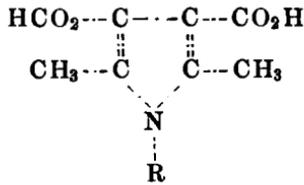
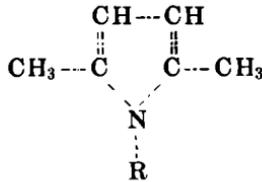


liefert, aus denen durch Verseifung Pyrroldicarbonsäuren



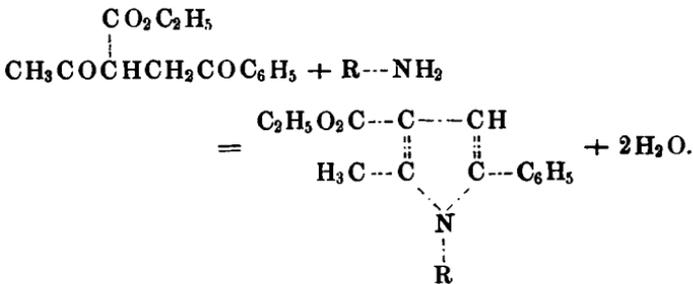
und aus diesen durch Kohlensäureabspaltung die betreffenden Pyrrole



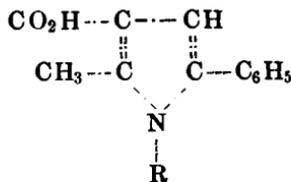
entstehen.

Der von dem Einen von uns dargestellte Acetphenonacetessigester ¹⁾ geht bei Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminbasen ebenfalls leicht in Pyrrolerivate über.

Der Process vollzieht sich nach folgender Gleichung:

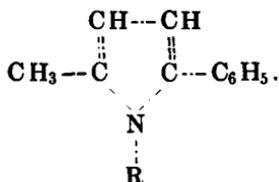


Aus den Säureestern erhielten wir durch Verseifen die freien Pyrrolmonocarbonsäuren

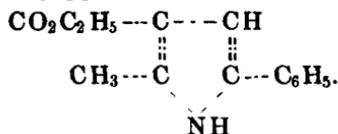


¹⁾ Diese Berichte XVI, 2865.

und aus diesen durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wobei Kohlensäure abgespalten wird, die entsprechenden Pyrrole:



Methylphenylpyrrolcarbonsäureäthylester,

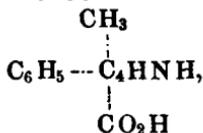


Uebergiesst man Acetophenonacetessigester mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak, so scheidet sich nach etwa 24stündigem Stehen die neue Verbindung krystallinisch ab und wird von der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche eine kleine Menge des durch theilweise Verseifung des Esters entstandenen Ammoniumsalzes der Methylphenylpyrrolcarbonsäure enthält, durch Filtration getrennt.

Der Ester scheidet sich, in Benzol gelöst, unter Zusatz von Ligroin in kleinen, weissen Nadeln ab. Aus Alkohol krystallisirt er in hübschen, farblosen Täfelchen, welche bei 120° schmelzen.

| | | |
|---|----------|---|
| | Gefunden | Berechnet für C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ |
| N | 5.88 | 6.11 pCt. |

Methylphenylpyrrolcarbonsäure,



entsteht durch Verseifen des Esters mit überschüssigem, alkoholischem Kali, wobei sich das Kaliumsalz der Säure krystallinisch abscheidet. Dasselbe wird in Wasser gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt die freie Säure in weissen Flocken ab.

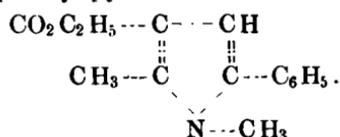
Zur Reindarstellung löst man die Säure in Natriumcarbonat unter gelindem Erwärmen und filtrirt von zurückgebliebenem Harze ab. Durch Umkrystallisiren der durch abermaliges Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säure aus Eisessig wird sie völlig rein in centimeterlangen, flachen, gelblichen Nadeln erhalten, welche, bei 175° partiell sich zersetzend, bei 190° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol.

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ NO ₂ |
|---|----------|---|
| C | 71.87 | 71.64 pCt. |
| H | 5.81 | 5.47 » |
| N | 7.01 | 6.96 » |

Es gelingt nicht, durch Erhitzen das entsprechende, von dem Einen von uns (loc. cit.) aus Acetophenonaceton und Ammoniak dargestellte Methylphenylpyrrol zu erhalten; unter starker Verkohlungs sublimirt ein geringer Theil der Säure in kleinen Blättchen. Sie verhält sich demnach vollkommen anders, wie die noch zu beschreibenden trisubstituirten Carbopyrrolsäuren.

Das Verhalten der Methylphenylpyrrolcarbonsäure steht übrigens in Einklang mit der Eigenschaft des Methylphenylpyrrols unter theilweiser Zersetzung zu sublimiren, ebenfalls zum Unterschied von den trisubstituirten Pyrrolen Knorr's (loc. cit.).

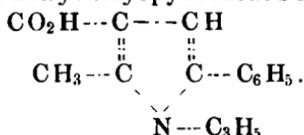
Dimethylphenylpyrrolcarbonsäureäthylester,



Eine concentrirte, wässrige Methylaminlösung wirkt beim Zusammenbringen mit Acetophenonacetessigester unter beträchtlicher Erwärmung auf denselben ein. Nach einigen Stunden scheidet sich eine öldurchtränkte, krystallinische Masse ab. Zur Entfernung des beigemengten Oels wird die rohe Verbindung mit wenig Aether gewaschen, wobei der neue Pyrrolcarbonsäureester in schwach gefärbten, kleinen Krystallen zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether werden hübsche, völlig farblose Blättchen erhalten, welche bei 90° erweichen und bei 112° schmelzen. Die neue Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ |
|---|----------|---|
| C | 73.65 | 74.07 pCt. |
| H | 7.14 | 7.00 » |
| N | 5.72 | 5.76 » |

Methylphenylallylpyrrolcarbonsäure,



Allylamin wird in geringem Ueberschuss mit der berechneten Menge Acetophenonacetessigester und wenig absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr eine Stunde auf 130° erhitzt. Nach dem Verjagen

des überschüssigen Allylamins und Alkohols erhielten wir den Methylphenylallylpyrrolcarbonsäureester als dickflüssiges Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Der Ester wurde daher in der schon angegebenen Weise verseift.

Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes scheidet sich die Säure in körnig-krystallinischen Massen ab und krystallisirt aus ihrer Lösung in Benzol in prächtig glänzenden, kurzen, an beiden Enden zugespitzten Prismen, die sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig lösen und bei 158° schmelzen.

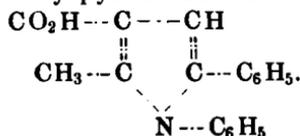
| | Gefunden | Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ |
|---|----------|---|
| N | 5.86 | 5.81 pCt. |



destillirt beim Erhitzen der entsprechenden Carbonsäure als farbloses, schön blau fluorescirendes Oel vom Siedepunkt 277—278° über und erstarrt nach kurzer Zeit zu grossen Blättern, die bei 52° schmelzen. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig in jedem Verhältniss löslich und kann daraus nur äusserst schwierig krystallisirt erhalten werden.

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₄ H ₁₅ N |
|---|----------|---|
| C | 85.00 | 85.28 pCt. |
| H | 7.55 | 7.61 » |
| N | 7.21 | 7.11 » |

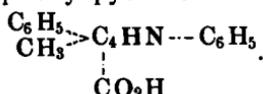
Methyldiphenylpyrrolcarbonsäureäthylester,



1.5 Theile Anilin werden, in Eisessig gelöst, mit 1 Theil Acetophenonacetessigester kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich der neue Ester in Krystallen ab. Aus Benzol-Ligroin krystallisirt er in kleinen, bei 100° schmelzenden Prismen, die sich in Eisessig und verdünntem Alkohol ziemlich schwer lösen.

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ NO ₂ |
|---|----------|---|
| N | 4.59 | 4.59 pCt. |

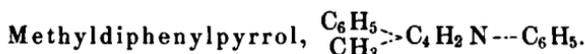
Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure,



Diese Säure erhielten wir durch Verseifung ihres Esters und Zerlegung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in Form weisser, krystallinischer Flocken.

Leicht löslich in Eisessig und Benzol, scheidet sich die Verbindung aus ihren Lösungen in kleinen, bei 226° schmelzenden Nadeln ab.

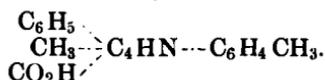
| | Gefunden | Berechnet für C ₁₈ H ₁₅ NO ₂ |
|---|----------|---|
| C | 77.64 | 77.98 pCt. |
| H | 5.67 | 5.41 » |
| N | 5.05 | 5.05 » |



Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure über 226° erhitzt, entwickelt lebhaft Kohlendioxyd unter Bildung des Pyrrols. Durch Destillation im Wasserdampfstrom, in welchem die Verbindung ziemlich schwer flüchtig ist, wurde dieselbe rein, in baumartig verästelten Krystallen erhalten, die sich sehr leicht in Benzol und Ligroin lösen und daraus in grossen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 84° krystallisiren.

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₇ H ₁₅ N |
|---|----------|---|
| N | 6.26 | 6.01 pCt. |

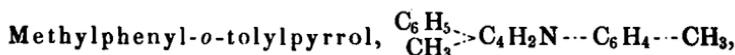
Methylphenyl-*o*-tolylpyrrolcarbonsäure,



Werden gleiche Moleküle Acetophenonacetessigester und *o*-Toluidin in Eisessiglösung zum Kochen erhitzt und einige Stunden stehen gelassen, so scheidet sich beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser ein dickes Oel ab, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Da der Methylphenyl-*o*-tolylcarbopyrrolester im festen Zustande nicht zu existiren scheint, so wurde derselbe verseift und die Säure auf die schon mehrfach erwähnte Art abgeschieden. Sie ist ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen und schmilzt bei 199°.

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ |
|---|----------|---|
| C | 77.95 | 78.35 pCt. |
| H | 5.95 | 5.84 » |
| N | 4.97 | 4.81 » |

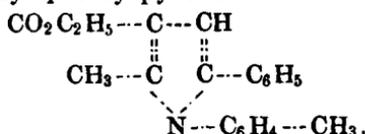


entsteht, wenn die entsprechende Carbopyrrolsäure der trockenen Destillation unterworfen wird. Es destillirt bei 325—328° als schwach gelb gefärbtes, fluorescirendes Oel über, das nach längerem Stehen

blättrig erstarrt. Die Substanz schmilzt bei 44°, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin sehr leicht löslich und kann daraus nur schwierig in Krystallen erhalten werden.

| | | |
|---|----------|---|
| | Gefunden | Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ N |
| N | 5.62 | 5.67 pCt. |

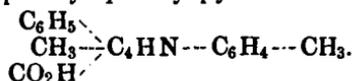
Methylphenyl-*p*-tolylpyrrolcarbonsäureäthylester,



Berechnete Mengen Acetophenonacetessigester und *p*-Toluidin werden in Eisessig gelöst und kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach etwa eintägigem Stehen scheidet sich der Pyrrolester in grossen, blättrigen Krystallen aus. Er krystallisirt in zugespitzten Säulen (aus Benzol-Ligroin) oder in Blättern (aus Eisessig) und schmilzt bei 115°.

| | | |
|---|----------|---|
| | Gefunden | Berechnet für C ₂₁ H ₂₁ NO ₂ |
| N | 4.56 | 4.39 pCt. |

Methylphenyl-*p*-tolylpyrrolcarbonsäure,



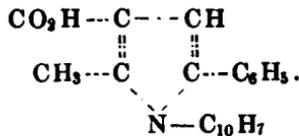
Diese Säure, aus ihrem Ester durch Verseifung erhalten, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in der Benzoësäure ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 227°.

| | | |
|---|----------|---|
| | Gefunden | Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ |
| C | 78.52 | 78.35 pCt. |
| H | 5.89 | 5.84 » |
| N | 4.86 | 4.81 » |

Methylphenyl-*p*-tolylpyrrol, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C}_4\text{H}_2\text{N---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3, \end{array}$

erhielten wir durch Erhitzen der betreffenden Pyrrolcarbonsäure als zähes Oel, dessen Siedepunkt über 350° liegt. Es erstarrt nach kurzer Zeit und schießt aus verdünntem Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln an. In Ligroin und Benzol ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in hübschen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 91° liegt.

| | | |
|---|----------|---|
| | Gefunden | Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ N |
| N | 5.68 | 5.67 pCt. |

Methylphenyl- α -naphthylpyrrolcarbonsäure,

Zur Darstellung dieser Verbindung werden berechnete Mengen von Acetophenonacetessigester und α -Naphthylamin im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt. Das ölige Reactionsproduct, welches hauptsächlich aus Methylphenyl- α -naphthylcarbonsäureester besteht, wird, da es nicht zum Krystallisiren zu bringen war, direct mit alkoholischem Kali verseift, in Wasser gegossen und von unverändertem Naphthylamin durch Filtration getrennt. Aus der Kaliumsalzlösung wird die Säure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden.

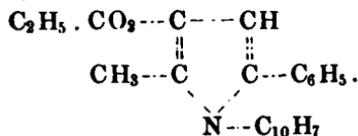
Die Substanz ist in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 244° .

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ |
|---|----------|--|
| C | 80.30 | 80.73 pCt. |
| H | 5.54 | 5.20 „ |
| N | 4.33 | 4.28 „ |

Methylphenyl- α -naphthylpyrrol,

entsteht beim Erhitzen der Methylphenyl- α -naphthylcarbopyrrolsäure als dickflüssiges Oel, das über 360° siedet und in Benzol, Ligroin, Alkohol sehr leicht löslich ist. Es krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 74° .

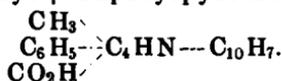
| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$ |
|---|----------|---|
| N | 4.91 | 4.95 pCt. |

Methylphenyl- β -naphthylpyrrolcarbonsäureäthylester,

5 g β -Naphthylamin werden in überschüssigem Eisessig gelöst, zu dieser Lösung 10 g Acetophenonacetessigester zugegeben und einige Minuten zum Kochen erwärmt. Nach zweistündigem Stehen scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, die nach dem Auswaschen mit verdünnter Essigsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie mässig löslich sind, gereinigt werden. Wir erhielten so den Ester in hübschen, glitzernden Blättchen, die sich fettig anfühlen und bei 115° schmelzen.

| | Gefunden | Ber. für $C_{24}H_{21}NO_2$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 80.91 | 81.12 pCt. |
| H | 6.06 | 5.91 > |
| N | 3.91 | 3.94 > |

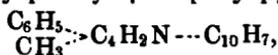
Methylphenyl- β -naphthylpyrrolcarbonsäure,



Diese Säure wird wie die übrigen bereits erwähnten Pyrrolcarbonsäuren durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali erhalten. Die Verseifung vollzieht sich nur langsam, wobei sich das Kaliumsalz als voluminöse, aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Masse ausscheidet, die auch in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 249°.

| | Gefunden | Ber. für $C_{23}H_{17}NO_2$ |
|---|----------|-----------------------------|
| N | 4.18 | 4.28 pCt. |

Methylphenyl- β -naphthylpyrrol,



bildet sich beim Erhitzen der eben erwähnten Säure über ihren Schmelzpunkt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. In Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich, scheidet es sich daraus in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 52° liegt.

| | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{17}N$ |
|---|----------|--------------------------|
| N | 4.89 | 4.95 pCt. |

515. L. Gattermann und A. Kaiser: Ueber *p*-Chlor-*m*-nitrotoluol und dessen Reductionsproduct.

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Nitroderivate des *p*-Chlortoluols finden sich genauere Angaben von Wroblewsky (Ann. Chem. Pharm. 168, 203), sowie von Engelbrecht (diese Berichte VII, 797) vor.

Ersterer erhielt bei der Nitrirung von *p*-Chlortoluol, welches aus Toluol dargestellt war, zwei isomere Mononitroderivate, von denen das α -Derivat einen Siedepunkt von 243° und ein specifisches Gewicht von 1.307 besitzt, während das β -Derivat bei 253° siedet und ein specifisches Gewicht von 1.3259 hat. Beide waren bei -18° noch