit siedendem Alkohol gewaschen. Der neue Körper (75 pCt. Ausbeute) stellt fast farblose Kryställchen dar, ist jedoch

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte X, 1559.

S. Gabriel, diese Berichte XIX, 837 und nach mündlichen Angaben.

noch nicht rein. Zur Reinigung wurde er aus Nitrobenzol, in dem er etwas schwer löslich ist, zweimal umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen. Die Krystalle sind schwach gelblich gefärbt, schmelzen bei 295° (uncorr.), sind unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, etwas leichter löslich in siedendem Nitrobenzol.

Die Elementaranalyse der bei 150° bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz bestätigte die oben gegebene Formel.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}NO_4$	I.	Gefunden II.	III.
C	75.20	73.96	74.85	— pCt.
H	4.44	4.83	4.78	— »
N	3.66	—	—	3.87 »
O	16.71	—	—	— »

Silbersalz, $C_{24}H_{15}Ag_2NO_4$. Phenylpyrroldibenzoësäure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Abdampfen entfernt, die ausgeschiedene Säure abfiltrirt, das Filtrat erhitzt und mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel das Silbersalz als weisser, voluminöser Niederschlag, der bei 100° getrocknet wurde.

	Berechnet	Gefunden
Ag	36.18	35.60 pCt.

Aethyläther, $C_{28}H_{25}NO_4$. Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Aethyljodid eine Stunde im geschlossenen Rohr bei 100° digerirt, der Rohrinhalt mit Alkohol ausgekocht, die Lösung zum Sieden erhitzt, heisses Wasser bis zur eben bleibenden Trübung zugesetzt, erkalten gelassen, die ausgeschiedene Substanz abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und nochmals umkrystallisirt. Der Aether bildet glänzende, gelblich-weiße Nadeln, die bei 122° schmelzen und in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
C	77.54	76.43 pCt.
H	5.69	5.97 »

Aethylpyrroldibenzoësäure, $C_{20}H_{17}NO_4$.

Digerirt man Aethylendibenzoylcarbonsäure mit einer 33 procentigen, wässrigen Lösung von Aethylamin und etwas Alkohol eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr bei 100° , befreit dann den Rohrinhalt durch Abdampfen vom Alkohol und übersättigt mit verdünnter Salzsäure, so fällt Aethylpyrroldibenzoësäure als zähes, braungelbes Harz, das nach einigen Stunden zu einer harten, bröckligen, gelben Masse wird. Zur Reinigung krystallisirt man den Körper zweimal aus verdünntem

Alkohol um. Er stellt hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 220° dar, die unlöslich in Wasser und Chloroform, wenig löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Alkohol, Nitrobenzol und Eisessig sind.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	71.64	71.44	— pCt.
H	5.07	5.38	— »
N	4.18	—	4.23 »
O	19.10	—	— »

Silbersalz, $C_{20}H_{15}Ag_2NO_3$. Dasselbe gewinnt man wie das der Phenylpyrroldibenzoësäure.

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.34	38.78 pCt.

Der aus dem Silbersalz dargestellte Aethyläther bildet eine schmierige, nicht krystallisirende Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

Methylpyrroldibenzoësäure, $C_{19}H_{15}NO_4$.

Dieser Körper wird wie das Aethylderivat dargestellt. Er bildet prachtvolle, tiefgelbe Blättchen, die bei 231° schmelzen und Lösungsmitteln gegenüber wie die Aethylpyrroldibenzoësäure sich verhalten.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71.03	70.21	70.78	— pCt.
H	4.67	5.04	4.93	— »
N	4.36	—	—	4.42 »
O	19.94	—	—	— »

p-Tolylpyrroldibenzoësäure, $C_{25}H_{19}NO_4$.

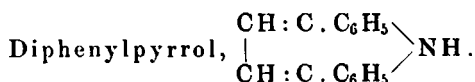
5 g Aethylendibenzoylcarbonsäure wurden mit 12 g *p*-Toluidin im Kölbchen zwei Stunden auf dem Wasserbade digerirt, die klare Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt und der ausgeschiedene Niederschlag dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet zu Büscheln vereinigte, gelbliche Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 253° . Er ist jedoch, wie untenstehende Analysen I und II zeigen, noch nicht völlig rein. Er wurde daher in Ammoniak gelöst, die Lösung vom Rückstande abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Der nochmals umkrystallisirte Körper zeigte wieder den Schmelzpunkt 253° , war aber etwas heller gefärbt und lieferte bei der Analyse besser stimmende Zahlen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff.

Berechnet für $C_{25}H_{19}NO_4$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	75.57	74.75	74.65	74.82	75.12	— pCt.
H	4.79	5.05	5.07	5.02	5.11	— »
N	3.53	—	—	—	—	3.59 »
O	16.12	—	—	—	—	— »

Ich versuchte nun auch mit Diaminen analoge Körper darzustellen, doch erhielt ich bei Anwendung von Tolnylendiamin, wie auch von Benzidin nur indifferente, verharzte Massen, die nicht krystallisirt gewonnen werden konnten.

Secundäre Amine dagegen, wie Diphenylamin, reagirten gar nicht auf die Aethylenbenzoylcarbonsäure, ebensowenig wie das nur schwach basische Nitranilin.

Ich wandte mich nunmehr zu dem Versuche, durch Kohlensäureabspaltung aus den Säuren die entsprechenden Pyrrole darzustellen.



Pyrroldibenzoësäure, welche mir von Hrn. Prof. Gabriel freundlichst zur Verfügung gestellt war, wurde, mit der ungefähr zwanzigfachen Menge gebrannten Marmors gemischt, in einem Verbrennungsrohr, in dem durch eine Wasserluftpumpe die Luft stark verdünnt wurde, zur eben beginnenden Rothgluth erhitzt. Es destillirte dabei unter Ammoniakentwicklung ein braunes Harz in die Vorlage, das sich in heissem Alkohol leicht löste. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich eine gelbe Krystallmasse aus, die noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug 0.5 g aus 3 g des Ausgangsproductes.

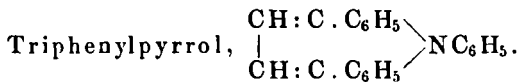
Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers bestätigte die oben stehende Formel.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N$		Gefunden		
		I.	II.	
C	87.67	87.29	—	pCt.
H	5.94	6.14	—	»
N	6.39	—	6.43	»

Das Diphenylpyrrol bildet gelblich weisse, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 143.5°, ist bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung flüchtig, unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr wenig löslich mit rosenrother Farbe in verdünnter Salzsäure, leicht löslich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher es sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ausscheidet, ferner leicht löslich in Alkohol, Benzol, Nitrobenzol und Eisessig, und zwar in letzterem

ebenfalls mit rosenrother Farbe, die beim Stehen in blau und schliesslich in schmutzig grün übergeht. Die aus einer so veränderten essigsauren Lösung krystallisirende Substanz ist jedoch nicht verändert. Die Färbung scheint daher von einer geringen Verunreinigung herzurühren, wie es sich bei einem unten beschriebenen Homologen zeigte.

Der Dampf des Diphenylpyrrols färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schmutzig dunkelroth.



Phenylpyrroldibenzoësäure wurde in der beim Diphenylpyrrol beschriebenen Weise mit Kalk destillirt, die erhaltene, rothbraune Masse in wenig siedendem Eisessig gelöst, das beim Erkalten Ausgeschiedene abfiltrirt und so lange mit 96procentigem Alkohol gewaschen, als sich noch etwas löste. Die zurückbleibende braune Masse wurde nun nochmals aus Eisessig, in dem sie ziemlich schwer löslich war, umkrystallisirt. Der Körper stellte schön rosenrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 231° dar. Bei wiederholtem Umkrystallisiren änderten sich weder Schmelzpunkt noch Farbe. Die Lösungen in Eisessig und Schwefelsäure zeigten dieselben Farbenercheinungen wie beim Diphenylpyrrol.

Auf eben beschriebene Weise werden jedoch nur sehr geringe Mengen Substanz erhalten, bei drei Versuchen insgesamt aus 14 g der angewandten Säure nur 0.25 g. Ich änderte daher den Versuch in der Weise ab, dass ich die Säure mit ihrer zehnfachen Menge Baryumoxyd vermischt erhitzte. Diesmal war die Reaction jedoch so heftig, dass, als eine Stelle des Rohres erhitzt war, die ganze Masse unter Aufblähen erglühte. Dabei destillirte eine voluminöse, flockige, gelbe Masse über, die, aus Eisessig umkrystallisirt, schneeweisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 229° gab und sich in Eisessig ohne Färbung löste. Die Ausbeute war etwas besser, betrug aber doch nur 0.1 g aus 3 g Ausgangsproduct.

Bei einem nochmaligen Versuche wurde deshalb die Menge Baryumoxyd verdoppelt. Es erglühte zwar auch dieses Mal die Masse theilweise, doch blähte sie sich nicht auf, und die Ausbeute betrug 0.5 g aus 4 g der angewandten Säure. Allein es konnte dieses Product durch Umkrystallisiren sowohl aus Eisessig als auch aus Nitrobenzol nicht ganz farblos erhalten werden; es war schwach gelb gefärbt, zeigte den constanten Schmelzpunkt 226° und war in Eisessig und Schwefelsäure ohne Färbung löslich.

Die Analysen, von denen I. mit der rothen, II. und III. mit der gelblichen Substanz ausgeführt sind, gaben folgende, mit den berechneten nahe übereinstimmende Werthe:

	Berechnet für $C_{22}H_{17}N$	I.	Gefunden II.	III.
C	89.49	88.46	88.99	— pCt.
H	5.76	6.23	5.79	— „
N	4.75	—	—	4.87 „

Das Triphenylpyrrol ist in ganz reinem Zustande farblos, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig und Benzol, sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform.

Tolyldiphenylpyrrol, $C_{23}H_{19}N$.

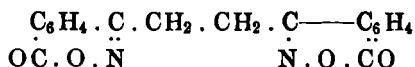
Man destillirt *p*-Tolylpyrroldibenzoësäure (2.8 g), mit Baryumoxyd (30 g) gemischt, im luftverdünnten Raume und krystallisirt das hellgelbe, theils flockige, theils sehr feste Destillationsproduct zweimal aus siedendem Nitrobenzol um. Der Körper (0.7 g) bildet hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln, schmilzt bei 201° , ist sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, mehr in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Nitrobenzol und Chloroform. Seine Lösungen zeigen nicht die beim Diphenylpyrrol beobachteten Farbenerscheinungen.

	Berechnet für $C_{23}H_{19}N$	I.	Gefunden II.	III.
C	89.32	88.75	89.08	— pCt.
H	6.15	6.13	6.22	— „
N	4.53	—	—	4.76 „

Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylendibenzoyl-*o*-carbonsäure.

Digerirt man 2 g der Säure mit 1.3 g Hydroxylaminchlorhydrat, einigen Tropfen Salzsäure und circa 10 ccm Alkohol eine Stunde im geschlossenen Rohr bei 100° , so scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus der Flüssigkeit aus, die abfiltrirt und aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt 0.5 g.

Der Körper ist nicht ein Analogon zu den von L. Knorr dargestellten, sogenannten Oxypyrrolen¹⁾, sondern, wie die Analyse zeigte, das innere Anhydrid des Dioxims der Aethylenbenzoylcarbonsäure:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1559.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{18}H_{12}N_2O_4$	I.	II.
C	67.50	67.12	— pCt.
H	3.75	4.11	— »
N	8.75	—	8.45 »
O	20.00	—	— »

Der Körper bildet gelbe Krystallnadeln, die um 270° unter Bräunung schmelzen, ist fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser Nitrobenzol, sowie in Alkalien, löst sich jedoch bei längerem Kochen in alkoholischer Alkalilauge.

Derartige innere Anhydride von Oximen sind bereits von S. Gabriel¹⁾ aus der Benzoylessigcarbonsäure C_6H_5 $\begin{cases} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \text{ (1)} \\ \text{COOH} \text{ (2)} \end{cases}$ und aus der Acetophenoncarbonsäure C_6H_5 $\begin{cases} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \text{COOH} \text{ (2)} \end{cases}$ erhalten worden.

Ich versuchte auch einen Aethyläther des Oxims darzustellen und löste zu dem Zweck das Anhydrid in einer alkoholischen Natronlauge, die durch Lösen der berechneten Menge Natrium (4 Moleküle) in Alkohol bereitet war, und digerirte die Lösung einige Zeit mit Jodäthyl. Das Reactionsproduct war jedoch eine schmierige, braune Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, weshalb von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Ferner versuchte ich, das Diphenylpyrrol zu reduciren, um zu Homologen der durch Reduction des Pyrrols erhaltenen Körper Pyrrolin²⁾ und Pyrrolidin³⁾ zu gelangen. Durch längeres Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure, sowie durch Destilliren über Zinkstaub wurde dasselbe jedoch kaum angegriffen, während durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor und bei der Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung zwei verschiedene, indifferente, zähe Oele in so geringen Mengen entstanden, dass eine Untersuchung derselben nicht ausgeführt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1992.

²⁾ Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XV, 1831; XVI, 1536.

³⁾ Ciamician und Magnaghi, diese Berichte XVIII, 2079.