

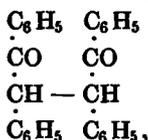
Formel beweist; die Dichte wird, ohne innerhalb weiterer Grenzen stationär zu bleiben, immer kleiner, da die Substanz, nachdem der genannte Werth erreicht worden ist, unter Abscheidung von Aluminium und Entwicklung permanenter Gase zersetzt wird.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

115. H. C. Fehrlin: Zur Kenntniss der Bidesyle.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Um über die Constitution der beiden im hiesigen Laboratorium von Knoevenagel¹⁾ dargestellten Bidesyle



deren Verschiedenheit derjenigen der Weinsäuren und Hydrobenzoline analog ist, Aufklärung zu erhalten, begann J. C. Garrett eine Untersuchung²⁾, die ich, nach dessen Weggang von hier, auf Wunsch von Hrn. Geh.-Rath V. Meyer vervollständigte.

In Bezug auf die Bidesyle habe ich gefunden, dass auch das von Knoevenagel als unlöslich bezeichnete Bidesyl vom F.-P. 254—255° bei zweistündigem Kochen mit viel Alkohol löslich ist und dann den F.-P. 260—261° zeigt.

Sowohl Isobidesyl und Bidesyl für sich, als auch das Gemenge derselben geben mit concentrirter Schwefelsäure schön grasgrüne Lösungen, die allmählich dunkelgrün werden und schliesslich in braun übergehen. — Das von Garrett aus den beiden Bidesylen mit Ammoniak erhaltene Tetraphenylpyrrol erhielt ich, wie er, in Nadeln vom F.-P. 211—212°, zuweilen auch in grossen farblosen Blättern vom gleichen Schmelzpunkt, die schon beim Liegen an der Luft ihre Krystallform verloren und zu einem weissen Pulver zerfielen.

Da dem so erhaltenen Producte nach den Analysen von Garrett die procentische Zusammensetzung eines Tetraphenylpyrrols zukommt, so handelte es sich nun darum, dasselbe durch ein genaueres Studium auch als solches zu charakterisiren. Zu diesem Zweck stellte ich einige Derivate dar, die jetzt kurz beschrieben werden sollen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1355.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3107.

Acetyltetraphenylpyrrol.

Durch blosses Kochen von Tetraphenylpyrrol mit Acetylchlorid wurde ersteres nicht verändert, im geschlossenen Rohr trat durch die entstehende Salzsäure vollständige Zerstörung desselben ein. Essigsäureanhydrid wirkt weder über freiem Feuer noch unter Druck ein.

Erhitzt man hingegen Tetraphenylpyrrol mit Essigsäureanhydrid und wenig trockenem Natriumacetat im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 180—190°, so erhält man durch Auswaschen des bräunlich gefärbten Röhreninhaltes mit Wasser einen Körper, der, in essigsaurer Lösung mit Thierkohle gekocht, daraus in weissen feinen Nadelchen krystallisirt, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol bei 226° schmelzen. In Alkohol ist er fast unlöslich.

Analyse:

Da die Differenz im Stickstoffgehalt des Tetraphenylpyrrols und seiner Acetylverbindung sehr klein ist, verwendete ich zur Stickstoffbestimmung, damit ein etwaiger Fehler bei der Analyse möglichst wenig in's Gewicht falle, die beträchtliche Menge von 0.4938 g Substanz; diese gaben 14.5 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 751 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	3.38	3.44 pCt.
0.2934 g Substanz gaben 0.9368 g Kohlensäure und 0.1494 g Wasser.		

	Berechnet	Gefunden
C	87.16	87.08 pCt.
H	5.57	5.60 >

Tetranitrotetraphenylpyrrol

wurde erhalten durch Eintragen von Tetraphenylpyrrol in viel rauchende Salpetersäure, die sich dadurch stark erwärmte. Die tiefbraun gefärbte Lösung goss ich nach längerem Stehen in Wasser, krystallisirte den schwach gelb gefärbten Niederschlag einige Male aus Eisessig um und erhielt so hellgelb gefärbte Nadelchen, die bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

0.1231 g Substanz gaben 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 755 mm Druck.

0.1742 g Substanz gaben 0.3883 g Kohlensäure und 0.0502 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_4[C_6H_4(NO_2)]_4NH$		
N	12.70	12.88 pCt.
C	60.98	60.80 >
H	3.08	3.20 >

Der Körper ist in Alkohol schwer löslich, er wird beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure er-

wärmt giebt er eine gelbe, dann grüne und endlich rothviolette Lösung. Durch Alkalien wird er in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen in eine schwarze Masse verwandelt. Er zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 123° zu einer braun gefärbten Flüssigkeit. In Rücksicht auf diesen auffallend niedrigen Verflüssigungs- resp. Zersetzungspunkt lasse ich es dahingestellt, ob dem Körper etwa eine andere Constitution zukommt; vielleicht ist er ein Nitramin.

Durch die eben beschriebenen Verbindungen ist zur Genüge bestätigt, dass der beim Behandeln der Bidesyle mit Ammoniak entstehende Körper wirklich Tetraphenylpyrrol ist.

Analog diesem Prozess musste sich nun auch Aethyl- und Methyltetraphenylpyrrol darstellen lassen.

Aethyltetraphenylpyrrol.

0.5 g des Gemisches der beiden Bidesyle wurden mit 5 g 33 procentiger Aethylaminlösung 3—4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt und das Product aus Chloroform umkrystallisirt. F.-P. 221°, feine weisse Nadelchen aus Chloroform oder Benzol, Blättchen aus Eisessig.

Analyse:

0.2193 g Substanz gaben 7.1 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 753 mm Druck.

0.3011 g Substanz gaben 0.9950 g Kohlensäure und 0.1712 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
N	3.51	3.84 pCt.
C	90.22	90.11 »
H	6.26	6.32 »

Methyltetraphenylpyrrol.

0.5 g Bidesyl wurden mit 5 g 33 procentiger Methylaminlösung 4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt und das in grossen Blättern ausgeschiedene Product mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Unter dem Mikroskop zeigt der Körper federförmig gruppirte Nadelchen, die mit schuppenartig über einandergelegten Blättern durchzogen sind. In Benzol ist er schon in der Kälte löslich, in Alkohol, Chloroform und Aether nur in der Wärme. F.-P. 214°.

Analyse:

0.3021 g Substanz gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 755 mm Druck.

0.2555 g Substanz gaben 0.8459 g Kohlensäure und 0.1396 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
N	3.63	3.68 pCt.
C	90.38	90.29 »
H	5.98	6.07 »

Ein Pentaphenylpyrrol darzustellen gelang mir nicht. Bei 250° (im Rohr) ergab Anilin noch keine Einwirkung und bei höherem Erhitzen resultirte ein harziges, dunkelgefärbtes Product, aus dem durch sorgfältiges Reinigen nur unverändertes Bidesyl wieder gewonnen werden konnte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

116. Erich Braun: Zur Kenntniss der Aldinbildung.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im Anschlusse an die Arbeiten, welche V. Meyer und ich ¹⁾ unternommen haben, um die Bildung des Isoindols (Diphenylaldins) aufzuklären — bei seiner Entstehung bleibt das Verschwinden von zwei Atomen Wasserstoff noch immer unverständlich — habe ich einige Versuche ausgeführt, welche schon in unserer letzten Abhandlung ²⁾ angedeutet sind und die in Folgendem näher beschrieben werden sollen.

Die Beobachtung, dass bei der Reduction des Isonitrosoacetophenons in saurer Lösung nicht ein aldinartiger Körper, sondern das Salz eines α -Amidoketons entsteht, welches erst unter gewissen Bedingungen in das Diphenylaldin übergeht, liess die Frage aufkommen, wie sich das Monoxim des Benzils, aus welchem V. Meyer und ich mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung direct das Tetraphenylaldin erhalten hatten, gegen Reductionsmittel in saurer Lösung verhalten würde.

Schon H. Goldschmidt und N. Polonowska ³⁾ haben bei der Reduction des Benzilmonoxims in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure eine Base erhalten, welcher sie die Formel



zuschreiben, und zwar aus dem Grunde, weil sie aus Benzoinoxim durch analoge Behandlung denselben Körper erhielten ⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 19, 1269 und 1947.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1947.

³⁾ Diese Berichte XXI, 488.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 492.