

vom Wismuth, vom Silber sowie vom Platin auf diese Weise nicht gelingt. Wir erblicken darin eine weitere Bestätigung unserer im Vorstehenden begründeten Anschauung, dass für die Abscheidung des Palladiums die Acetylenmethode den Vorzug verdient. Der naheliegende Einwand, dass das Acetylen als ein gasförmiges Reagens weniger bequem in der Anwendung sei, wird dadurch hinfällig, dass man es ebenso gut in Lösung anwenden kann¹⁾.

Charlottenburg, Juni 1904.

404. Carl Bülow und Constantin Sautermeister:
Ueber den *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester
als Muttersubstanz für die Darstellung von *N*-Bis-[Pyrrol-
derivaten].

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 27. Juni 1904.)

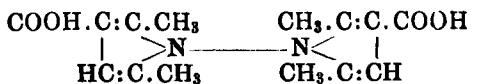
Im letzten Heft der Berichte hat G. Korschun²⁾ mitgetheilt, dass er durch Einwirkung von Hydrazin auf Diacetopropionsäureester als Hauptproduct den schon früher von Bülow³⁾ durch partielle Verseifung des entsprechenden Dicarbonsäureesters und Kohlensäure-Abspaltung gewonnenen 3.6-Dimethyl-4.5-dihydropyridazin-4-monocarbonsäureester dargestellt habe. Nebenbei erhielt er als zweites, neutrales Product eine zähe, halbdurchsichtige Masse, die sich nicht umkristallisiren liess. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern wurde aus ihm eine kleine Menge einer Säure abgeschieden, deren Schmelzpunkt über der Siedetemperatur der Schwefelsäure liegt. Die Natur dieser neuen Verbindung ist noch nicht aufgeklärt. Korschun vermutet, dass sie sich ableite von dem *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.(4)-monocarbonsäureester. Sie könnte aus diesem entstanden sein durch Einwirkung von salpetriger Säure oder aber durch weitere Condensation mit einem zweiten Molekül Diacetopropionsäureester.

¹⁾ Solche Acetylenlösungen sind auch sehr wohl versendbar und zur Bequemlichkeit derjenigen Laboratorien, welche keine Acetylenanlage besitzen, wird die Firma C. A. F. Kahlaum eine concentrirte Acetylenlösung als analytisches Reagens vorrätig halten.

²⁾ G. Korschun, diese Berichte 37, 2183 [1904].

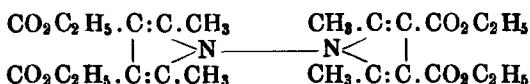
³⁾ Bülow, diese Berichte 35, 4813 [1902].

Dann wäre sie aufzufassen als *N*-Bis-[2.5-Dimethylpyrrol-3-(4)-monocarbonsäure] von der Formel:



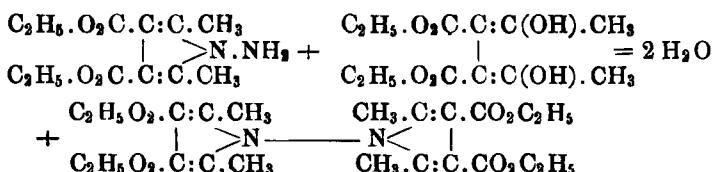
»Begreiflicherweise kann jedoch der einzigen (annähernd auf diese Formel stimmenden) Analyse vorläufig keinen (für die Constitution) entscheidenden Werth beilegen.«

Da wir nun bereits vor mehr als 6 Monaten bei der Wiederaufnahme der angekündigten, eingehenderen Untersuchung des Bülow-schen *N*-Amido-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäureesters zum wohl charakterisierten *N*-Bis-[2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester]:



und anderen Producten gekommen sind, so wollen wir kurz über unsere diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse berichten.

Es handelte sich für uns vor allen Dingen darum, einen weiteren, bestimmten Nachweis dafür zu erbringen, dass in dem genannten *N*-Amidopyrrol-derivat eine freie Amidogruppe vorhanden ist. Die Eigenschaften der Letzteren müssen, da sie am Stickstoff des heterocyclischen Kernes hängt, natürlich mehr oder weniger verschieden sein von einer an einem Ringkohlenstoffatom sitzenden. Nachgewiesen worden war bereits, dass auch sie sich, nach der Schotten-Baumann'schen Methode, acidyliren lässt, da durch Behandlung des *N*-Amidopyrrolabkömmlings mit Benzoyl- oder Phenylacetyl-Chlorid Körper entstehen, welche völlig übereinstimmen mit den aus Benzoyl- bzw. Phenylacetyl-Hydrazin und Diacetbernsteinsäureester hergestellten Condensationsproducten. Dieser Erfolg veranlasste uns, im vorigen Jahre zu versuchen, im Sinne der Gleichung:



zu einem Dispyrrol zu gelangen, welches ausschliesslich unter der Voraussetzung des Vorhandenseins einer freien Amidogruppe mit basischen Eigenschaften zu Stande kommen konnte. Der Versuch entsprach den Erwartungen, und so braucht es denn auch nicht Wunder

zu nehmen, dass man dasselbe Präparat gewinnt, wenn man direct 1 Molekül Hydrazin unter geeigneten Bedingungen mit 2 Molekülen Diacetbernsteinsäureester zusammenlegt. Die Ausbeuten an Dispyrrol sind nach beiden Methoden die gleichen, halbwegs befriedigenden.

Verseift man den *N*-Bis-[2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester] mittels alkoholisch-wässriger Kalilauge, so kommt man zur entsprechenden Tetracarbonsäure. Erhitzt man sie wenige Grade über ihren Zersetzungspunkt und zieht den kohligen Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so erhält man eine schwach bräunlich gefärbte Lösung. Tränkt man mit ihr ein Siedestäbchen und betupft es nun mit concentrirter Salzsäure, so färbt sich diese Stelle intensiv violet-roth, d. h. auch das *N*-Bis-[Dimethylpyrrol] zeigt die sogenannte »Fichtenspahnreaction«.

Die Tetracarbonsäure des *Bis*-[Dimethylpyrrols] lässt sich, wie das bereits bei Di-Pyrazol- und -Pyrrol-Carbonsäuren bekannt geworden ist, nicht austitiren, da die Acidität unserer Verbindung in ungleich stärkerem Verhältniss abnimmt, je weiter die Salzbildung fortschreitet. Diese Thatsache kommt dadurch zum Ausdruck, dass ihre mit Phenolphthalein versetzte Lösung schon dann einen schwach rosa Schein behält, wenn etwa drei Moleküle Kaliumhydroxyd hinzugegeben worden sind. Die Intensität der Färbung vermehrt sich, d. h. die Dissociation des schon gebildeten Salzes ist eine grössere, wenn die der Titration unterworffene Flüssigkeit erwärmt wird; sie vermindert sich, je weiter sich ihre Temperatur dem Nullpunkt nähert. Immerhin lässt die Aciditätsbestimmung nach dieser Methode keinen Zweifel aufkommen, dass ein Dispyrrolabkömmling vorliegt, q. e. d.

Experimenteller Theil.

N-Bis-[2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester].

1. 2,5 g *N*-Amido-2,5-dimethyl-3,4-dicarbonsäureester und 2,5 g Diacetbernsteinsäureester werden in 20 g Eisessig gelöst. Dann erhitzt man diese Flüssigkeit zwei Stunden lang zum Sieden, fügt nun 4 ccm Wasser hinzu und kocht nochmals während dreissig Minuten unter Rückfluss. Zur erkalteten Lösung giebt man weitere 20 ccm Wasser und stellt den Kolben mit Inhalt in den Eisschrank. Das nach längerem Stehen ausgeschiedene Reactionsproduct wird nach dem Abfiltriren aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wodurch man es in farblosen, derben Nadeln, oder in linearen Blättchen, die oft sternförmig gruppiert sind, erhält. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, nur sehr schwer in siedendem Ligroin und nicht in Wasser. Der

Schmelzpunkt des *Bis*-[2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureesters] liegt bei 126—127°. Ausbeute an reinem Condensationsproduct: 1.4 g.

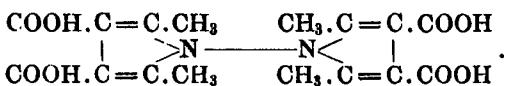
0.1454 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.1252 g Sbst.: 6.8 ccm N (18.2°, 728 mm). — 0.1255 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 730 mm).

C₂₄H₃₂O₈N₂. Ber. C 60.5, H 6.72, N 5.88.
Gef. » 60.59, » 6.80, » 6.12, 5.87.

2. Derselbe Tetracarbonsäureester entsteht, wenn man 12.9 g Diacet-bernsteinsäureester (2 Mol.) und 2.5 g Hydrazinhydrat (1 Mol.) in 50 ccm Eisessig gelöst 10 Stunden lang am Rückflusskübler zum Sieden erhitzt. Dann lässt man das Ganze einen halben Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen und fügt nun langsam soviel Wasser hinzu, bis krystallinische Abscheidung erfolgt. Den abfiltrirten Niederschlag krystallisiert man aus verdünntem Alkohol um und erhält so den reinen *N-Bis*-[2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester] mit allen den vorstehend genannten Eigenschaften. Rohausbeute: 3.5 g.

Aus der stark essigsäuren Mutterlauge des *Bis*-Pyrrolderivates fällt beim weiteren Verdünnen mit Wasser ein gelbes Oel aus, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Verseifung des *N-Bis*-[2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureesters] zur *N-Bis*-[2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure],



2 g des Tetracarbonsäureesters werden mit einem Gemisch von 25 g Methylalkohol und 20 g Wasser, in welchem 4.5 g Aetzkali aufgelöst worden waren, fünf Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Aus einer Probe der etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit lässt sich die freie Tetracarbonsäure durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure oder durch Uebersättigen mit Essigsäure nicht abscheiden. Dagegen fällt sie aus, wenn man verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzufügt. Man reinigt sie durch öfteres Lösen in Soda und Wiederausfällen, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aber am besten, wenn man die in siedendem Wasser suspendirte Rohsäure mit geschlämmtem Baryumcarbonat behandelt. Man erhält auf diese Weise eine Lösung des Di-baryumsalzes, welche man durch Filtration von überschüssigem Baryumcarbonat abtrennt. Dann erhitzt man das klare Filtrat wiederum zum Kochen, fügt eine genügende Menge Salzsäure hinzu und nutzt den sich krystallinisch ausscheidenden Niederschlag ab, wenn die Temperatur bis auf 85° gesunken ist. Nur dieser Theil wurde für die Analyse verwendet.

N-Bis-[2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäure] löst sich in Soda- und Bicarbonat-Solution unter Kohlensäure-Entwickelung, ferner in Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, etwas in siedendem Wasser und nicht oder kaum in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Ihr Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt über 290°. Sie selber giebt ganz wie Dipyrrolcarbonsäuren keine Fichtenspahnreaction, die indessen auftritt, wenn man verfährt, wie in der Einleitung angegeben worden ist.

Die Tetracarbonsäure krystallisiert mit einem Molekül Wasser, das durch längeres Liegen an der Luft oder im Vacuumexsiccatore zum Theil verloren geht. Es wird vollständig ausgetrieben, wenn man die krystallwasserhaltige Verbindung drei Stunden auf 80—92° erhitzt. Steigert man indessen während 6—7 Stunden die Temperatur auf 100—120°, so geht nicht nur alles Wasser fort, sondern es spaltet sich auch, unter schwacher Gelbfärbung des Rückstandes, eine kleine Menge Kohlensäure ab, sodass die mit diesem Präparat vorgenommene Verbrennung zu hohe Kohlenstoffwerthe ergeben.

1. Analyse der Krystallwasser haltenden Verbindung:

0.1340 g Sbst.: 0.2477 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₈N₂.H₂O. Ber. C 50.02, H 4.71.

Gef. » 50.4, » 4.85.

2. Analyse der Krystallwasser freien Verbindung:

0.1315 g Sbst.: 0.2551 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 9.1 ccm N (20.2°, 734 mm).

C₁₆H₁₆O₈N₂. Ber. C 52.74, H 4.4, N 7.7.

Gef. » 52.85, » 4.63, » 7.7.

3. Analysen der im Exsiccatore getrockneten Substanz:

a) nach zweitägigem Liegen: 0.1169 g Sbst.: 0.2185 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

b) nach dreitägigem Liegen: 0.1964 g Sbst.: 0.3695 g CO₂, 0.0868 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₈N₂.H₂O. Ber. C 50.02, H 4.71.

Gef. a) » 51.00, » 4.04.

» b) » 51.3, » 4.8.

C₁₆H₁₆O₈N₂. Ber. » 52.74, » 4.4.

4. Analysen der durch höhere Temperatur veränderten Substanz: CO₂-Abspaltung:

a) nach 6—7-stündigem Erhitzen im Luftbad, wobei die Temperatur langsam von 90° auf 120° erhöht wurde: 0.1118 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0483 g H₂O.

b) nach weiterem zweistündigem Erhitzen auf 110—120°:

0.1138 g Sbst.: 0.2247 g CO₂, 0.0464 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₈N₂. Ber. C 52.74, H 4.4.

Gef. a) » 53.6, b) 53.77, » a) 4.78, b) 4.50.

In Uebereinstimmung mit früheren Erfahrungen ähnlicher Art lässt sich, wie bereits einleitend erwähnt worden ist, die Tetracarbon-

säure nicht scharf austitiren. Wir konnten nur so verfahren, dass 50 ccm reines, destillirtes Wasser, mit 3 Tropfen Phenolphthalein und 3 Tröpfchen $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge versetzt, als Vergleichsobject dienten und nun die in 50 ccm Wasser suspendirte Substanz plus 3 Tropfen Phenolphthalein bei 1° mit soviel $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge versetzt wurde, bis die Rosafärbung fast vollkommen dieselbe Farbstärke angenommen hatte, wie die Vergleichsflüssigkeit.

A) 0.1419 g Sbst. erforderten 14 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge, entsprechend 0.0784 g KOH. Berechnet 0.0873 g KOH.

B) 0.1220 g wasserfreie Tetracarbonsäure erforderten 12.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge, entsprechend 0.06776 g KOH. Berechnet 0.0750 g KOH.

Da also in beiden Fällen mit Sicherheit immerhin etwa $\frac{7}{8}$ der von der Theorie geforderten Kalimenge verbraucht worden sind, so folgt, in völliger Uebereinstimmung mit den Verbrennungsresultaten, dass die beschriebenen Verbindungen Derivate des seither noch nicht bekannten *N*-Bis-Pyrrols sind.

405. E. Mohr: Spaltbarkeitsbeweis ohne directe Spaltung und ohne Zuhilfenahme optischactiver Substanzen.

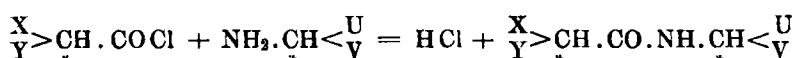
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte zeigt E. Fischer¹⁾, dass bei der Darstellung des Dipeptids:



aus inaktivem Material zwei structuridentische aber stereoisomere, racemische Reactionsprodukte in verschiedenen Mengen entstehen können. Schon seit längerer Zeit bin ich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und zwar auf Grund folgender Ueberlegung: die Theorie fordert, dass bei der Reaction



ein Gemisch zweier structuridentischer, stereoisomerer, racemischer Säureamide entsteht; wenn dieses theoretische Postulat durch das Experiment bestätigt wird, dann wird man derartige Reactionen unter Umständen zur Entscheidung der Frage benutzen können, ob ein Säurechlorid oder ein Amin racemisch ist oder nicht. Nach E. Fischer's

¹⁾ Diese Berichte 37, 2486 [1904].