

461. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Reduction von C-Acetylpyrrol in alkalischer Lösung.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

Um die Ketonnatur des C-Acetylpyrrols oder Pyrrolmethylketons nachzuweisen, hat Ciamician und der Eine¹⁾ von uns die Einwirkung von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Benzaldehyd auf diesen Körper untersucht. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass man demselben die Formel $(C_4H_5NH).CO.CH_3$ mit voller Wahrscheinlichkeit zuzuertheilen hat; es schien uns trotzdem von Interesse auch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf dieses Keton näher zu studiren, um den Körper weiter als Keton zu charakterisiren.

Das zu diesen Versuchen benutzte Pyrrolmethylketon wurde nicht nur durch Erhitzen von Pyrrol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler während 6 Stunden gewonnen, wir haben uns vielmehr noch einer anderen Methode bedient, welche zwar nicht gerade bessere Ausbeuten liefert, immerhin aber etwas schneller zum Ziele führt. Fügt man zu einem Gemisch von Pyrrol und Essigsäureanhydrid Chlorzink in kleinen Portionen, so geräth das Gemisch in lebhaftes Sieden; nach Verlauf der freiwilligen Reaction kocht man noch einige Zeit am Rückflusskühler und behandelt die zurückbleibende schwarze Masse analog der von Ciamician und dem Einen²⁾ von uns angegebenen Methode. Das so erhaltene Pyrrolmethylketon wurde in Portionen von 5 g mit 250 g Wasser übergossen und Natriumamalgam hinzugefügt; nach Verlauf von 24 Stunden ist das Keton vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit klar und durchsichtig. Dieselbe wird mehrmals mit Aether extrahirt, welcher derselben ein schwach gelblich gefärbtes, süßlich riechendes Oel entzieht, welches erst nach längerer Zeit Neigung zum Krystallisiren zeigt, während ein nicht unbedeutender Theil ölig zurückbleibt.

Die Trennung dieses öligen Theiles von den Krystallen gelingt am besten mittels Aether, worin die Krystalle weit schwieriger löslich sind, durch wiederholtes Waschen mit Aether gelingt es, sie ganz vom Oel zu befreien und aus warmem Aether umzukrystallisiren. Auf diese Weise erhält man wohl ausgebildete, glasglänzende Krystallaggregate, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer, in Alkohol, Benzol und Petroleumäther leicht löslich sind. Die Krystalle verlieren im Exsiccator ihr glänzendes Ansehen und werden

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2945.

²⁾ Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVI, 2348.

matt, indem sie Krystallwasser verlieren. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Krystalle liegt bei 98° , derjenige der wasserfreien bei 120° . Die Krystallwasserbestimmungen ergaben folgende Resultate:

0.6825 g Substanz verloren 0.0970 g Wasser, was einem Gehalt an H_2O von 14.21 pCt. entspricht.

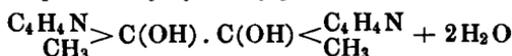
0.7590 g Substanz verloren 0.1060 g Wasser, also gleich 13.96 pCt.

0.1220 g Substanz verloren 0.0170 g Wasser, d. h. 13.94 pCt.

Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	65.68	65.26	65.45 pCt.
H	7.76	7.38	7.27 „

Die berechneten Werthe entsprechen der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, welche den Körper als Pyrrylmethylpinakon,



auffassen lässt.

Hr. Dr. A. Fock, welcher die Güte hatte, diesen Körper einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen, und welchem wir an dieser Stelle unsern besten Dank sagen, theilt uns Folgendes darüber mit:

monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.5029 : 1 : 0.3984$$

$$\beta = 64^{\circ} 44'.$$

Beobachtete Formen: $b = \infty \text{P}(010)$, $c = 0 \text{P}(001)$, $m = \infty \text{P}(110)$, $p = + \text{P}(\bar{1}11)$.

Kleine, glänzende Krystalle von prismatischem Habitus, deren Flächen zwar verhältnissmässig gut spiegeln aber insofern unvollkommen ausgebildet sind, als die parallelen Flächenpaare der Prismenzone häufig $2-3^{\circ}$ gegen einander geneigt erscheinen.

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = 010 : 110 =$	$65^{\circ} 32'$	—
$c : m = 001 : 110 =$	$67^{\circ} 8'$	—
$c : p = 001 : \bar{1}11 =$	$50^{\circ} 28'$	—
$b : p = 010 : \bar{1}11 =$	$69^{\circ} 31'$	$69^{\circ} 43'$
$m : p = 110 : \bar{1}11 =$	$100^{\circ} 14'$	$100^{\circ} 9'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Das oben erwähnte Oel, welches stets in ziemlich grosser Menge bei der Reduction neben dem Pyrrylmethylpinakon entsteht, halten wir für den Pyrrylmethylalkohol $\text{C}_4\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Derselbe

bildet ein dickflüssiges, nicht erstarrendes, gelbes Liquidum, welches bei 290—300° unter theilweiser Zersetzung siedet; an der Luft färbt es sich schnell braun, so dass es uns nicht gelang, durch die Analyse die Zusammensetzung dieses Körpers zu bestätigen.

Wir sind augenblicklich mit der Reduction des C-Acetylpyrrols in saurer Lösung beschäftigt und wollen nur noch erwähnen, dass auch der durch Einwirkung von Phtalsäure auf das Pyrrol entstehende, und als Pyrrolylbenzoësäure resp. Pyrrolenphtalid bezeichnete Körper sich reduciren lässt; das entstandene Reductionsproduct krystallisirt in langen Nadeln, die bei 110° schmelzen.

Die Untersuchung dieses Körpers bleibt vorbehalten.

462. C. Ris: Ueber das Phenazin.

(Eingegangen am 7. August.)

Werden Brenzcatechin und *o*-Toluyldiamin anhaltend auf 200 bis 220° erhitzt, so entsteht eine schwache Base, welche in mancher Beziehung an das von Ad. Claus¹⁾ beschriebene Azophenylen erinnert und Methylphenazin²⁾ genannt wurde.

Auf Wunsch des Herrn Prof. V. Merz habe ich nun das Phenazin selbst (also eventuell Azophenylen) aus Brenzcatechin und *o*-Phenylendiamin darzustellen versucht.

Die Bereitung auch grösserer Mengen des *o*-Diamins macht gegenwärtig, da das *o*-Nitrانilin ein leicht zugänglicher Körper³⁾ geworden ist, nur noch geringe Umstände.

Ich erhielt durch Reduction der oberflächlich gereinigten *o*-Nitrobase (Rückstand des Aetherextracts; siehe l. c.) mit Zinnsalz und Salzsäure u. s. w. gut 70 pCt. der theoretischen Menge völlig constant bei 250—251° siedendes *o*-Phenylendiamin.

Zuerst habe ich je 2 g Orthobase und Brenzcatechin während 30 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete, wie bei den Versuchen mit Brenzcatechin und *o*-Toluyldiamin eine aus derben Blättern zusammengesetzte Masse mit oberflächlich grünem Schimmer; dieselbe war feucht und ausserdem die Rohrwandung mit Wasser-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 1.

²⁾ Diese Berichte XIX, 725.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1749.