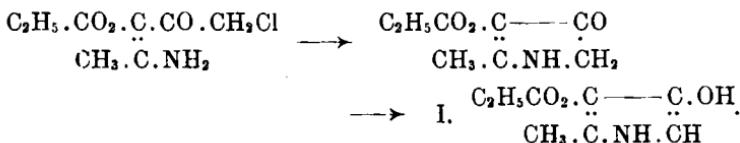


162. Erich Benary und Boleslaw Silbermann:  
Synthese von Oxy-pyrrol- und Pyrrolin-Derivaten aus  
Amino-crotonsäureester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. April 1913.)

Amino-crotonsäureester reagiert mit Chlor-acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin unter Bildung des  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-crotonsäureesters, wie der eine von uns früher mitgeteilt hat<sup>1)</sup>. Es ist bereits angegeben, daß dieser Ester beim Erhitzen unter Verlust von Chloräthyl in das Amid der  $\alpha$ -Acetyl-tetronsäure übergeht. Es lag indes auch der Versuch nahe, solche Halogenverbindungen für die Synthese von Pyrrol-Derivaten zu verwerten. Wenn es gelang, dem Chloracetyl-amino-crotonester Chlorwasserstoff zu entziehen, so sollte ein Keto-pyrrolinester entstehen, der sich leicht zu einem Oxy-pyrrol-Derivat umlagern mußte:



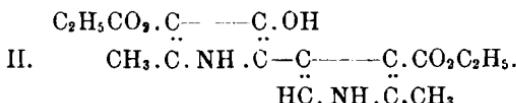
Eine Reaktion in diesem Sinne läßt sich herbeiführen, wenn man in der Kälte alkoholisches Kali auf die Halogenverbindung einwirken läßt. Der so erhaltene Körper ist als ein echtes Pyrrol-Derivat anzusehen, da er die Fichtenspan-Reaktion gibt. Eine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung deutet auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe<sup>2)</sup>. In seinen Reaktionen verhält sich der Ester wie eine tautomere Substanz; er reagiert bald als

<sup>1)</sup> Erich Benary, B. 42, 3912 [1909].

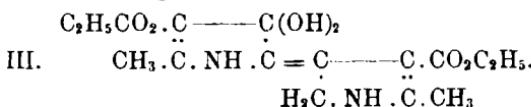
<sup>2)</sup> Die Färbung ist in diesem Falle auf die Gegenwart einer Hydroxylgruppe zurückzuführen; denn der Ester der  $\alpha$ -Methylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure (Erich Benary, B. 44, 493 [1911]), der ein Wasserstoffatom an Stelle der Hydroxylgruppe enthält, zeigt die Eisenchloridreaktion nicht. Wohl aber gibt die zugehörige Säure in wässriger oder alkoholischer Lösung eine kräftige Rottfärbung mit Eisenchlorid, ebenso wie E. Fischer und v. Slyke (B. 44, 3166 [1911]) dies bei der  $\alpha$ -Pyrrolcarbonsäure als neuen Beweis für die Analogie zwischen Pyrrol und Phenol hervorheben. Dagegen konnte festgestellt werden, daß der dieser Säure entsprechende Ester keine Färbung mit Eisenchlorid zeigt, ebensowenig wie andere Ester von Pyrrolcarbonsäuren, die geprüft wurden. Danach scheinen im allgemeinen eine Eisenchlorid-Reaktion in der Pyrrolreihe nur die freien Carbonsäuren, nicht dagegen ihre Ester — im Gegensatz zu den Phenolcarbonsäuren — zu geben.

E. Benary.

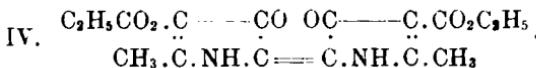
Pyrrol-, bald als Pyrrolin-Derivat. Leider gelang es nicht, den Ester zu der entsprechenden Carbonsäure zu verseifen. Kalte, rauchende Salzsäure wirkt kondensierend; es ließen sich zwei gut krystallisierende Kondensationsprodukte isolieren, von denen das eine unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Ester entstanden war. Das zweite war isomer mit dem Ausgangsprodukt, jedoch bimolekular. Beide Verbindungen sind wechselseitig in einander überführbar. Übergießt man die erste, in reiner Form fast farblose Substanz mit rauender Salzsäure, so verwandelt sie sich in ein unbeständiges Salz-säure-Additionsprodukt, das beim Zerfall die zweite, rotbraun gefärbte liefert. Andererseits geht diese außerordentlich leicht in die erste über; es genügt, zu der heißen, absolut alkoholischen Lösung des rotbraunen Körpers wenige Tropfen Wasser hinzuzufügen, um diesen Übergang herbeizuführen. Da die wasserärmere Substanz in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Färbung gibt, so enthält sie noch eine Hydroxylgruppe; ihr kommt nach allem die Formel II zu:



Das andere Kondensationsprodukt gibt keine Eisenchlorid-Reaktion und leitet sich auf Grund seiner intensiven Farbe wahrscheinlich von der Ketoform ab, möglicherweise hat es die Formel III:



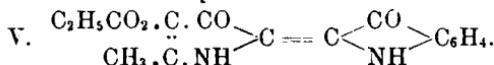
In wässriger Lösung wird der Oxymethyl-pyrrol-carbonsäureester in ein ziegelrotes Oxydationsprodukt übergeführt, das den Analysen zufolge aus 2 Mol. Ester unter Austritt von 4 Wasserstoffatomen entsteht. Es ist als ein Indigo der Pyrrolin-Reihe von folgender Formel aufzufassen:



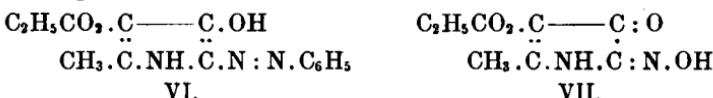
Betrachtet man den Oxy-pyrrolester in der Ketoform, so wird die Ähnlichkeit in der Struktur mit dem Indoxyl sofort deutlich.



Demgemäß kuppelt der Ester mit Isatin zu einem dem Indirubin analogen Kondensationsprodukt von der Formel:



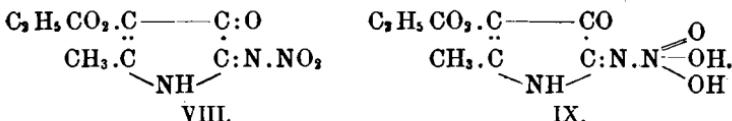
Mit Diazobenzol vereinigt sich der Oxy-pyrrolester in Gegenwart von Alkali in der bei Pyrrolen mit freier  $\alpha$ -Stellung bekannten Weise<sup>1</sup>). Da das Kupplungsprodukt mit alkoholischem Eisenchlorid eine Färbung gibt, kommt ihm die hydroxylhaltige Formel VI einer Azo-verbindung zu.



Mit salpetriger Säure liefert der Oxy-pyrrolester je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Substanzen. In wäßriger Lösung reagiert 1 Mol. Säure mit 1 Mol. Ester unter Wasseraustritt. Da das Produkt saure Eigenschaften besitzt, ist es als Isonitroso-Verbindung aufzufassen von der Formel VII.

Die Substanz tritt in zwei verschiedenen Formen auf, die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form unterschieden werden.

Behandelt man dagegen den Oxy-pyrrolester mit Natriumnitrit in Eisessiglösung, so reagieren 2 Mol. salpetrige Säure mit 1 Mol. Ester unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser. Dabei entsteht intermediär die Isonitrosoverbindung, denn dieselbe Substanz ist auch aus dieser bei der Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig erhältlich. Sie gehört in die eingehend untersuchte Klasse der Nitrimine<sup>2</sup>), hat also die Formel VIII, verhält sich aber insofern auffallend, als sie saure Eigen-



schaften zeigt, sie wird z. B. von Sodalösung aufgenommen und beim Ansäuern wieder unverändert ausgefällt. Da in diesem Falle der Nitrogruppe ein zur Salzbildung fähiges Wasserstoffatom nicht zur Verfügung steht, muß angenommen werden, daß in wäßriger Lösung 1 Mol. Wasser unter Bildung einer Nitriminsäure (IX) addiert wird. Bekanntlich vermögen ja tertiäre Nitrokörper mit Natrihydrat oder Natriumäthylat salzartige Verbindungen zu liefern, die sich von solchen Säuren ableiten; diese haben aber in freier Form nicht isoliert werden können<sup>3</sup>). Daß übrigens das Wasserstoffatom der Imidogruppe nicht etwa die saure Natur des Nitrimins bedingt, ergibt sich schon daraus, daß das Nitrimin, bei dem dieses Wasser-

<sup>1</sup>) O. Fischer und E. Hepp, B. 19, 2251 [1886].

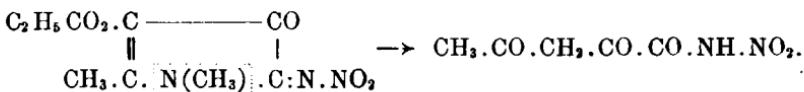
<sup>2</sup>) Scholl, A. 345, 362 [1906]; 338, 1 [1905].

<sup>3</sup>) Hantzsch und Kissel, B. 32, 3137 [1899].

stoffatom durch Methyl ersetzt ist, ganz das gleiche Verhalten zeigt. Da die beiden aus Wasser krystallisierten Nitrimine 1 Mol. Wasser mehr enthalten als die trocknen Substanzen, so wäre möglich, daß hier die freien Nitriminsäuren vorliegen. Wahrscheinlich ist aber dieses Wasser als Krystallwasser aufzufassen, da es im Exsiccator abgegeben und an der Luft teilweise wieder aufgenommen wird. Dafür spricht auch das Verhalten der Nitrimine gegenüber alkoholischem Ammoniak; damit liefern sowohl die wasserfreien wie die wasserhaltigen dieselben Substanzen. Dabei entstehen lediglich ziemlich unbeständige Additionsprodukte von 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Nitrimin. Schwermetallsalze, die sich von der Nitriminsäureformel hätten ableiten können, in analysierbarer Form darzustellen, gelang wegen der schwach sauren Natur der Nitrimine nicht. Die Frage bedarf noch der näheren Prüfung an weiterem Material.

Das eben erwähnte, am Stickstoff methylierte Nitrimin wurde in analoger Weise, wie das andere ausgehend vom  $\beta$ -Methylamino-crotonsäureester,  $\text{CH}_3\text{.C}(\text{NH}.\text{CH}_3)\text{:CH.COO C}_2\text{H}_5$ , gewonnen. Bemerkenswert ist die Veränderung, die dieses Nitrimin durch kaltes Alkali erleidet. Dabei gelangt man zu einem Körper von der empirischen Formel  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ , der nach der Gleichung entstanden sein muß:  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2 + \text{CH}_3\text{.NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

Der Reaktionsverlauf ist so zu deuten, daß unter Abspaltung von Methylamin und Wasseraufnahme Ringsprengung erfolgt, gleichzeitig wird die Estergruppe verseift und Kohlenoxyd abgespalten:



Das Produkt ist demnach als Nitramid der Aceton-oxalsäure aufzufassen, womit sein Verhalten übereinstimmt. Es besitzt schwach saure Eigenschaften, und gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung liefert es einen roten Körper von der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_5$ , der gemäß der Gleichung gebildet sein muß:  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_5 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ein intermediär entstandenes Dihydrazon spaltet demnach 1 Mol. Ammoniak ab, d. h. es tritt Indol-Bildung ein. Es entsteht also ein Mono-phenylhydrazone eines Ketons, dessen Ketogruppe sich in der Seitenkette des Indolringes befindet.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

#### Experimentelles.

3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäure-äthylester (Formel I).

50 g fein pulverisierter  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-crotonsäureester werden in eine Lösung von 30 g Kali in 200—250 ccm Alkohol auf

einmal eingetragen. Es tritt sogleich unter Erwärmung Reaktion ein; man kühle mit Eis ab, um eine zu starke Reaktion zu vermeiden und sorge für vollständige Umsetzung durch häufiges Rühren. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei hellgelb und nach kurzer Zeit hat sich ein dicker Krystallbrei abgeschieden. Nach etwa 1 Stunde wird vorsichtig konzentrierte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu der Lösung zugegeben und dann die Krystallmasse abgesaugt. Durch Auswaschen mit möglichst wenig kaltem Wasser entfernt man das beigemengte Chlorkalium. Man gewinnt auf diese Weise ein hellgelbes Krystallpulver, das für weitere Reaktionen genügend rein ist. Ausbeute etwa 75 %. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Sie scheidet sich daraus in schwach gelblich gefärbten Blättern ab, die bei 215° sich zersetzen.

0.1455 g Sbst.: 0.3026 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O. — 0.1110 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 763 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 56.80, H 6.51, N 8.28.  
Gef. » 56.72, » 6.48, » 8.34.

Der Ester löst sich mäßig in kaltem, leichter in heißem Wasser. In Alkohol und Äther löst er sich sehr schwer. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt, in wässriger entsteht damit ein roter Niederschlag. Die Substanz färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Ammoniakalische Silberlösung wird leicht reduziert. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt unter Ammoniakentwicklung Spaltung ein.

2.3'-Bis-3-keto-5.5'-methyl-pyrrolin-4.4'-carbonsäure-äthylester-hydrat (vergl. Formel III).

Übergießt man den eben beschriebenen Ester mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure, so entsteht zunächst eine dunkelrote Lösung, deren Farbe nach ejntägigem Stehen in Grün übergegangen ist. Destilliert man sodann die Salzsäure im Vakuum ab, so hinterbleibt ein rotbraun gefärbter fester Rückstand, der aus einem Gemenge zweier Substanzen besteht. Nimmt man die Masse in heißem absolutem Alkohol auf, so krystallisiert beim Erkalten das Hauptprodukt in rotbraunen Nadeln aus; dieses ist jedoch noch nicht ganz rein, ihm ist eine geringe Menge eines anderen, in Alkohol leicht löslichen Körpers beigemengt, der sich auch in der alkoholischen Mutterlauge vorfindet. Um die rotbraune Verbindung rein zu erhalten, übergießt man die Nadeln mit konzentrierter Salzsäure, wobei sie sich in einen Brei weicher, grünlich gefärbter Nadeln eines Salzsäureadditionsproduktes verwandeln. Dieses wird abgesaugt, ist aber sehr unbeständig.

Beim Liegen an der Luft, noch rascher beim Trocken im Exsiccator verliert es Salzsäure und geht wieder in die rotbraune Substanz über.

Einmal aus absolutem Alkohol umkristallisiert ist diese so analysenrein. Im Capillarrohr zersetzt sie sich bei 180°.

0.1184 g Sbst.: 0.2469 g CO<sub>2</sub>, 0.0659 g H<sub>2</sub>O. — 0.1319 g Sbst.: 0.2763 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1256 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 56.80, H 6.51, N 8.28.  
Gef. » 56.87, 57.13, » 6.22, 6.44, » 8.39.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in schmelzendem Naphthalin ergab:

0.2419 g Sbst.: in 12.38 g Naphthalin in  $\lambda = 0.40^\circ$ .

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. 338. Gef. 337.

Die Verbindung ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol und Aceton leichter löslich, nicht in Wasser. Alkoholisches Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

**2.3'-Bis-3-oxy-5.5'-methyl-pyrrol-4.4'-carbonsäure-äthylester (Formel II).**

Neben der eben beschriebenen Substanz entsteht bei der Kondensation mit Salzsäure eine zweite, wie bereits oben erwähnt. Sie ist in der bei der Reinigung der rotbraunen Verbindung erhaltenen alkoholischen Mutterlauge enthalten und fällt daraus auf Zusatz von Wasser in grünlich gefärbten Blättern aus. Nach mehrmaligem Umkristallieren erhält man sie fast farblos. Im Capillarrohr zersetzt sie sich bei 157.5°.

0.1716 g Sbst.: 0.3770 g CO<sub>2</sub>, 0.0966 g H<sub>2</sub>O. — 0.1815 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 762 mm). — 0.2046 g Sbst.: 0.4508 g CO<sub>2</sub>, 0.1180 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.96, H 6.25, N 8.75.  
Gef. » 59.92, 60.09, » 6.29, 6.45, » 8.75.

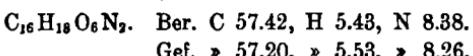
Der Körper löst sich in Alkohol und Äther mäßig, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend grün gefärbt. Man kann die Verbindung auch aus der rotbraunen leicht erhalten, wenn man deren heiße alkoholische Lösung mit etwas Wasser versetzt; die Farbe schlägt sofort von Braun in Grün um unter völliger Umwandlung der Substanz in die hier beschriebene. Beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure bildet sich das gleiche Additionsprodukt wie aus der rotbraunen Verbindung. Heiße Salzsäure verharzt.

**Bis-[5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester]-2-indigo (Formel IV).**

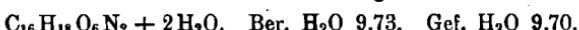
Versetzt man die kalte, wässrige Lösung des 3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäureesters mit überschüssigem Eisenchlorid, so färbt

sich die Flüssigkeit zunächst rot, nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines hellroten Krystallpulvers. Man läßt über Nacht stehen, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther sorgfältig aus. Die so gewonnene Substanz ist rein; sie bildet mikroskopisch kleine Nadeln von ziegelroter Farbe. Im Capillarrohr verkohlt sie zwischen 220—225°.

0.1676 g Sbst. (exsiccatorgetrocknet): 0.3515 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O. — 0.1212 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 760 mm).



Beim Liegen an der Luft nimmt die Verbindung 2 Mol. Wasser auf. 0.2682 g lufttrockne Substanz verloren 0.0288 g H<sub>2</sub>O.



Die Substanz löst sich in den gebräuchlichen organischen Solventien kaum, beim Erhitzen mit hochsiedenden Mitteln wird sie zerstellt. Beim Übergießen mit alkoholischem Kali verwandelt sie sich in ein dunkelrot gefärbtes Kaliumsalz. Eine Verseifung der Estergruppen gelang nicht. Verreibt man die Verbindung mit Alkohol und etwas Schwefelammonium, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel, und es scheidet sich ein graues Pulver ab. Diese Leukoverbindung wurde in einer Wasserstoffatmosphäre abgesaugt, sie färbte sich aber an der Luft, selbst in trockner Form so rasch rot unter Rückverwandlung in die indigoide, daß von einer Analyse abgesehen wurde. In konzentrierter Salzsäure löst sich die indigoide Verbindung mit duukelgrüner Farbe, die bei längerem Stehen in Blau übergeht. Gibt man zu der grünen Lösung Wasser, so fällt ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Diese Substanz verliert im Exsiccator allmählich an Gewicht, die getrocknete Substanz ist stark hygroskopisch. Beim Liegen scheint sie sich zu verändern; die Analysen lieferten daher keine brauchbaren Werte.

[5-Methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester]-2-indol-indigo  
(Formel V).

Löst man den 3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäureester in der 5-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und gibt dann die molekulare Menge fein pulverisierten Isatins dazu, so erhält man, wenn man nach 1/2-stündigem Stehen die Lösung auf zerkleinertes Eis gießt, einen dunkelroten Niederschlag. Da die Substanz von organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wurde, wurde sie mit warmem Alkohol gut ausgewaschen. Sie bildet so ein dunkelrotes Pulver, das im Capillarrohr unter vorhergehender Bräunung bei 220—225° verkohlt.

0.1238 g Sbst.: 0.2904 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.2134 g Sbst.: 17.1 ccm N (22°, 755 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.40, H 4.69, N 9.39.  
Gef. » 64.10, » 4.82, » 9.15.

Mit alkoholischem Kali entsteht ein dunkelrotes Kaliumsalz.

**2-Benzolazo-3-oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäure-äthylester (Formel VI).**

Läßt man zu einer eiskalten Lösung des 3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäureesters in verdünnter Natronlauge (1 Mol. enthaltend) die berechnete Menge Diazobenzolchlorid-Lösung zuließen, so fällt das Kupplungsprodukt sogleich als braungelber Niederschlag aus. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die sich bei 225—226° zersetzen.

0.1159 g Sbst.: 15.1 ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 15.38. Gef. N 15.03.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine rote Färbung.

**α-2-Isonitroso-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester (Formel VII).**

Zu der wäßrigen Lösung des 3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäureesters gibt man die gleiche Gewichtsmenge Natriumnitrit und setzt dann unter Kühlung verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen hinzu. Nach einem Stehen krystallisiert die Isonitroso-Verbindung in bräunlichgelben Nadeln aus. Ausbeute etwa 70% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Substanz über ihr Kaliumsalz gereinigt, das man erhält, wenn man die alkoholische Lösung mit alkoholischem Kali versetzt und das ausgeschiedene Salz mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Sie ist dann hellgelb gefärbt und zersetzt sich im Capillarrohr bei 175°.

0.1446 g Sbst.: 0.2580 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1592 g Sbst.: 19.8 ccm N (24°, 759 mm).

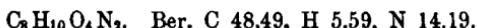
C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 48.49, H 5.59, N 14.19.  
Gef. » 48.66, » 5.58, » 14.17.

Das Oxim ist in Alkohol, Eisessig und Wasser mäßig löslich. Von Soda oder Ammoniak wird es leicht aufgenommen. Seine alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine gelbgrüne Färbung. Längeres Kochen mit Wasser oder Salzsäure zersetzt.

**β-2-Isonitroso-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester.**

Gibt man zu der warmen alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Oxims ein paar Tropfen konzentrierte Salzsäure, so schlägt die Farbe sofort in Dunkelgrün um. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung von selbst oder auf Zusatz von Wasser in dunkelgrünen Blättchen ab. Aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisiert bildet sie olivengrüne Blätter, die sich bei 177° zersetzen.

0.1902 g Sbst.: 0.3398 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O. — 0.1384 g Sbst.: 17.6 ccm N (26°, 765 mm).



Gef. » 48.72, » 5.31, » 14.39.

Die Substanz ist in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Im übrigen verhält sie sich der  $\alpha$ -Verbindung gleich.

**2-Nitrimino-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester.**  
(Formel VIII).

3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäureester wird mit wenig Eisessig übergossen und dann die doppelte Gewichtsmenge Natriumnitrit allmählich unter Eiskühlung eingetragen. Nach einiger Zeit beginnt das Nitrimin in gelben, glänzenden, flachen Nadeln sich abzuscheiden. Die Substanz wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute etwa 60%. Zur Analyse wurde das Nitrimin mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert.

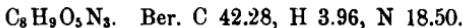
Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Wasser, das im Vakuum bei 100° abgegeben wird. Beim Liegen an der Luft wird es größtenteils wieder aufgenommen.

0.3442 g Sbst. verloren 0.0260 g H<sub>2</sub>O.



Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

0.1783 g Sbst.: 0.2768 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O. — 0.1555 g Sbst.: 25.2 ccm N (25°, 765 mm).

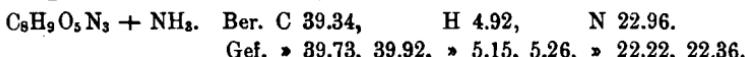


Gef. » 42.24, » 4.15, » 18.61.

Im Capillarrohr verpufft das Nitrimin wechselnd zwischen 201° und 214° bei reinen Proben. Es löst sich schwer in Wasser, mäßig in Alkohol und Eisessig. Auf Lackmus reagiert es schwach sauer; von verdünnter Alkalilauge, Soda oder Ammoniak wird es leicht aufgenommen, beim Ansäuern fällt es wieder unverändert aus. In der mit Ammoniak versetzten wässrigen Lösung erzeugt Silbernitrat einen roten, gallertartigen Niederschlag, der nicht filtrierbar war. Ebenso entsteht mit Bleiacetat eine rote Fällung. Das Nitrimin gibt die Thiele-Lachmannsche und die Liebermannsche Reaktion.

Leitet man in die alkoholische Lösung der wasserhaltigen oder wasserfreien Verbindung Ammoniakgas, so fällt ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert und über Kali getrocknet wurde.

0.1130 g Sbst.: 0.1646 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O. — 0.1496 g Sbst.: 0.2190 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O. — 0.1576 g Sbst.: 30.6 ccm N (18.5°, 758 mm). — 0.1308 g Sbst.: 25.22 ccm N (20°, 763 mm).



Die etwas zu hohen Kohlenstoff- und zu geringen Stickstoffwerte sind auf die Veränderlichkeit des Additionsproduktes zurückzuführen. Es verliert

rasch wieder Ammoniak unter Rückbildung des Nitrimins, bei längerem Liegen vollständig.

Das Nitrimin kann man auch aus den oben beschriebenen Oximen erhalten, wenn man sie in Eisessig mit Natriumnitrit behandelt.

*α*-Chloracetyl-*β*-methylamino-crotonsäure-äthylester,  
 $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}.\text{CH}_3):\text{C}(\text{CO}.\text{CH}_3.\text{Cl}).\text{COOC}_2\text{H}_5.$

55 g Methylamino-crotonsäureester werden in 150 ccm absolutem Äther gelöst, 32 g Pyridin hinzugefügt und unter Röhren mit der Turbine 44 g Chloracetylchlorid zu der eisgekühlten Lösung einfließen gelassen. Man lässt stehen, bis der Geruch nach Säurechlorid verschwunden ist und schüttelt dann die ätherische Flüssigkeit zweimal mit Wasser aus. Beim Verdunsten hinterbleibt die Chloracetyl-Verbindung als gelblich gefärbte Krystallmasse. Durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser gewinnt man sie in langen, weißen Nadeln, die bei 50.5—51° schmelzen.

0.4014 g Sbst.: 0.2640 g AgCl.

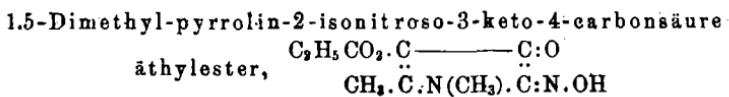
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$ . Ber. Cl 16.17. Gef. Cl 16.27.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Beim Erhitzen auf 140° spaltet sie wie der *α*-Chloracetyl-*β*-aminocrotonester<sup>1)</sup> Chloräthyl ab.

*3-Oxy-1,5-dimethyl-pyrrol-4-carbonsäure-äthylester.*

10 g der eben beschriebenen Chlorverbindung werden in Alkohol gelöst und 2.6 g Kali in Alkohol unter Eiskühlung zugegeben. Nach 1½-stündigem Stehen ist die Reaktion beendet; man neutralisiert dann die Flüssigkeit genau mit Salzsäure, filtriert das ausgeschiedene Chlorkalium ab und verdampft im Vakuum zur Trockne. Es hinterbleibt ein gelbrotes Öl, das im Exsiccator über Schwefelsäure allmählich erstarrt. Es wurde versucht, das Rohprodukt zu reinigen; die beim Verdunsten einer ätherischen Lösung der Substanz im Exsiccator erhaltenen Krystalle zerflossen jedoch sofort an der Luft, da sie stark hygroskopisch sind. Eine nähere Untersuchung sowie die Analyse waren daher nicht ausführbar. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther leicht löslich. In Wasser erzeugt Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird rot gefärbt, ammoniakalische Silberlösung stark reduziert.

<sup>1)</sup> B. 42, 3912 [1909].



Gibt man zu einer Lösung der eben beschriebenen Substanz in Wasser etwa die gleiche Gewichtsmenge Natriumnitrit und dann portionenweise unter Kühlung verdünnte Salzsäure, so scheidet sich die Isonitroso-Verbindung in citronengelben Nadeln aus. Ausbeute fast quantitativ. Durch Umkristallisieren aus Wasser wurde sie gereinigt; sie zersetzt sich bei  $162.5^\circ$ .

0.2134 g Sbst.: 0.3974 g  $\text{CO}_2$ , 0.1088 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1450 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 735 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 50.88, H 5.66, N 13.21.  
 Gef. » 50.79, » 5.70, » 13.34.

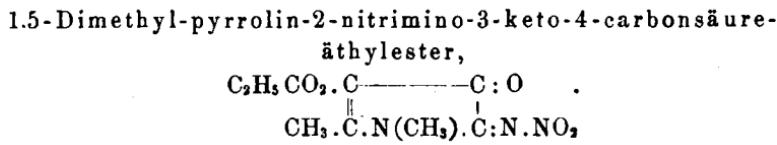
Die Substanz löst sich in Alkohol, Eisessig und Wasser mäßig. Von Soda oder Ammoniak wird sie aufgenommen und beim Ansäuern wieder abgeschieden. Beim Erwärmen mit wässriger oder alkoholischer Salzsäure wird sie zersetzt.

#### 1.5-Dimethyl-pyrrolin-2-isonitroso-3-keto-4-carbonsäure.

läßt man den vorher beschriebenen Ester mit der 10-fachen Menge 10-proz. Natronlauge stehen, so krystallisiert nach einiger Zeit das Natriumsalz der Carbonsäure in farblosen Nadeln aus. Zerlegt man das Salz mit verdünnter Salzsäure, so gelangt man zu der Carbonsäure, die aus Wasser in farblosen Nadeln vom Zers.-P.  $154-155^\circ$  sich abscheidet.

0.2282 g Sbst.: 0.3844 g  $\text{CO}_2$ , 0.0938 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2235 g Sbst.: 29.7 ccm N (16.5°, 765 mm).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 45.70, H 4.35, N 15.22.  
 Gef. » 45.94, » 4.60, » 15.40.



Trägt man in eine gesättigte Eisessiglösung des 1.5-Dimethyl-pyrrolin-2-isonitroso-3-keto-4-carbonsäureesters überschüssiges Natriumnitrit in kleinen Portionen ein, so scheidet sich schon während der Operation das Nitrimin als roter Krystallbrei ab. Es wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Daraus schießt es in orangefarbenen Nadeln an, die sich bei  $200^\circ$  zersetzen.

Im Vakuum bei  $100^\circ$  verliert die lufttrockne Substanz 1 Mol. Wasser.

0.4736 g Sbst.: 0.0346 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  6.97. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  7.30.

0.1832 g Sbst. (wasserfrei): 0.2180 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.1613 g Sbst.: 24.0 ccm N (18°, 767 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 44.80, H 4.56, N 17.43.  
Gef. • 44.63, » 4.38, » 17.17.

Das Nitrimin ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig löslich. Es reagiert auf Lackmus sauer und wird von Sodalösung oder Ammoniak mit roter Farbe aufgenommen.

Das Ammoniak-Additionsprodukt scheidet sich beim Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung als brauner Niederschlag aus. Es entsteht auch beim Verreiben des Nitrimins mit wäßrigem Ammoniak.

0.1495 g Sbst.: 0.2310 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O. — 0.1572 g Sbst.: 0.2392 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 H<sub>2</sub>O. — 0.1230 g Sbst.: 23.6 ccm N (21°, 747 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub>. Ber. C 41.85, H 5.46, N 21.71.  
Gef. • 42.14, 41.53, » 5.59, 5.66, » 21.66.

#### Acetonoxalsäure-nitramid, CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO.CO.NH.NO<sub>2</sub>.

Läßt man das eben beschriebene Nitrimin in Portionen von 1 g mit 15 ccm 5-proz. Natronlauge etwa 18 Stunden stehen und säuert dann die rot gefärbte Lösung mit verdünnter Salzsäure an, so fällt unter schwacher Gasentwicklung ein gelblich gefärbter krystallinischer Niederschlag aus, der mit Sodalösung ausgewaschen wird, um etwas unverändertes Nitrimin zu entfernen. Aus heißem Wasser einmal umkrystallisiert, bildet er farblose Nadeln, die sich bei 258° zersetzen.

0.1382 g Sbst.: 0.1757 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.1797 g Sbst.: 25.5 ccm N (19°, 767 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 34.48, H 3.44, N 16.10.  
Gef. » 34.67, » 3.38, » 16.49.

Das Nitramid ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther kaum löslich. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung; Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine rote Färbung. Bei längerem Kochen mit Wasser scheint die Verbindung verändert zu werden.

#### Acetonoxalsäure-nitramid und Phenylhydrazin.

Erwärmst man das Nitramid in 50-proz. Essigsäure mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein roter krystallischer Körper ab. Da er in allen organischen Lösungsmitteln kaum löslich war, wurde er mit warmem Alkohol mehrmals ausgewaschen; man erhält so ziegelrote, weiche Nadeln, die sich bei 244° zersetzen.

0.1516 g Sbst.: 0.3352 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g Sbst.: 0.3702 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.1113 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1128 g Sbst.: 20.7 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N_5$ . Ber. C 60.52, H 4.46, N 20.78.  
Gef. » 60.30, 60.03, » 4.66, 4.83, » 21.18, 21.04.

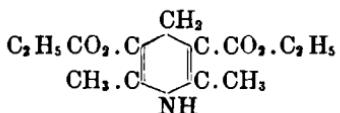
Beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge bildet die Substanz ein gelbes Salz, das an der Luft zerfließt. In konzentrierter Schwefelsäure gibt sie auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung.

**163. Erich Benary: Einwirkung von Äthylenbromid, Methylenjodid und Jod auf Amino-crotonsäureester.**

(Eingegangen am 3. April 1913.)

Da sich aus Amino-crotonsäureester und Chlor-acetylchlorid, wie in der voranstehenden Mitteilung beschrieben, ein Pyrrolderivat gewinnen lässt, erschien es möglich, in ähnlicher Weise den Aminoester mit Äthylenbromid unter Bildung eines Methyl-pyrrolinesters in Reaktion zu bringen. Erhitzt man jedoch die beiden Substanzen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin mit einander, so gelangt man zu einer Verbindung, die sich mit Dihydro-kollidin-dicarbonsäureester als identisch erwies. Äthylenbromid wirkt demnach in diesem Falle ebenso wie Acetaldehyd; bekanntlich reagiert dieser mit Amino-crotonester unter Bildung des Dihydroesters. Wahrscheinlich entsteht Acetaldehyd während der Operation aus Äthylenbromid, wie ja ein Übergang von Alkylenbromiden in Aldehyde resp. Ketone oft beobachtet worden ist.

In dem Zusammenhang erschien auch der Reaktionsverlauf zwischen Methylenjodid und Aminocrotonester von Interesse. Dabei wurde eine bei  $73^\circ$  schmelzende Base isoliert, die sich als Lutidin-dicarbonsäureester erwies. Seine Bildungsweise erklärt sich so, daß zunächst, wie aus Formaldehyd, Acetessigester und Ammoniak<sup>1)</sup>, Dihydro-lutidin-dicarbonsäureester:



entsteht, der unter den Versuchsbedingungen zu der Base oxydiert wird.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Amino-crotonsäureesters untersucht. Dabei resultierte eine jodhaltige Substanz von der Zusammensetzung eines Jod-amino-crotonsäureesters. Eine entsprechende Bromverbindung ist bereits

<sup>1)</sup> Schiff und Prosio, G. 25, II, 70 [1895].