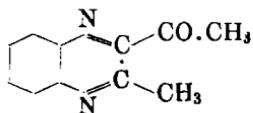
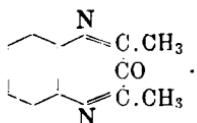


Einwirkung von *o*-Phenyldiamin, Methyl-aceto-chinoxalin,

Beim Zusammengeben molekularer Mengen *o*-Phenyldiamin-chlorhydrat in Natriumacetatlösung und Triketopentan in wässriger Lösung erfolgt Trübung und Ausscheidung eines gelblichen Körpers. Dieser stellt nach dem Umkristallisiren aus Alkohol fast farblose, schwach gelbliche Nadeln dar, die bei 86.5° schmelzen. Sie sind in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löslich. Auch hier liegen für die Formel des Condensationsproductes zwei Möglichkeiten vor, von denen die oben gewählte aber die wahrscheinlichere ist, da man in dem anderen Falle zu einem Siebenring,



gelangen würde.

0.1813 g Sbst.: 0.4698 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1478 g Sbst.: 19.6 ccm N (25°, 760 mm.).

C₁₁H₁₀ON₂. Ber. C 70.90, H 5.37, N 15.08.
Gef. » 70.64, » 4.95, » 14.95.

Die Untersuchung des Triketopentans wird fortgesetzt und auf andere Polyketone, sowie auf Ketocarbonsäuren ausgedehnt.

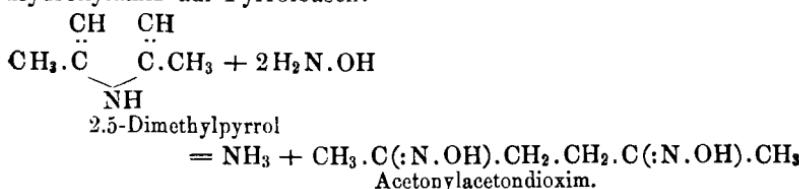
466. P. Duden und D. Heynsius:
Ueber eine eigenthümliche Aufspaltung des Pyrrolringes.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Während Abkömmlinge des Furananringes, wie in zahlreichen einzelnen Fällen festgestellt worden ist, unter der Einwirkung von Mineralsäuren ziemlich leicht ein Molekül Wasser aufnehmen und die γ -Diketoverbindungen regeneriren, aus denen sie zu erhalten sind, ist für den Pyrrolring eine gleiche Aufspaltung durch Säuren nie beobachtet worden. Sieht man von der complicirter verlaufenden, durch Säuren zu bewirkenden Umwandlung einiger Pyrrolbasen in Indol-abkömmlinge ab, so kennen wir als einzige Reaction, bei welcher unter Eliminirung des Pyrrolstickstoffs eine glatte Sprengung des

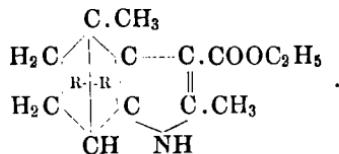
Pyrrolringes eintritt, die von Ciamician¹⁾ studirte Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrolbasen:



Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Spaltung vollzieht, ist, wie Ciamician²⁾ gezeigt hat, sehr abhängig von der Natur der Substituenten im Pyrrolring; bei einigen, einfachen, alkylirten Pyrrol-basen lieferte sie fast quantitative Ausbeuten an Dioxim.

Wir waren deshalb überrascht, als wir bei der Untersuchung einiger Pyrrolverbindungen der Camphergruppe einer ähnlichen, glatten, durch Mineralsäuren zu bewirkenden Aufspaltung einer Pyrrolbase im Ammoniak und das entsprechende Diketon begegneten, die im Folgenden kurz beschrieben sei.

Acetessigester und Amidocampher vereinigen sich, wie Duden und Treff³⁾ vor Kurzem gezeigt haben, in Gegenwart von Natriumäthylat unter Austritt von zwei Molekülen Wasser glatt zu einem Pyrrolderivat der Zusammensetzung $C_{16}H_{23}NO_2$, das als Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester bezeichnet wurde⁴⁾:



Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien und Säuren, gegen Essigsäureanhydrid, nascirenden Wasserstoff u. s. f. steht mit dieser Constitutionsauffassung in völligem Einklang, ebenso wie die Eigenschaften der analogen, aus Acetylaceton, Benzoylaceton und anderen β -Diketoverbindungen zu erhaltenden Pyrrollderivate.

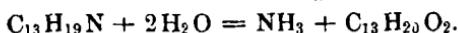
Destillirt man die aus dem Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester durch Verseifung entstehende Carbonsäure im Vacuum, so zerfällt sie glatt in Kohlensäure und Methylcamphenpyrrol, eine schwach basische, an der Luft sich rasch röthende Substanz, die bei der Reduction leicht zwei Atome Wasserstoff aufnimmt, indem sie in die stark alkalische, beständige Pyrrolinbase übergeht. Das Methylcamphenpyrrol nun wird bereits durch längeres Stehen seiner mineral-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1968 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 23, 1787 [1890].

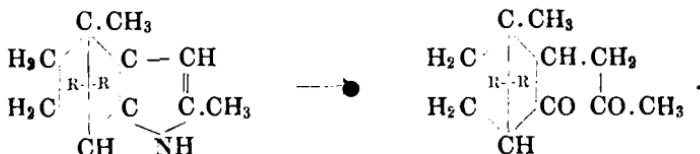
³⁾ Ann. d. Chem. 313, 25.

4) In den nachstehenden Formeln ist für die Brücke $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ des Campherringes die abgekürzte Schreibweise $\text{R}' \cdot \text{R}$ benutzt.

sauren Lösungen, rascher durch Erwärmenderselben, glatt unter Abgabe von Ammoniak zerlegt:

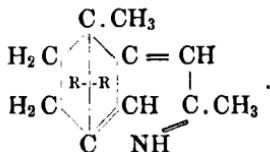


Die bei dieser Spaltung entstehende sauerstoffhaltige Verbindung ist ein Diketon, und zwar führt die Auflösung der Formel ohne Weiteres zu einem γ -Diketon, das als *Acetonylisocampher*¹⁾ zu bezeichnen ist:



Die Verbindung wird durch Semicarbazid als Diketon charakterisiert, ist alkaliunlöslich und giebt keine Eisenchloridreaction. Sie unterscheidet sich vom Acetonylaceton vor Allem dadurch, dass sie durch Ammoniak nicht glatt in das Pyrrolderivat, aus dem sie entstanden ist, zurückverwandelt werden kann, sondern nur eine Imidverbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$ liefert. Den Grund hierfür wird man in der Unbeständigkeit des zu erwartenden Pyrrolderivates suchen dürfen, das ja umgekehrt ausserordentlich leicht in Ammoniak und das Diketon zerfällt.

Diese Aufspaltung des Methylcamphenpyrrols erfolgt so leicht, dass die Möglichkeit in Betracht zu ziehen ist, ob nicht bereits bei der Destillation der Carbonsäure der Pyrrolring sich öffnet, sodass in der vermeintlichen Pyrrolbase eine leicht zerlegbare Imidverbindung vorläge, wie z. B.

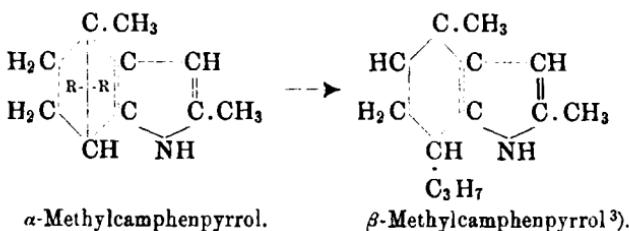


Derartige Formeln sind indess deswegen auszuschliessen, weil das Methylcamphenpyrrol bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure ebenso leicht zwei Wasserstoffatome aufnimmt wie der entsprechende Carbonsäureester, unter Bildung einer secundären Base, die gegen Säuren völlig resistent ist und deshalb nur als Methylcamphenpyrrolin aufgefasst werden kann.

¹⁾ Die Verbindung leitet sich ab von dem bisher nicht bekannten »Isocampher«, welcher aus dem gewöhnlichen Campher durch Vertauschung der Gruppen CO und CH_2 hervorgeht. Vergl. zu dieser Bezeichnungsweise Duden und Macintyre, Ann. d. Chem. 313, 63.

Um eine Erklärung für die geringe Widerstandsfähigkeit des Pyrrolringes im Methylcamphenpyrrol zu gewinnen, wird man die folgenden Beobachtungen heranzuziehen haben:

Der Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester, die entsprechende Säure und alle anderen, an Stelle 2 und 3 substituierten Abkömmlinge des Camphenpyrrols werden durch kurzes Erhitzen mit 40-prozentiger Schwefelsäure in isomere Verbindungen umgelagert, die als β -Verbindungen¹⁾ bezeichnet wurden und als correspondirende, unter sich zusammengehörige²⁾ Reihe den α -Verbindungen gegenüberstehen. Diese β -Verbindungen sind ebenfalls als echte Pyrrolverbindungen aufzufassen, da das β -Methylcamphenpyrrol, wie schon früher bemerkt wurde, die typischen Pyrrolreactionen (Röthung durch Säuren, Fichtenspahn-reaction) zeigt. Die durch starke Schwefelsäure hervorgerufene Umlagerung besteht mitthiu sehr wahrscheinlich darin, dass das Kohlenstoffgerüst des Camphers verändert wird, und zwar wird man in Analogie mit ähnlichen, gut studirten Umlagerungen in der Camphergruppe annehmen dürfen, dass es sich dabei um eine Sprengung der Kohlenstoffbrücke des Camphers handelt:



Von diesen beiden Basen nun wird nur die Erstere durch Säuren aufgespalten, während die Zweite ein vollständig normales, den Alkylpyrrolen entsprechendes Verhalten zeigt. Betrachtet man die gegebenen Constitutionsformeln als genügend gestützt, so beruht diese Verschiedenheit darin, dass in den beiden Pyrrolbasen zwei ganz verschiedene Ringsysteme vorliegen. In den α -Verbindungen ist der Pyrrolring verkettet mit dem bicyclischen, zwei Pentamethylenringe einschliessenden Camphermolekül, in den β -Verbindungen mit dem Cyclohexan, und es erscheint wohl möglich, dass das abweichende

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 28.

²⁾ Unsere früher ausgesprochene Vermuthung, dass der β -Ester, die β -Säure und die β -Pyrrolbase nicht derselben Reihe angehören, ist durch die vervollständigte Untersuchung der α - und β -Reihe hinfällig geworden. Vergl. dazu D. Heynsius, Inauguraldissertation, Jena 1901. Dem entsprechend sind die loc. cit. gebrauchten Formeln zu berichtigen.

³⁾ Die Lage der Doppelbindung im Kohlenstoffring ist unbestimmt.

Verhalten des α -Methylcamphenpyrrols in den Spannungsverhältnissen dieses eigenthümlichen tricyclischen Gebildes begründet ist.

Experimenteller Theil.

α -2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäure.

Die Condensation zwischen Acetessigester und Amidocampher liefert nach der früher¹⁾ gegebenen Vorschrift in sehr befriedigender Ausbeute den Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester. Einige Schwierigkeiten bereitete die Verseifung des Esters, da er einerseits gegen verseifende Mittel ausserordentlich widerstandsfähig ist, andererseits bei zu langandauernder Einwirkung von alkoholischem Kali leicht dunkel gefärbte, harzige Massen liefert.

Wir fanden es deshalb zweckmässig, die Verseifung vor vollen-deter Umsetzung zu unterbrechen und den zurückgewonnenen Ester in einer zweiten Portion zu verarbeiten. 60 g Ester geben auf diese Weise, mit 120 g Aetznatron in verdünnt-alkoholischer Lösung durch 10-stündiges Kochen am Rückflusskühler verseift, 25 g Carbonsäure, die durch verdünnte Schwefelsäure als flockige, beim Erwärmen kry-stallinisch werdende Masse niedergeschlagen wird, während 25–30 g Ester zurückerhalten werden.

Zur Analyse diente ein aus Alkohol umkrystallisiertes, vacuum-trocknes Präparat.

0.1850 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.1354 g H₂O. — 0.2202 g Sbst.: 12 ccm N (16°, 744 mm).

C₁₄H₁₉NO₂. Ber. C 72.10, H 8.15, N 6.01.
Gef. » 71.85, » 8.34, » 6.27.

Die Säure ist ebenso wie der Ester mässig leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Aether und Wasser. Sie bildet kleine Prismen, die sich in der Capillare bei 230° bräunen und gegen 246° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Ihre salzaure Lösung röthet sich bei längerem Kochen und zeigt eine wenig charakteristische Pyrrolreaction. Beim Erwärmen mit 40-prozentiger Schwefelsäure lagert sie sich in die schon früher beschriebene β -Säure um, von der sie sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Aether unterscheidet.

100 Theile Aether lösen bei Zimmertemperatur 0.5 Theile α -Säure.
100 » » » » » 60 » β -Säure.

α -Methylcamphenpyrrol.

Zur Destillation der Carbonsäure benutzt man zweckmässig, da das Destillat sehr leicht erstarrt, einen Anschütz-Kolben und führt

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 46.

die Destillation im Vacuum aus. Bei ca. 200° (Temperatur des Luftbades) erscheinen die ersten Tropfen, und man führt nun bei Portionen von etwa 20 g Säure die Operation im Laufe von einer Stunde zu Ende. Das Destillat besteht aus einer schwach gelblich gefärbten, strahligen Krystallmasse, während im Kolben nur geringe Mengen kohlinger Substanzen zurückbleiben. Ausbeute 80—90 pCt. der Theorie.

0.1737 g Sbst.: 0.5220 g CO₂, 0.1557 g H₂O. — 0.1607 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 740 mm).

C₁₃H₁₉N. Ber. C 82.54, H 10.05, N 7.40.
Gef. * 81.96, » 9.96, * 7.48.

Die Base, die von allen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, sehr leicht aufgenommen wird, besitzt einen recht charakteristischen, an Blausäure erinnernden Geruch. Sie schmilzt unzersetzt bei 65°, wird von verdünnten Säuren klar gelöst und durch Alkali wieder fest abgeschieden. Von ihrer leichten Veränderlichkeit ist schon in der Einleitung die Rede gewesen. Sie ist so empfindlich, dass sie, selbst im Eisschrank im Exsiccator aufgehoben, sich bald röthet, und nur frisch umkristallisierte Präparate gaben stimmende Analysenzahlen.

Von ihren Salzen ist das Pikrat zur Charakterisirung geeignet. Es schmilzt bei 116°.

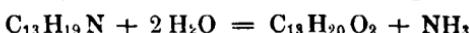
0.1320 g Sbst.: 14.8 ccm N (14°, 755 mm).

C₁₉H₂₂N₄O₇. Ber. N 13.39. Gef. N 13.1.

Beim Kochen seiner wässrigen Lösung erfährt das Salz theilweise Zersetzung unter Bildung von Ammoniumpikrat.

Spaltung der Pyrrolbase.

Lässt man die verdünnte schwefelsaure Lösung der Base 24 Stunden stehen, oder kocht man sie einen Augenblick auf, so trübt sie sich durch Oelabscheidung und liefert beim Fällen mit Natronlauge reichliche Mengen Ammoniak. Durch einen quantitativ aufgearbeiteten Versuch wurde festgestellt, dass es sich hier um eine glatte Spaltung des Methylcamphenpyrrols im Sinne der Gleichung:



handelt.

Die Darstellung des Diketons C₁₃H₂₀O₂ gestaltet sich infolgedessen sehr einfach. Man löst die frisch destillirte Base in Schwefelsäure 1:5 und kocht einige Minuten auf. Das reichlich abgeschiedene Oel wird in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen destillirt. Es siedet völlig constant bei 290—291° (Faden ganz im Dampf), ist frisch destillirt fast farblos, etwas dickflüssig und besitzt einen schwachen, campherähnlichen Geruch. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich nur langsam.

0.1818 g Sbst.: 0.5030 g CO₂, 0.1562 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₂. Ber. C 75.00, H 9.52.

Gef. » 74.91, » 9.54.

Die Bestimmung der Molekularrefraction ergab:

$$d \frac{22^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.029, \quad n_D^{22^{\circ}} = 1.485.$$

Mol.-Refr. Ber. 58.12. Gef. 57.77.

Die beiden Carbonylgruppen des Diketons besitzen eine sehr ungleiche Reactionsfähigkeit, indem ein Hydrazin- bzw. Ammoniak-Rest sehr leicht, schwieriger aber der zweite aufgenommen wird. Man wird annehmen dürfen, dass das Carbonyl des Acetonrestes das reactionsfähigere ist: C₁₀H₁₅O.CH₂.CO.CH₃.

Disemicarbazone.

Lässt man eine mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzte, verdünnt-alkoholische Lösung von zwei Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat und einem Mol.-Gew. Diketon stehen, so scheidet sich nach einigen Tagen auf Wasserzusatz ein mikrokristallinisches Pulver ab, das, aus verdünntem Eisessig umkristallisiert, den Schmp. 215° zeigt.

0.1794 g Sbst.: 40.8 ccm N (26°, 748 mm).

C₁₅H₂₆N₂O₂. Ber. N 26.1. Gef. N 25.9.

Schwefelsäure zerlegt das Semicarbazone ziemlich leicht in seine Componenten.

Phenylhydrazin vereinigt sich mit dem Diketon beim Zusammengeben leicht unter Erwärmung und Wasseraustritt zu einem Monophenylhydrazone. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 128—129°.

0.1589 g Sbst.: 0.4450 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.1469 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₉H₂₆N₂O. Ber. C 76.51, H 8.72, N 9.39.

Gef. » 76.38, » 8.64, » 9.42.

Bei der Umsetzung des Diketons mit überschüssigem Phenylhydrazin konnte nur ein halbfestes, zur Analyse nicht geeignetes Product erhalten werden. Auch Parabromphenylhydrazin liefert lediglich ein gut krystallisiertes *p*-Brommonophenylhydrazone. Prismen vom Schmp. 154—156°.

0.2614 g Sbst.: 17 ccm N (13°, 752 mm).

C₁₉H₂₅N₂OBr. Ber. N 7.43. Gef. N 7.6.

Ammoniakverbindung.

Sehr leicht vereinigt sich das Diketon unter Austritt von Wasser mit einem Molekül Ammoniak zu einer Imidverbindung C₁₃H₂₁NO¹). Man erhält dieselbe am bequemsten beim Stehenlassen einer mit Am-

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte 33, 3801 [1900].

moniakgas gesättigten alkoholischen Lösung des Diketons. Die Reaction ist beendet, sobald Wasser keine ölige Abscheidung mehr hervorruft. Durch Umkristallisiren aus Aether erhält man das Reactionsproduct in feinen Stäbchen vom Schmp. 151°.

0.2252 g Sbst.: 0.6188 g CO₂, 0.1992 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 12.1 ccm N (16°, 744 mm).

C₁₃H₂₁NO. Ber. C 75.36, H 10.15, N 6.76.

Gef. » 74.93, » 9.82, » 7.18.

Die Ammoniakverbindung sublimirt leicht beim Erhitzen in Form von wolligen Krystallnadeln. Sie zerfällt schon beim Kochen der wässrigen oder alkoholischen Lösung in ihre Componenten. Destillirt man sie für sich, so erfährt der grösste Theil unter Ammoniakentwicklung Zersetzung. Ob sich kleine Mengen der Pyrrolbase dabei zurückbilden, müssen wir vorläufig dabingestellt lassen.

Reduction des α -Methylcamphenopyrrols.

Durch Zinkstaub und Eisessig wird die Pyrrolbase in der Siedebitze leicht reducirt. Nach beendeter Reduction übersättigt man mit Alkali und treibt die Pyrrolinbase mit Wasserdämpfen über. Von mitgerissenem Diketon, das seine Entstehung der gleichzeitigen Spaltung der Pyrrolbase verdankt, kann sie durch Aufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht getreont werden. Sie siedet unter Atmosphärendruck bei 246 — 248° und bildet ein stark alkalisches, hellgelbes Oel von schwach aromatischem Geruch. Ausbeute ca. 50 pCt. der Theorie, neben etwa der gleichen Menge Diketon.

0.1324 g Sbst.: 0.3929 g CO₂, 0.1326 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 10.2 ccm N (15°, 737 mm).

C₁₃H₂₁N. Ber. C 81.68, H 11.00, N 7.32.

Gef. » 81.69, » 11.18, » 7.45.

Das Pikrat der Base schmilzt bei 200° und bildet, aus Alkohol krystallisiert, feine Nadelchen, das Chloroplatinat besteht aus prismaförmigen Krystallen, die den Zersetzungspunkt 210° zeigen.

β - und γ -2-Methylcamphenopyrrol.

Den früher¹⁾ gemachten Angaben über die Darstellung und Eigenschaften der β -Verbindung haben wir nichts Wesentliches hinzuzufügen, nur haben wir, da uns jetzt grössere Mengen der Base zur Verfügung standen, die Beobachtung gemacht, dass das nach jenen Angaben dargestellte Präparat geringe Mengen eines zweiten Isomeren enthält. Bringt man nämlich die analysenreine Substanz im Kältemisch zum Erstarren, so beobachtet man beim Herausnehmen, dass einzelne Parthien weniger rasch zusammenschmelzen als die Haupt-

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 52.

menge. Wir brachten deshalb zur Abscheidung der höher schmelzenden Anteile das mit dem gleichen Volumen Petroläther vom Siedep. 30° versetzte Öl zur Krystallisation in ein Kältegemisch und wiederholten diese Behandlung so oft, als sich noch feste Anteile aus der Ligroïnlösung abschieden. Es wurde so eine zur Charakterisirung ausreichende Menge des schön krystallisierten Präparates erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn den Schmp. 43—44° zeigte.

0.1747 g Sbst.: 0.5272 g CO₂, 0.1570 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 13.4 ccm N (15°, 750 mm).

C₁₃H₁₉N. Ber. C 82.54, H 10.05, N 7.40.

Gef. » 82.30, » 9.98, » 7.01.

Das γ -Methylcamphenpyrrol ähnelt in seinem Verhalten so der β -Verbindung, dass man es offenbar mit zwei ganz gleich constituirten Verbindungen zu thun hat. Wie jenes, hat es kaum noch basischen Charakter, ist aus neutraler, saurer und alkalischer Lösung mit Wasserdampf leicht flüchtig und giebt eine ausgezeichnete Pyrrolreaction. Sehr wahrscheinlich unterscheiden sich die beiden Isomeren nur durch die Lage der Doppelbindung des Hexamethylenringes von einander, die bei der Aufrichtung der Isopropylgruppe des Camphers sich einstellt.

Die Eigenschaften der drei isomeren Methylcamphenpyrrole sind in der folgenden Tabelle nochmals nebeneinander gestellt:

2-Methylcamphenpyrrol	α -Verbindung	β -Verbindung	γ -Verbindung
Schmelzpunkt:	65°	Öl, im Kältegemisch erstarrend	43°
Siedepunkt:	160 — 162° bei 50 mm Druck	220 — 224° bei 210 mm Druck	—
Geruch:	Charakteristischer, süßlicher, an Blausäure erinnernder Geruch		
Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure	In der Kälte unverändert löslich, beim Erwärmen Spaltung in Ammoniak und Diketon	Wird in der Kälte nur spurenweise gelöst, beim Erwärmen Rothfärbung und Verharzung, keine Ammoniakabspaltung	
Pyrrolreaction:	—	Charakteristische Pyrrolreaction	