

Setzt man zu einer Lösung von Natriumarsenit (Lösung von Arsentrioxyd in Aetznatronlösung) eine hinreichende Menge Brom- oder Jodnatrium, so erhält man obige Verbindungen ebenfalls, aber durch anhaftendes Arsenit verunreinigt, welches durch oberflächliches Abspülen nicht entfernt werden kann, da die Krystalle Mutterlauge einschliessen.

Eine den obigen analoge Verbindung mit Chlornatrium zu erhalten, gelang mir nicht.

Charlottenburg, im September 1888.

561. S. Kapf und C. Paal: Ueber Derivate des Phenacylbenzoylessigäthers.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ berichteten wir über die Einwirkung kalter Kalilauge auf den Phenacylbenzoylessigäther. Die Verseifung vollzieht sich zum grösseren Theile unter Bildung äquimolecularer Mengen Benzoësäure und Benzoylpropionsäure, ausserdem beobachteten wir einen mehr oder minder beträchtlichen, ungelösten Rückstand, der einer Analyse zufolge Diphenacylbenzoylessigäther sein konnte (entstanden durch Einwirkung von Phenacylbromid auf Dinatriumbenzoylessigäther). Diese Vermuthung erwies sich jedoch als irrig. Bei näherer Untersuchung stellte sich die Substanz als ein Gemenge von unverseiftem Phenacylbenzoylessigäther mit dem Doppelketon »Diphenacyl« oder »Diphenyläthylendiketon« heraus, das schon von Nölting und Kohn²⁾ und Claus und Werner³⁾ mittelst der Friedel-Crafts'schen Methode, von Hollemann⁴⁾ aus der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ durch Reduction dargestellt worden ist. Diese Substanz liefert mit Hydroxylamin ein Dioxim, mit Phenylhydrazin ein Dihydrazon. Durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln entsteht aus dem Diketon Diphenylfurfuran, mit Phosphorpentasulfid Diphenylthiophen, und durch Ammoniak wird es, wie kürzlich Hollemann (l. c.) gezeigt hat, in Diphenylpyrrol übergeführt. Die drei

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1485.

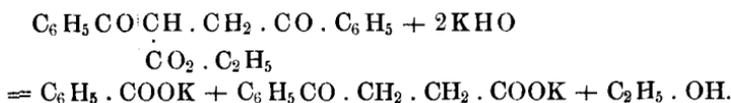
²⁾ Diese Berichte XIX, 146.

³⁾ Diese Berichte XX, 1374.

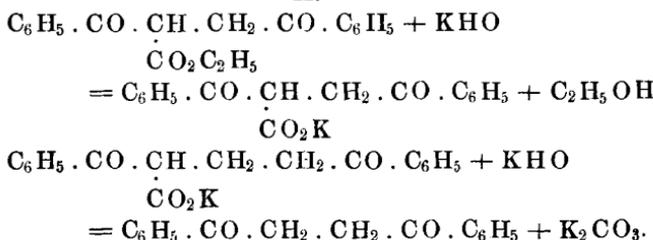
⁴⁾ Diese Berichte XX, 3359.

Körper zeigen in ihren Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit den von Hollemann¹⁾ aus Ditoluyläthan dargestellten Ditolylfurfuran, -thiophen und -pyrrol. Die Verseifung des Phenacylbenzoylessigäthers verläuft gleichzeitig in zwei Richtungen:

I.

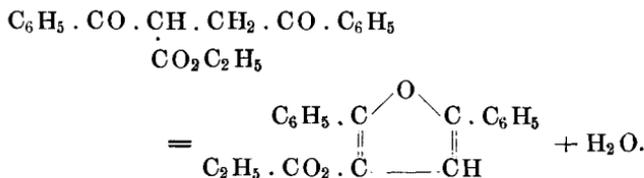


II.



Das intermediär entstehende Kaliumsalz der Diphenacylcarbonsäure ist sehr unbeständig und zerfällt alsbald in das Doppelketon und kohlen-saures Kali. Dass übrigens geringe Quantitäten der Carbonsäure in alkalischer Lösung stets vorhanden sind, geht daraus hervor, dass das aus der erwärmten alkalischen Lösung durch Mineralsäuren gefällte Gemenge von Benzoesäure und Benzoylpropionsäure bei Behandlung mit Sodalösung ein wenig Diphenacyl ungelöst lässt, welch' letzteres offenbar aus der gefällten Carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung entstanden ist.

In unserer ersten Mittheilung berichteten wir über die Darstellung des Diphenylfurfurans und seiner Carbonsäure aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure. Inzwischen haben wir den Diphenylfurfurancarbonsäureester direct aus dem Phenacylbenzoylessigester durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren dargestellt:

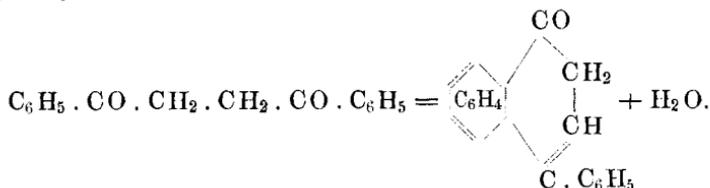


Das Diphenylfurfuran ist ein sehr beständiger Körper, der bei wiederholter Destillation über stark erhitzten Zinkstaub weder einen Kohlenwasserstoff noch sonst irgend welche Reductionsproducte liefert. Durch Reduction mit metallischem Natrium führten wir es in die

¹⁾ Recueil de trav. chim. T. VI, 60.

Tetrahydroverbindung, $C_{16}H_{16}O$, über, die weder mit Acetylchlorid, noch mit Phosphortrichlorid reagiert und in kleinen Mengen über metallisches Natrium ohne erhebliche Zersetzung destilliert werden kann. Das Reductionsproduct enthält daher keine Hydroxylgruppe.

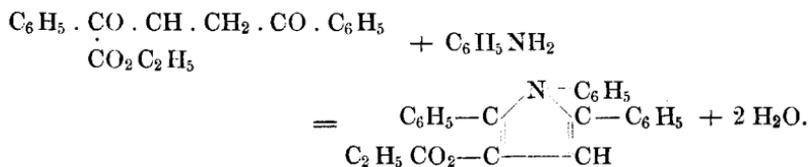
Aus dem Angeführten geht mit Sicherheit hervor, dass wirklich Furfuranderivate vorliegen und ist die Annahme wohl ausgeschlossen, dass die genannten Körper analog der Fittig-Erdmann'schen Naphtolsynthese etwa nach folgender Gleichung entstanden seien:



Durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak gelingt es, wie schon mitgetheilt, den Phenacylbenzoylessigäther in ein Pyrrolderivat überzuführen. Wir hielten diesen Körper, getäuscht durch seine Schwerlöslichkeit selbst in kochendem wässrigem Alkali für Diphenylpyrrolcarbonsäureester, es stellte sich aber bald heraus, dass die freie Säure vorlag. Bei der Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf den Diketonsäureester scheidet sich das Amid der Diphenylpyrrolcarbonsäure ab, das sehr unbeständig ist und schon durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird.

Der Diphenylpyrrolcarbonsäureäther entsteht quantitativ durch Kochen des Phenacylbenzoylessigäthers mit Eisessig und Ammonacetat (Methode von Knorr). Es gelingt jedoch nicht, aus dem Ester durch Verseifung die Säure zu erhalten, vielmehr zerfällt derselbe bei Behandlung mit alkoholischem Kali in Diphenylpyrrol, kohlensaures Kali und Alkohol. Dieses Verhalten ist auffallend, wenn man berücksichtigt, dass die mittelst alkoholischem Ammoniak dargestellte Säure sehr beständig ist und weder durch Kochen mit Alkali noch beim Schmelzen oder Destilliren Kohlensäure abspaltet. Man muss die Säure über erhitzten Kalk destilliren, um Diphenylpyrrol zu erhalten.

Durch Kochen des Phenacylbenzoylessigäthers mit Eisessig und Anilin stellten wir den $\alpha\alpha'$ -Diphenyl-N-Phenylpyrrol- β -carbonsäureester dar, aus diesem durch Verseifung die freie Säure, die bei der Destillation über Kalk in Triphenylpyrrol und Kohlensäure zerfällt:



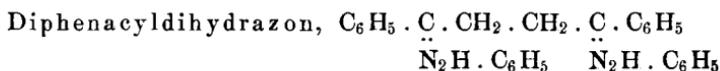
Di- und Triphenylpyrrol wurden kürzlich von J. Baumann¹⁾ aus Pyrrol- und Phenylpyrroldibenzoësäure dargestellt. Ersteres erhielt Hollemann (l. c.) auch aus dem Diphenyläthylendiketon.

Diphenacyl (syn.: Diphenyläthylendiketon, Dibenzoyläthan, Phenacylacetophenon).

Feingepulverter Phenacylbenzoylessigäther (1 Molekül) wird in einer verschliessbaren Flasche mit soviel Alkohol übergossen, dass die Substanz eben davon bedeckt ist und dazu eine 8 procentige, wässrige Lösung von Aetzkali (1½ Moleküle) gegeben.

Die Mischung bleibt unter öfterem Schütteln 8—10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der ungelöste Rückstand, der aus dem Doppelketon und unverseiftem Ester besteht, wird abfiltrirt und getrocknet. Durch Behandlung mit wenig Essigäther in der Kälte geht der Ester in Lösung. Das ungelöst zurückbleibende Diketon krystallisirt man zur vollständigen Reinigung aus Alkohol oder Benzol-Ligroïn um. Wir erhielten es so in grossen, weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln oder Spiessen, die sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Aether, Ligroïn und Essigäther lösen. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. vom Gewichte des angewandten Esters. Das Diphenacyl schmilzt bei 144 bis 145° und destillirt in kleinen Mengen vollkommen unzersetzt. Mit Schwefelsäure zeigt es eine charakteristische Farbenreaction (s. a. Diphenylfurfuran).

	Gefunden		Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂
	I.	II.	
C	80.63	80.89	80.67 pCt.
H	6.05	6.07	5.88 »

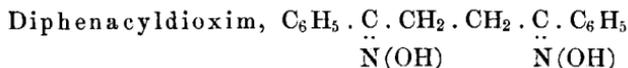


Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Diketon in ätherischer oder Benzollösung in der Kälte nicht. Erhitzt man aber letzteres mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit zum Sieden und setzt nach dem Erkalten etwas Eisessig zu, so geseht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkohol krystallisirt man die Substanz aus letzterem Lösungsmittel um und erhält sie so in feinen, weissen Nadeln, die sich bei 170° schwärzen, gegen 180° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und heissem Eisessig lösen. Das Hydrason verharzt in ungereinigtem Zustande, besonders im Lichte sehr rasch.

	Gefunden	Ber. für C ₂₃ H ₂₆ N ₄
N	13.14	13.39 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1486.



entsteht bei halbstündigem Kochen des Diketons mit überschüssigem freiem Hydroxylamin in verdünnt alkoholischer Lösung. Die Anfangs gelbe Flüssigkeit wird zuletzt farblos.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Oxim in glänzenden, weissen Nadeln oder langgestreckten Blättern vom Schmelzpunkt 203—204° erhalten, die sich schwer in Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig, Alkohol, Aether, freiem Alkali und Mineralsäuren lösen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂
N	10.16	10.44 pCt.

α α'-Diphenylfurfuran.

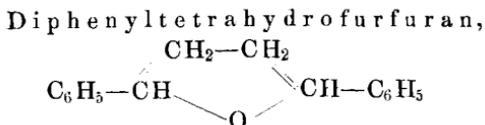
Eigenschaften und Entstehung dieses Körpers aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure und Diphenylfurfurancarbonsäure wurden schon in der ersten Mittheilung beschrieben. Aus Diphenacyl erhielten wir denselben in quantitativer Ausbeute durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—150°. Diphenylfurfuran giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine dunkelgraue Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung rothbraun mit prächtig blaugrüner Fluorescenz. Beim Eingiessen in Wasser erhält man eine fast farblose smaragdgrün fluorescirende Flüssigkeit.

Dieselbe Farbenreaction zeigt auch das Diphenacyl (s. o.), sie beruht jedenfalls auf der vorausgehenden Umwandlung des Diketons in das Furfuran.

Eine Analyse des aus Diphenacyl dargestellten Diphenylfurfurans ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O
C	87.48	87.27 pCt.
H	5.49	5.45 »

Bei Einwirkung von Brom auf das Furfuranderivat, wie auch durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen nur amorphe, unkrystallisirbare Substanzen.



wurde dargestellt durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine heisse, alkoholische Lösung des Diphenylfurfurans. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser verdünnt, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt,

die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Wir erhielten so das neue Reductionsproduct als dickflüssiges, farbloses, in Wasser unlösliches Oel vom Siedepunkt 320—322°, mischbar in allen Verhältnissen mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Es wird von Phosphortrichlorid und Acetylchlorid, selbst beim Sieden, nicht merklich angegriffen. Salzsäureentwicklung tritt hierbei nicht auf.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}O$
C	85.73	85.71 pCt.
H	7.65	7.14 »

α' -Diphenylthiophen, $C_4H_2S(C_6H_5)_2$.

Diphenacyl (1 Theil) wird mit Phosphorpentasulfid ($1\frac{1}{2}$ Theile) im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten übergießt man den vorher feingepulverten Röhreninhalt mit Natronlauge. Nach längerem Stehen wird der ungelöste Rückstand, der das Thiophenderivat enthält, gesammelt und durch Umkrystallisiren und nachfolgende Destillation vollends gereinigt.

Das Diphenylthiophen löst sich leicht in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt es in prachtvollen, glänzenden, weissen oder schwach gelblich gefärbten Blättern, die unzersetzt destilliren und bei 152—153° schmelzen. Während bei allen bis jetzt synthetisch dargestellten Thiophenen Schmelz- resp. Siedepunkt zwischen denen des entsprechenden Furfurans und Pyrrols liegen, zeigt das Diphenylthiophen einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt wie Diphenylfurfuran und -pyrrol, die sich bei 91 und 143° verflüssigen.

Die Indophenin- und Laubenheimer'sche Reaction zeigt die neue Substanz mit dunkelgrüner Farbe. Durch Salpetersäure wird sie nur langsam und erst bei hoher Temperatur (240—250°) vollständig oxydirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}S$
S	13.89	13.56 pCt.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 60—70° der theoretischen Menge.

Erhitzt man Phenacylbenzoylessigester mit Eisessig und überschüssigem Phosphorpentasulfid im Rohr auf 150—200°, kocht den Rohrinhalt mit Alkohol aus, verseift die Lösung mit alkoholischem Kali, so erhält man, nach dem Ausfällen der mit Wasser verdünnten und mit Thierkohle behandelten, alkalischen Lösung mit Mineralsäuren, eine amorphe bräunlich gefärbte Substanz, die sich durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Benzolligroin reinigen lässt.

Wir bekamen auf diese Weise eine in kurzen Nadeln krystallisirende stark schwefelhaltige Säure vom Schmelzpunkt 216°, die

zweifelloß Diphenylthiophencarbonsäure darstellt. Der Schmelzpunkt deutet aber darauf hin, dass ihr mehr oder weniger Diphenylfurfuran-carbonsäure beigemischt ist. Wir haben den Körper vorläufig nicht weiter untersucht.

αα'-Diphenylpyrrol. (s. u.)

αα'-Diphenylfurfuran-*β*-carbonsäureäther,
(C₆H₅)₂.C₄HO(CO₂C₂H₅).

Fein gepulverter Phenacylbenzoylessigäther wird mit Alkohol und überschüssiger, mässig concentrirter Salzsäure 5—6 Stunden rückfließend gekocht. Das Reactionsproduct ist ein Oel, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Erhitzen mit verdünnter Soda-lösung entzieht man demselben geringe Mengen Diphenylfurfuran-carbonsäure und krystallisirt den ungelösten Rückstand aus verdünntem Alkohol um, aus dem der Ester in grossen Krystallen anschießt. Behufs Darstellung der freien Säure wird der Ester mit alkoholischem Kali verseift.

Phenylacetylenbenzoylessigsäure,

über welche ebenfalls schon berichtet wurde (loc. cit.), bildet mit Brom nur ein Substitutionsproduct, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 200° krystallisirend; Additionsproducte konnten auf keine Weise erhalten werden. Der Reduction, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, setzt die Säure grossen Widerstand entgegen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Lösung der Säure in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Eintragen der Flüssigkeit in gekühlten Methylalkohol nach der Methode von A. v. Baeyer¹⁾ gewannen wir einen Methylester, in orange gefärbten Nadeln krystallisirend, der sich jedoch chlorhaltig erwies.

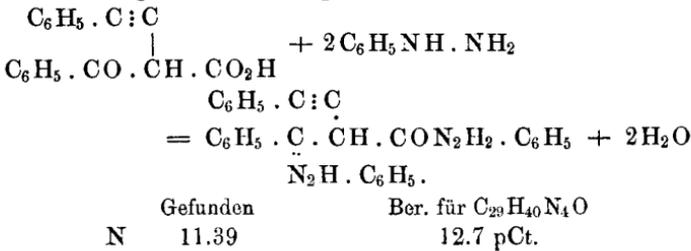
Hydroxylamin liefert ein Oxim, das wir aber bis jetzt nicht in reinem Zustande isoliren konnten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Ueberschüssiges Phenylhydrazin wurde mit der Säure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten die homogene dickflüssige Masse vorsichtig mit Eisessig versetzt. Durch Umrühren und Schütteln befördert man die Ausscheidung des Hydrazons als gelbe, körnig krystallinische Masse. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, lässt sich aber aus keinem derselben umkrystallisiren, sondern verharzt vollständig. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 100°. Eine Stickstoffbestimmung, welche, da die Substanz nicht gereinigt werden

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 140.

konnte, keine gut stimmenden Zahlen gab, deutet darauf hin, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser auf die Säure eingewirkt haben. Da sich die Verbindung in Alkali unlöslich zeigte, demnach die Carboxylgruppe mit dem Phenylhydrazin reagiert haben musste, so ist es wahrscheinlich, dass der Process nach folgender Gleichung verlaufen ist:



$\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrol- β -carbonsäureester,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{HNH} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$

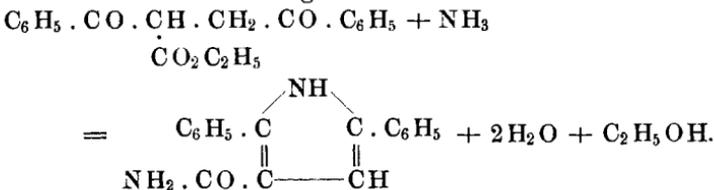
entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute bei 2—3 stündigem Kochen des Phenacylbenzoylessigesters mit überschüssigem Ammonacetat und Eisessig. Der neue Ester wird durch Eingiessen in Wasser in krystallinischen Flocken gefällt und durch Umkrystallisiren aus Essigsäure in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 159^0 erhalten, die in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Löst man eine kleine Menge des Esters in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit erst rothbraun, bei stärkerem Erhitzen schlägt die Farbe in rothviolett um mit prächtig blauer Fluorescenz. Beim Eingiessen in Wasser entsteht eine klare, violette Flüssigkeit mit intensiv blauer Fluorescenz.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$
C	77.85	78.35 pCt.
H	5.93	5.84 »
N	4.70	4.81 »

$\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrolcarbonsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{HNH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Das leicht zersetzliche Amid krystallisirt, wie schon erwähnt, nach längerem Stehen aus, wenn man Phenacylbenzoylessigester mit alkoholischem Ammoniak übergiesst.



Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 216°. (In unserer ersten Mittheilung wurde in Folge eines Schreibfehlers der Schmelzpunkt 261° angegeben.)

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	77.99	77.56 pCt.
H	5.79	5.32 »

$\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrol, $(C_6H_5)_2C_4H_2NH$.

Kocht man Diphenylpyrrolcarbonsäureester mit alkoholischem Kali, so tritt erst Verseifung und dann zum grössten Theile bereits Zerlegung des intermediär gebildeten Kaliumsalzes der Säure ein. Beim Eingiessen in heisses Wasser und nachfolgenden Ansäuern wird die Spaltung vollendet, wobei sich das Pyrrolderivat in weissen, krystallinischen Flocken absetzt. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist die Substanz rein. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig.

Das Diphenylpyrrol erhielten wir auch beim Kochen des Diphenacyls mit Ammonacetat und Eisessig, oder durch Erhitzen des Diketons mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150—160°. Die Ausbeute ist auch hier quantitativ. Endlich stellten wir es durch Destillation der Diphenylpyrrolcarbonsäure über erhitzten Kalk dar, wobei jedoch ein grosser Theil der Säure verkohlt. Die Substanz krystallisirt aus Eisessig oder verdünntem Alkohol in schönen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 143°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es dieselben Farbenercheinungen wie der Ester (s. o.), dagegen konnten wir die von Baumann (l. c.) angegebene blaue Färbung der Eisessiglösung nur in den Mutterlaugen des durch Verseifung des Esters dargestellten Pyrrols beobachten, während das aus dem Doppelketon bereitete Diphenylpyrrol die Färbung nicht zeigte. Demnach muss diese Farbenercheinung auf einer geringen Verunreinigung beruhen.

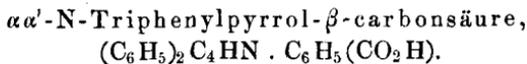
	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{13}N$
	I. (aus dem Ester)	II. (aus Diphenacyl)	
C	87.83	87.10	87.67 pCt.
H	6.28	6.18	5.93 »
N	—	6.50	6.39 »

$\alpha\alpha'$ -N-Triphenylpyrrol- β -carbonsäureester,
 $(C_6H_5)_2C_4HN \cdot C_6H_5 \cdot (CO_2C_2H_5)$.

Diese Verbindung wurde durch halbstündiges Kochen des Phenacylbenzoylessigesters mit Anilin und Eisessig erhalten. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisiren

aus Eisessig bekamen wir den Ester in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°, die sich in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösen. Die Ausbeute ist quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{21}NO_2$
N	4.03	3.81 pCt.



Die Verseifung des Esters vollzieht sich nur schwierig. Man muss mehrere Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzen, wobei sich das Kaliumsalz als weisse, krystallinische Masse ausscheidet.

Nach beendigter Verseifung wird das Reactionsproduct durch viel kochendes Wasser in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken aus, die zweckmässig aus Eisessig umkrystallisirt werden. Die Säure ist ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und sublimirt fast unzersetzt. Aus Eisessig krystallisirt sie in weissen, zu Kügelchen vereinigten Nadeln, die bei 273° schmelzen. Ester und Säure geben in Folge ihrer grossen Beständigkeit die Fichtenspahnreaction nicht. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man rothbraune Lösungen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{17}NO_2$
C	81.05	81.41 pCt.
H	5.17	5.01 »



entsteht in befriedigender Ausbeute bei der Destillation der Säure über erhitzten Kalk. Das krystallinisch erstarrende Destillat wird in heissem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten schiebt das Triphenylpyrrol aus seiner Lösung in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229° an, die sich schwer in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, leichter in Chloroform lösen. In der ersten Mutterlauge vom auskrystallisirten Pyrrol ist ein leichter löslicher Körper in nicht unbeträchtlicher Quantität vorhanden, der auf Zusatz von Wasser in bläulich gefärbten krystallinischen Flocken ausfällt.

Krystallisirt man denselben aus Essigsäure um, so erhält man fast farblose, flache Nadeln oder Blättchen, die dem Diphenylpyrrol gleichen und nahezu denselben Schmelzpunkt 140—142° zeigen. Der Körper besitzt jedoch der Analyse zufolge dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Triphenylpyrrol. Möglicherweise liegt in

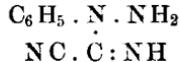
diesem Körper ein isomeres bei der Destillation der Säure über Kalk durch Umlagerung entstandenes Pyrrolderivat vor?

		Gefunden		Ber. für C ₂₂ H ₁₇ N
	I.	II.		
	Triphenylpyrrol	Isomerer Körper		
C	89.77	89.13		89.49 pCt.
H	6.02	5.62		5.76 »

562. J. A. Bladin: Ueber das Bis-phenylmethylnitriazol.

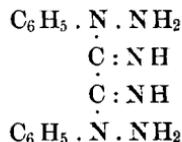
(Eingegangen am 30. October.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass das von Emil Fischer¹⁾ entdeckte und beschriebene Dicyanphenylhydrazin, welches durch Einwirkung des Cyans auf eine Emulsion von Phenylhydrazin in Wasser sich bildet, mit organischen Säureanhydriden Triazolverbindungen und mit salpetriger Säure eine Tetrazolverbindung giebt²⁾. Ich habe damals auch dargethan, dass die Formel des Dicyanphenylhydrazins:



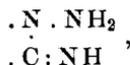
ist.

Adolf Senf hat gezeigt³⁾, dass, wenn Cyan auf eine alkoholische Lösung des Phenylhydrazins einwirkt, nicht Fischer's Dicyanphenylhydrazin, sondern ein mit Cyananilin analog zusammengesetzter Körper, Cyanphenylhydrazin:



sich bildet.

Vergleicht man nun diese Formeln, so sehen wir, dass beide die Atomgruppierung:



jene ein, diese zwei Mal, enthalten. Senf's Cyanphenylhydrazin muss deswegen auch mit organischen Säureanhydriden Anhydroverbindungen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 138.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1544, 2907; XIX, 2598.

³⁾ Journ. für prakt. Chemie [2] 35, 513.