

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_7Br \cdot CO$
C	59.97	60.23 pCt.
H	3.20	2.70 „
Br	30.61	30.88 „

Bei der trockenen Destillation mit dem vielfachen Gewicht Zinkstaub lieferte unser Präparat eine gute Ausbeute an Fluoren, das beim Sublimiren in den charakteristischen schwachbläulich fluorescirenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt $111^{\circ} C.$ (uncorr.) erhalten wurde.

Die Dibromdiphensäure bildet bei der Destillation mit Kalkhydrat in ganz analoger Weise und auch in annähernd gleicher Ausbeute

Dibromdiphenylenketon, $C_{12}H_6Br_2 \cdot CO$. Dasselbe ist in seinen Löslichkeitsbeziehungen dem oben beschriebenen Monobromketon vollkommen entsprechend. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in dünnen, hellgelben Blättchen und sublimirt sehr leicht und unzersetzt zu zolllangen, dünnen, weingelben Nadeln, welche ebenso, wie die zuerst erwähnten Krystalle constant bei $133^{\circ} C.$ (uncorr.) schmelzen. — Namentlich beim Erwärmen entwickelt es — ebenso wie die Monobromverbindung — einen angenehmen Geruch nach unreifen Orangen.

Elementaranalyse muss noch vorbehalten bleiben. Eine Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6Br_2O$
Br	47.26	47.34 pCt.

Freiburg i. Br., im December 1886.

660. C. Paal und C. W. T. Schneider: Synthese von Pyrrol-derivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 16. December.)

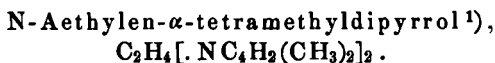
Vor Kurzem berichteten wir¹⁾ über die Einwirkung von *o*-Amidophenol und *m*-Amidobenzoësäure auf das Acetonylacetone, die sich mit letzterem unter Wasserabspaltung zu Pyrrol-derivaten vereinigen.

In der Folge haben wir noch andere Verbindungen, die einen Amidrest im Molekül enthalten, sowohl auf das eben erwähnte Doppelketone, wie auch auf den Acetophenonacetessigester einwirken lassen.

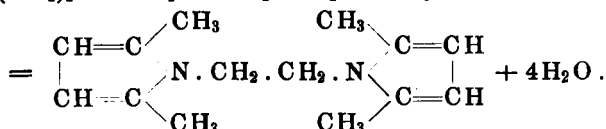
¹⁾ Diese Berichte XIX, 558.

Während Aethylendiamin, Trimethylendiamin, *m*-Phenylendiamin, Benzidin, Amidoessigsäure, *m*-Amidobenzoësäure, *o*-Amidophenol und Amidoazobenzol mit Acetylaceton und Acetophenonacetessigester Pyrrolderivate bilden, waren Harnstoff, Oxamid, Benzamid, *o*-Nitranilin und Sulfanilsäure gänzlich wirkungslos. Der Pyrrolbildung sind demnach nur Amidverbindungen von stark basischem Charakter fähig.

I. Pyrrolderivate aus Acetylaceton.

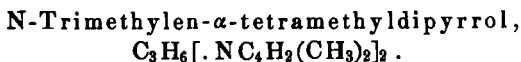


Setzt man zu einem Gemisch von gleichen Theilen Acetylaceton und absolutem Alkohol die berechnete Menge Aethylendiamin, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt bald vollständig zu einer weissen Krystallmasse. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist der Körper analysenrein. Die Bildung desselben geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Substanz krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 125—126°, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und sich im Wasserdampfstrom verflüchtigen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Mineralsäuren lösen dieselbe langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Rothfärbung. Der Körper zeigt die Fichtenspahnreaction mit carminrother, die Laubenheimer'sche Reaction mit purpurrother Farbe. Mit Platinchlorid giebt derselbe ein gelbes Doppelsalz.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2$
C	77.62	77.77 pCt.
H	9.16	9.26 „



Entsteht beim Erhitzen berechneter Mengen Trimethylendiamin und Acetylaceton in concentrirter, alkoholischer Lösung im Ein-

¹⁾ Für die im Folgenden zu beschreibenden neuen Pyrrolderivate wird die von M. Dennstedt (diese Berichte XIX, 2187) vorgeschlagene Bezeichnungsweise angewendet.

schmelzrohr auf 120°. Beim Eingiessen des Reactionsproducts in heisse, verdünnte Essigsäure scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Wir erhielten so das Pyrrolderivat als krystallinischen, schwach gelbgefärbten, bei 76—77° schmelzenden Körper, der sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löst. Auch concentrirte Mineralsäuren und Eisessig lösen denselben unter Rothfärbung und bald eintretender Zersetzung. Platinchlorid fällt aus salzsaurer Lösung das Pyrrol in Form eines gelbgefärbten Doppelsalzes. Die Substanz zeigt die Laubenheimer- und Fichtenspahnreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{22}N_2$
N	12.17	12.28 pCt.

N-*p*-Diphenylen- α -tetramethyldipyrrol,
 $(C_6H_4)_2 [N C_4H_2(CH_3)_2]_2$

bildet sich bei zwölfstündigem Stehen einer alkoholischen Lösung berechneter Mengen Benzidin und Acetylaceton. Nach dem Verdunsten des Alkohols bei niederer Temperatur nimmt man den Rückstand in mit Alkohol versetztem Chloroform auf und concentrirt die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation.

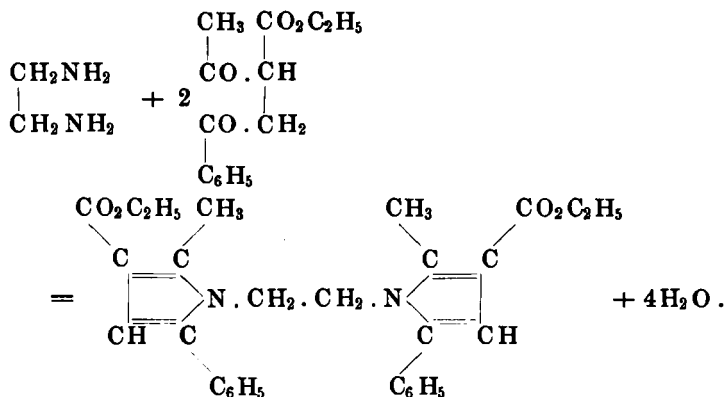
Die Verbindung wird so in farblosen Tafeln erhalten, die sich mässig leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Chloroform lösen. Sie ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich in Lösungen, namentlich beim Erwärmen, ziemlich rasch. Das Pyrrolderivat bräunt sich bei 130°, bei noch höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein. Es giebt die Fichtenspahn- und Laubenheimer'sche Reaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{24}N_2$
C	84.81	84.71 pCt.
H	7.00	7.05 »

II. Pyrrolderivate aus Acetophenonacetessigester.

N-Aethylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbonsäure-
 ester, $C_2H_4 [N C_4H(CH_3)_2(C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2]_2$.

Mischt man Aethylendiamin mit Acetophenonacetessigester, so findet eine heftige Reaction statt und die Masse verharzt zum grossen Theil. Es wurde daher unter Eiskühlung der Ester mit Aethylendiamin überschichtet, so dass die Flüssigkeiten sich nur allmählich mischen konnten. Nach längerem Stehen erstarrt die Masse krystallinisch. Das Reactionsproduct wurde hierauf aus Essigsäure umkrystallisirt.



Der Ester krystallisiert in prachtvoll schillernden Blättchen vom Schmelzpunkt 197°. Er destilliert bei höherem Erhitzen als hellgelbes, krystallinisch erstarrendes Oel. Die Substanz ist etwas lichtempfindlich. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, dagegen nicht in Wasser und Ligroin. Auch in Salzsäure löst sie sich nicht, wohl aber in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, aus welcher letzterem Lösungsmittel sie durch Wasser unverändert ausgefällt wird.

Wohl in Folge ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure zeigt die Substanz die Fichtenspahnreaction nicht; die Laubenheimer'sche Reaction tritt ein.

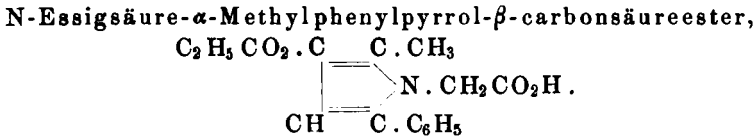
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2$
C	74.34	74.34 pCt.
H	6.54	6.61 »

N-Aethylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbonsäure,
 $\text{C}_2\text{H}_4[\cdot\text{NC}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO}_2\text{H})_2]_2$.

Der vorstehend beschriebene Ester wird mit überschüssigem, alkoholischem Kali eine Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das in Alkohol mässig lösliche Kalisalz in langen Nadeln ab. Durch Zersetzung des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure erhielten wir die neue Säure in weissen Flocken, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Verbindung schmilzt bei 181°, höher erhitzt tritt Kohlensäureabspaltung ein, indem die Säure in das freie Pyrrol $\text{C}_2\text{H}_4[\cdot\text{NC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ übergeht, das nicht untersucht wurde.

In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Pyrrolsäure unlöslich, in Alkohol, Eisessig und concentrirter Salzsäure schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$
N	6.49	6.54 pCt.



Acetophenonacetessigester und Amidoessigsäure, in wenig Eisessig gelöst, geben nach zweitägigem Stehen den entsprechenden Pyrrolcarbonsäureester.

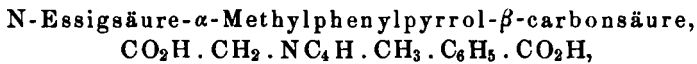
Derselbe scheidet sich beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser in Flocken ab, die zur Reinigung in Ammoniak gelöst werden. Die Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether von Harz befreit und dann aus dem Ammonsalz die Estersäure durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure ist die Verbindung rein. Sie stellt feine, weisse, bei 131° schmelzende Nadeln dar, die sich wenig in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ätzendem und kohlenurem Alkali lösen. In Mineralsäuren löst sich die Säure erst beim Erwärmen unter Rothfärbung.

Sie giebt die Fichtenspahn- und Laubenheimer'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}O_4N$
C	66.78	66.89 pCt.
H	6.15	5.92 »

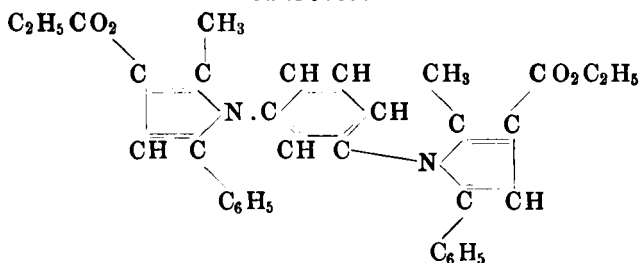
Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung des Ammonsalzes der Säure einen weissen, käsigen Niederschlag des Silbersalzes. Die Kupferverbindung ist hellgrün, Blei- und Quecksilberlösungen geben dickflockige, weisse Niederschläge, die Salze der Erdalkalien verursachen nur schwache Trübungen, Mangan- und Zinksalze geben weisse, Cobaltchlorid blaue und Eisenchlorid gelbe Fällungen.



entsteht aus ihrem Ester durch halbstündiges Kochen mit alkoholischem Kali. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Säure krystallisirt man aus Alkohol um. Weisse, kleine Nadeln, wenig löslich in Wasser, Chloroform, Ligroin und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 152° unter Kohlensäureabspaltung. Sie zeigt die Fichtenspahnreaction erst nach längerem Erhitzen mit Salzsäure, die Laubenheimer'sche Reaction tritt sogleich ein.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}N_4O$
N	5.70	5.40 pCt.

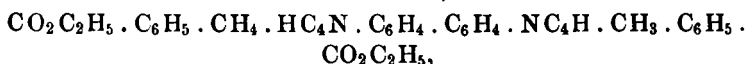
N-m-Phenylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbon-
säureester.



m-Phenylendiamin und Acetophenonacetessigester in berechneten Mengen in Eisessig gelöst, vereinigen sich bei längerem Stehen unter Wasserabspaltung zu dem entsprechenden Pyrrolcarbonsäureester, welcher sich aus der Eisessiglösung in feinen, bei 185° schmelzenden, weissen Nadeln absetzt. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen. Auch von concentrirter Salzsäure wird er nicht aufgenommen, wohl aber von Schwefelsäure. Der Körper zeigt nur die Laubenheimer'sche Reaction, nicht aber die Fichtenspahnreaction.

Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{32}O_4N_2$
N 5.41	5.26 pCt.

N-p-Diphenylen- α -dimethyldiphenyldipyrrol- β -dicarbon-
säureester,



entsteht aus Benzidin und Acetophenonacetessigester unter denselben Versuchsbedingungen, wie die vorstehend beschriebene Pyrrolverbindung. Der Ester krystallisirt in haarförmigen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°, die sich leicht in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Eisessig lösen. Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte unzersetzt, von concentrirter Salzsäure wird sie nicht angegriffen und zeigt daher auch keine Fichtenspahnreaction.

Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{36}O_4N_2$
N 4.76	4.60 pCt.

Durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali erhält man das Kalisalz als krystallinische Masse, die leicht verharzt. Es gelang nicht, aus dem Salze die freie Dicarbonsäure in reinem, krystallisirtem Zustande zu isoliren.

N-*m*-Benzoësäure- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäure-
ester, m . $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot NC_4H \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$.

Diese Verbindung krystallisirt aus der Lösung eines Gemisches berechneter Mengen *m*-Amidobenzoësäure und Acetophenonacetessig-
ester in Eisessig nach mehrtägigem Stehen. Zur weiteren Reinigung
dieses Körpers wurde nach der für die Pyrrolverbindung aus Amido-
essigsäure angegebenen Art verfahren. Der neue Ester krystallisirt
aus verdünnter Essigsäure in gelben, feinen Nadeln vom Schmelz-
punkt 160^0 , die sich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn
lösen und sowohl die Laubenheimer'sche als auch die Fichtenspahn-
reaction geben.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{19}O_4N$
C	71.98	72.20 pCt.
H	5.46	5.44 »

Das Ammoniakalz der Estersäure ist in Wasser mässig löslich
und krystallisirt daraus in schillernden Blättchen.

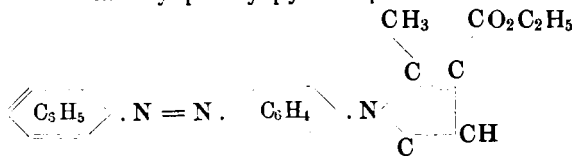
Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt auf Zusatz eines Baryum-
Strontium-, Calcium- oder Magnesiumsalzes eine weisse, körnige Fällung,
Quecksilber- und Bleisalze erzeugen dichte, weisse Niederschläge,
Kupfersalze eine grüne, Cobaltsalz eine violettrothe Fällung. Jene
von Zink- und Mangansalzen sind gelatinös und weiss gefärbt.

N-*m*-Benzoësäure- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäure,
 m . $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot NC_4H \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$.

Kocht man die Estersäure eine halbe Stunde lang mit alkoho-
lischem Kali, so geht sie in das Kalisalz der betreffenden Dicarbon-
säure über. Aus der wässerigen Lösung des Salzes fällt die Säure auf
Zusatz von Mineralsäuren in weissen Flocken, die man am besten aus
verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so farblose, zu
Drusen gruppirte, bei 210^0 schmelzende Nadeln, die sich bei stärkerem
Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung zersetzen. Die Säure ist,
Wasser ausgenommen, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungs-
mitteln. Sie giebt die Laubenheimer'sche Reaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{15}NO_4$
N	4.36	4.36 pCt.

N-Azobenzol- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäureester.



C_6H_5

Amidoazobenzol und Acetophenonacetessigester geben, in wenig
Eisessig gelöst, nach zweitägigem Stehen im Vacuum über Kalk die

Pyrrrolverbindung in prächtigen, wohlausgebildeten Krystallen von tiefrother Farbe, die man zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 123° , zeigt also genau den Schmelzpunkt des Amidoazobenzols. Er ist in Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Benzol und Ligroin leicht löslich, wird von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen und giebt nur die Laubenheimer'sche Farbenreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{27}O_2N_3$
N	10.58	10.27 pCt.

N - Azobenzol- α -methylphenylpyrrol- β -carbonsäure,
 $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H \cdot CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$.

Kocht man den Ester mit alkoholischem Kali einige Zeit und lässt erkalten, so scheidet sich das Kalisalz der Säure in schönen, orangegelb gefärbten, in Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslichen Blättern ab.

Durch Zersetzen des Salzes mit heissem Eisessig und langsames Verdunsten der Lösung gewinnt man die freie Säure in grossen, rothen Krystallen vom Schmelzpunkt 195° , die darüber erhitzt Kohlensäure abspalten. Die Säure ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer dagegen in Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser und concentrirter Salzsäure. Sie zeigt ebenfalls nur die Laubenheimer'sche Farbenreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N_3$
C	69.72	69.90 pCt.
H	6.40	6.14 »

661. R. Nietzki: Zur Constitution der Safranine.

(Eingegangen am 16. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ habe ich auf einige Thatsachen hingewiesen, welche sich mit den von Bernthsen, sowie von Andresen für das Safranin aufgestellten Formeln nicht gut in Einklang bringen lassen, und habe weitere darauf bezügliche Versuche in Aussicht gestellt.

Vor Kurzem theilte mir Hr. O. N. Witt brieflich mit, dass er, im Anschluss an die vorliegenden Publikationen, auch seine Ansicht

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3017.