

und auch bei längerem Liegen an der Luft in Phenylmethylpyrrol und Pikrinsäure zerlegt.

Trägt man in eine Lösung des neuen Pyrrolkörpers in absolutem Aether, oder besser in Benzol, Kalium ein und erwärmt, so scheidet sich die Kaliumverbindung in weissen Flocken ab. Durch Wasser oder Säuren wird dieselbe zersetzt und konnte das Phenylmethylpyrrol unverändert wiedergewonnen werden.

	Gefunden			Ber. für $C_{11}H_{11}N$
	I.	II.	III.	
C	83.66	84.32	—	84.08 pCt.
H	7.24	7.38	—	7.00 »
N	—	—	8.63	8.92 »

Mit dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Ammoniak auf das Acetonylaceton, den Acetonylacetessigester und den Acetophenonacetessigester bin ich beschäftigt.

#### 70. C. F. Göhring: Einwirkung von Aldehyd auf Paranitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 12. Februar.)

Beim Studium der Condensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton fanden Baeyer und Becker <sup>1)</sup>, dass die Nitrogruppe in der Parastellung ebenso wirkt wie in der Orthostellung bezüglich der Beständigkeit der durch die Anlagerung von Aldehyd (oder Aceton) an die aromatischen Aldehyde entstehenden Aldole.

In einer gleich darauf erschienenen Abhandlung <sup>2)</sup> theilen Baeyer und Drewsen mit, dass die Condensation des Orthonitrobenzaldehydes mit Aldehyd genau so verläuft, wie diejenige mit Aceton unter Bildung von Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäurealdehyd, der jedoch eine lockere Verbindung mit Acetaldehyd eingeht.

Auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer habe ich nun das nitrirte Bittermandelöl der Parareihe auf Aldehyd einwirken lassen und hierbei gefunden, dass auch diese Condensation gerade so vor sich geht, wie die des Paranitroaldehydes mit Aceton, wobei der ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1968.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2205.

bildete Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäurealdehyd sich gleichfalls mit einem Molekül Acetaldehyd verbindet.

Nach der von Baeyer und Drewsen<sup>1)</sup> angegebenen Methode löst man Paranitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd und lässt in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit eine 2procentige Natronlauge vorsichtig einfließen bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Alsdann bläst man auf einem flachen Uhrglas den überschüssigen Aldehyd weg und reinigt die erstarrte Masse zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser. Die Substanz wird so in Form farbloser Prismen erhalten, welche in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind, aus reinem Aether umkrystallisirt, bei ca. 115° unter Aufschäumen und Aldehydentwicklung sich zersetzen.

Bei der Analyse wurden stimmende Zahlen für die erwartete Verbindung des Phenylmilchsäurealdehydes mit 1 Molekül Acetaldehyd gefunden.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4 \cdot \begin{array}{l} \text{CH(OH)} \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{---CH}_2 \cdot \text{COH}$	+ $CH_3 \cdot \text{COH}$	
C	55.23	55.3 pCt.
H	5.43	5.6 »

Während nun bei der gleichen Verbindung der Orthoreihe das Molekül Acetaldehyd nur locker gebunden ist und der Geruch nach Aldehyd schon beim Erwärmen auf 40° auftritt, sitzt hier das Molekül viel fester und man muss die Verbindung mit Wasser kochen, bis die Aldehydentwicklung beginnt. Alsbald geht das Produkt in Lösung, es scheiden sich aber nach kurzer Zeit schwach gefärbte, centimeterlange Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in jeder Weise mit dem gleich zu beschreibenden Paranitrozimmtaldehyd identisch waren.

Trotz der auf verschiedene Weisen angestellten Versuche gelang es mir in der Parareihe ebenso wenig, wie Baeyer und Drewsen in der Orthoreihe den Phenylmilchsäurealdehyd zu isoliren.

#### Paranitrozimmtaldehyd.

Kocht man das Rohprodukt der Condensation ca. 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Verjagen des Anhydrides und man erhält bei der Behandlung mit Thierkohle aus heissem Wasser die oben schon erwähnten, langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 135°, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2205.

Die Analyse stimmte auf die Formel:

	Berechnet	
für $C_6H_4$	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{COH} \end{array}$
	C 66.01	60.8 pCt.
	H 3.95	3.8 »

Die Substanz zeigt alle charakteristischen Reaktionen eines Aldehydes, röthet fuchsinschwefelige Säure, reducirt Silberlösung unter Bildung von Paranitrozimmtsäure und giebt mit Bisulfit eine schön krystallinische Verbindung.

#### Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäure.

Um diese Verbindung zu erhalten, wurde zunächst das Condensationsprodukt mit alkalischer Permanganatlösung in der Kälte behandelt, hierbei aber glatt Paranitrobenzoësäure (Schmp. 240°) erhalten.

Frisch gefälltes Silberoxyd dagegen wirkte — wie bei der Ortho-Verbindung — nach längeren Erwärmen auf die verdünnte alkoholische Lösung des Condensationsproduktes ein unter Abscheidung von Silber. Nach dem Ansäuern und Filtriren extrahirt man mit Aether und erhält nach dem Verdunsten desselben die Säure neben einem rothen amorphen, nicht näher untersuchten Körper.

Nach der Behandlung der ätherischen Lösung mit Thierkohle scheidet sich dann die Säure in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 732° ab. Auch alle sonstigen Eigenschaften stimmen völlig mit denjenigen der von Basler<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellten Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäure überein.

Als weiterer Beweis, dass diese Säure in der That die gesuchte ist, sei noch angeführt, dass sie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid glatt Paranitrozimmtsäure vom Schmelzpunkt 285° liefert.

#### 71. Heinrich Brunner und William Robert: Ueber Phenolfarbstoffe.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung von Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin durch Einwirkung von Amylnitrit auf die Mononatriumsalze der betreffenden Phenole und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure bemerkten wir, dass sich aus den Waschwassern nach einiger Zeit dunkle Krusten absetzten, die wir anfangs für Azoresorcin und den demselben entsprechenden Orcinfarbstoff hielten; eine eingehendere Untersuchung

<sup>1)</sup> Basler, diese Berichte XVII, 3006.