

### 528. Francesco Anderlini: Ueber einige Derivate des Pyrrolenphtalids.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Zweck der in der vorliegenden Mittheilung beschriebenen Versuche war, nachzusehen, ob in den Substitutionsproducten des Pyrrolenphtalids die substituierenden Radicale zunächst die Wasserstoffatome des Pyrrolkernes oder jene des Benzolrestes ersetzen. Es war zwar nach alle dem, was man über das Verhalten des Pyrrols weiss, von vorn herein sehr wahrscheinlich, dass die Pyrrolwasserstoffe leichter als die Benzolwasserstoffe ersetzbar wären, trotzdem aber erschien mir die experimentelle Beantwortung dieser Frage in dem vorliegenden Falle nicht ohne Interesse, um so mehr, als das Pyrrolenphtalid, in Folge seiner Constitution, dazu besonders geeignet war.

Substitutionsderivate des Pyrrolenphtalids mit negativen, anorganischen Radicalen waren bis jetzt nicht bekannt, und ich habe daher zunächst die folgenden dargestellt.

#### Bibrompyrrolenphtalid.

Man erhält diesen Körper durch Versetzen einer Lösung von 2 g Pyrrolenphtalid in 15 g Eisessig in der Wärme mit 8 g Brom. Beim Abkühlen scheiden sich braungefärbte Krystalle aus, die nach dem Abfiltriren aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der neue Körper stellt kleine, gelbe, seidenglänzende Nadeln dar, die bei  $199^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_5Br_2NO_2$
Br	45.00	45.07 pCt.

Er ist in Wasser unlöslich und wird auch von siedendem Alkohol und von Aether nur schwierig aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit lebhaft rother Färbung.

#### Mononitropyrrolenphtalid.

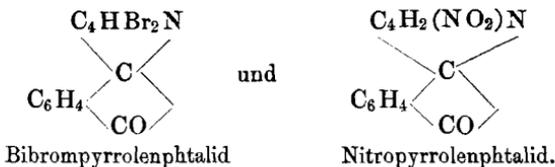
Es entsteht ein Körper dieser Zusammensetzung durch Auflösen des Pyrrolenphtalids in concentrirter Salpetersäure. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich eine gelbliche, flockige Fällung aus, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol mit Zuhülfe- nahme von Thierkohle weiter gereinigt wird. Beim Abkühlen erhält man Nadelchen, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_5(NO_2)NO_2$
C	59.79	59.50 pCt.
H	2.64	2.48 »
N	11.62	11.57 »

Das Mononitropyrrolenphtalid scheint sich nicht sehr zur Reduction zu eignen. Um über die Stellung des Broms bezw. der Nitrogruppe in den eben beschriebenen Verbindungen zu entscheiden, hat sich alsbald die Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung als besonders geeignet herausgestellt.

Ich habe zunächst das Pyrrolenphtalid selbst mit Brom in alkalischer Lösung behandelt, indem ich in der Wärme zu einer Lösung von Pyrrolenphtalid in Kalilauge (welche Lösung somit das Kalisalz der Pyrrolenphenylcarbinol-*o*-carbonsäure enthielt) Brom im Ueberschuss hinzufügte. Durch Ausziehen der alkalischen Lösung mit Aether liess sich Tetrabrompyrrol erhalten, und aus der mit schwefliger Säure angesäuerten Lösung konnte durch abermaliges Ausäthern Phtalsäure gewonnen werden. Ersteres wurde an seinen Eigenschaften und durch den directen Vergleich mit aus Pyrrol dargestelltem Tetrabrompyrrol als solches sicher erkannt, die Phtalsäure wurde durch Analyse des Silbersalzes, Schmelzpunkt und die Fluoresceinreaction nachgewiesen.

Nachdem ich mich so über die Wirkungsweise des Broms auf die alkalische Lösung des Pyrrolenphtalids unterrichtet hatte, habe ich das Bibrompyrrolenphtalid und Mononitropyrrolenphtalid in gleicher Weise behandelt und habe dabei aus der angesäuerten Flüssigkeit in beiden Fällen nur Phtalsäure erhalten können. Beide Verbindungen enthalten daher die substituierenden Radicale im Pyrrolkern und ihre Constitution ist durch die folgenden Formeln wiederzugeben:



Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass das Kalisalz der Pyrrolenphenylcarbinol-*o*-carbonsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_4.[\text{C}:(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}).\text{OH}].\text{COOH})$ , bei der trocknen Destillation mit kohlen-saurem Kali in Pyrrol und Benzol zerfällt.

Padua, im Mai 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.