

551. C. Paal und N. P. Braikoff: Ueber einige neue
Pyrrolderivate.

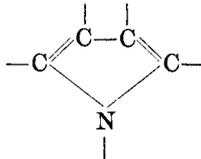
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. November.)

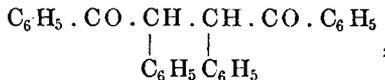
Im Laufe der letzten Jahre ist eine grosse Zahl von mehr oder minder complicirt zusammengesetzten Pyrrolderivaten auf synthetischem Wege dargestellt worden. Sie wurden erhalten durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf γ -Diketone und deren Abkömmlinge. Der in diesen Verbindungen vorhandene Atomcomplex:



vereinigt sich dabei mit der Amidgruppe unter Wasserabspaltung zum Pyrrolring:

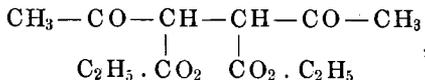


Die γ -Diketone: Acetylaceton ¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Phenacylaceton ²⁾ (Acetophenonaceton), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Diphenacyl ³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Ditoluyläthan ⁴⁾, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, und Bidesyl ⁵⁾,



liefern mit Ammoniak die entsprechenden Pyrrole. Ueber ihr Verhalten gegen primäre Amine ist zur Zeit noch wenig bekannt.

Von den Carbonsäureäthern und Carbonsäuren der γ -Diketone sind der Diacetbernsteinsäureäther ⁶⁾,



¹⁾ Paal, diese Berichte XVIII, 2251.

²⁾ Paal, diese Berichte XVIII, 367.

³⁾ Hollemann, diese Berichte XX, 3359; Kapf und Paal, diese Berichte XXI, 3053.

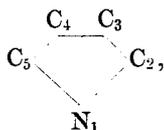
⁴⁾ Hollemann, Recueil de travaux chim. VI, 60.

⁵⁾ Garrett, diese Berichte XXI, 3107.

⁶⁾ Knorr, diese Berichte XVIII, 299, 1558, 1568; XIX, 46; Ann. Chem. Pharm. 236, 290.

Die Reactionsfähigkeit des Phenacylbenzoylessigäthers gegen Aminkörper ist somit eine ziemlich beschränkte, sie erstreckt sich nur auf die aromatischen Amine.

Die nachstehend zu beschreibenden neuen Pyrrolderivate bezeichnen wir nach folgendem Schema:



das von L. Knorr (l. c.) zuerst angewendet wurde.

(1)-*o*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,
 $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$,

entsteht bei mehrstündigem Kochen von Phenacylbenzoylessigäther mit *o*-Toluidin in Eisessiglösung. Nach längerem Stehen der dunkel gefärbten Lösung scheidet sich der neue Ester in langen, gelblich gefärbten Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Weisse Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, die bei 134—135° schmelzen.

0.4035 g Substanz gaben 1.2082 g Kohlensäure und 0.2191 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}_2$
C	81.66	81.89 pCt.
H	6.03	6.03 »

(1)-*o*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
 $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO}_2\text{H})\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Die Verseifung des Esters geschah durch überschüssiges alkoholisches Kali. Es wurde kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes. Die Verseifung geht leicht und glatt vor sich. Das ausgeschiedene Salz wurde in viel Wasser gelöst, beim Ansäuern fällt die Carbonsäure in weissen, krystallinischen Flocken aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in Form feiner weisser Schüppchen vom Schmp. 226—227° erhalten wurden. Sie lösen sich ziemlich schwer in Aether, Alkohol und Benzol.

0.2532 g Substanz lieferten 0.7605 g Kohlensäure und 0.13 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_2$
C	81.91	81.59 pCt.
H	5.71	5.38 »

(1)-*o*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol,
 $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Während eine grosse Zahl von theils von L. Knorr (l. c.), theils von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit L. Lederer (l. c.) dar-

gestellten Pyrrolcarbonsäuren beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und das entsprechende Pyrrol zerfallen, sublimieren die Tolyldiphenylpyrrolcarbonsäure und die übrigen noch zu beschreibenden Carbonsäuren unzersetzt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die von Baumann (l. c.) vor einiger Zeit dargestellten Pyrroldicarbonsäuren.

Die freien Pyrrole können ausnahmslos nur durch Destillation der Säuren über stark erhitzten Kalk dargestellt werden. Wir nahmen die Operation in einseitig geschlossenen Röhren, die auf einem Verbrennungsofen vorsichtig erhitzt wurden, vor. Das Tolyldiphenylpyrrol wurde auf diese Weise als rasch krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Verbindung weisse, gefederte, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° dar, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, besonders beim Erwärmen, lösen. Die Substanz destillirt unzersetzt. Der Siedepunkt liegt über 300°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.263 g Substanz gaben 0.8642 g Kohlensäure und 0.1443 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₂₃ H ₁₉ N
C	89.62	89.36 pCt.
H	6.09	6.15 »

(1)-*p*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,
 C₄H(C₆H₅)₂(CO₂ · C₂H₅)N · C₆H₄ · CH₃,

wurde dargestellt durch 2-stündiges Kochen einer Lösung von Phenacylbenzoylessigester und *p*-Toluidin (letzteres in geringem Ueberschusse) in Eisessig. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurden feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 145° erhalten, die sich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether, schwer in Ligroin lösen.

0.3147 g Substanz gaben 0.9452 g Kohlensäure und 0.1784 g Wasser.

0.4148 g Substanz gaben 14 cm³ N bei T = 15° und B = 745 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₂₆ H ₂₃ NO ₂
C	81.91	81.89 pCt.
H	6.29	6.03 »
N	3.87	3.67 »

(1)-*p*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
 C₄H(C₆H₅)₂(CO₂H)N · C₆H₄ · CH₃.

Beim Verseifen des Esters mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Kali tritt nach kurzem Kochen die Ausscheidung des schwerlöslichen Kalisalzes der neuen Säure ein. Das Salz wurde in viel heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Säure fällt in weissen, krystallinischen Flocken aus, die sich

leicht in kochendem Nitrobenzol, schwer in Aether, Alkohol und Benzol, gar nicht in Ligroïn lösen. Durch Krystallisation aus heissem Eisessig, in welchem die Substanz ziemlich leicht löslich ist, erhielten wir sie in kleinen, weissen, schwach glänzenden Blättchen, die bei 205—206° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

0.2884 g Substanz gaben 0.8653 g Kohlensäure und 0.1479 g Wasser.

0.2485 g Substanz gaben 9 cm³ N bei T = 15° und B = 747 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₂₄ H ₁₉ NO ₂
C	81.82	81.59 pCt.
H	5.31	5.38 »
N	4.16	3.97 »

(1)-*p*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol,



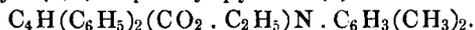
destillirt beim Erhitzen der Säure mit gebranntem Kalk als rasch erstarrendes Oel in die Vorlage über. Es krystallisirt aus Eisessig in weissen, bei 203° schmelzenden Nadeln, die bei sehr hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Dieselbe Substanz erhielt Baumann (l. c.) durch Destillation der *p*-Tolylpyrroldibenzoesäure über erhitztes Baryumoxyd. Wir können Herrn Baumann's Angaben über diesen Körper durchaus bestätigen.

0.1746 g Substanz gaben 0.5738 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.

0.1981 g Substanz lieferte 8.5 cm³ N bei T = 19° und B = 735 mm.

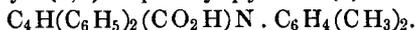
	Gefunden	Ber. für C ₂₃ H ₁₉ N
C	89.63	89.36 pCt.
H	6.32	6.15 »
N	4.76	4.53 »

(1)-*m*-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,



Aequimoleculare Mengen des Diketonsäureesters und asymmetrisches *m*-Xylidin wurden, in Eisessig gelöst, mehrere Stunden gekocht. Das Reactionsproduct war ein dickes Oel, das selbst nach langem Stehen nicht fest wurde. Wir nahmen daher von einer Analyse des Körpers Abstand. Dass die ölige Substanz der Hauptmenge nach aus dem gesuchten Ester bestand, geht aus der glatten Ueberführung derselben in die gut krystallisirende Carbonsäure hervor.

(1)-*m*-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,



Die Verseifung des Esters vollzieht sich leicht und wurde in der schon beschriebenen Weise ausgeführt. Das Kalisalz scheidet sich ebenfalls aus der Reactionsmasse in krystallirtem Zustande ab.

Durch Zersetzung desselben mit verdünnten Mineralsäuren gewannen wir die neue Säure in weissen Flocken, die durch Krystallisation aus Eisessig in weisse, bei 253—254° schmelzende Nadelchen übergeführt wurden. Sie sind mässig löslich in heissem Alkohol und Benzol und sublimiren unzersetzt.

0.3142 g Substanz gaben 0.9401 g Kohlensäure und 0.1691 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{21}NO_2$
C	81.60	81.74 pCt.
H	5.98	5.72 »

(1)-*m*-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol,
 $C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Die Darstellung aus der Säure geschah in bekannter Weise.

Das Pyrrol ist löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Aether und Benzol. Es krystallisirt in weissen, kurzen, bei 147—149° schmelzenden Nadeln, die unzersetzt destilliren.

0.2024 g Substanz gaben 0.6638 g Kohlensäure und 0.1194 g Wasser.

0.3765 g Substanz gaben 16 cm³ Stickstoff bei T = 15° und B = 748 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{21}N$
C	64.13	33.77 pCt.
H	6.37	6.28 »
N	4.89	4.33 »

(1)- α -Naphthyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,
 $C_4H_6(C_6H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)N \cdot C_{10}H_7$.

Phenacylbenzoylessigäther und α -Naphthylamin wurden 2 Stunden in Eisessiglösung gekocht. Der neue Ester krystallisirt beim Erkalten aus. Die Ausbeuten sind sehr befriedigend. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich in weissen Nadeln, oder langgestreckten Blättchen vom Schmelzpunkt 181—182° ab, die nicht ohne Zersetzung destillirt werden können.

0.3425 g Substanz lieferten 11 cm³ Stickstoff bei T = 15° und B = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{29}H_{23}NO_2$
N	3.67	3.35 pCt.

(1)- α -Naphthyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
 $C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N \cdot C_{10}H_7$.

Die Verseifung des Esters verläuft bedeutend schwieriger als dies bei den früher erwähnten Pyrrolestern der Fall war. Zur vollständigen Spaltung ist längeres Kochen mit einem erheblichen Ueberschuss concentrirten alkoholischen Kali's nothwendig. Das Kaliumsalz kry-

stallisirt aus, wodurch gegen Ende der Reaction die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt.

Das Salz ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Ganz unlöslich ist es darin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali.

Zur Darstellung der freien Säure wurde die heisse Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ausfallenden, weissen, krystallinischen Flocken aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so kleine, weisse, bei 271.5—272° schmelzende Blättchen, schwerlöslich in kochendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Die Säure sublimirt unzersetzt.

0.254 g Substanz gaben 0.7732 g Kohlensäure und 0.1138 g Wasser.

0.3147 g Substanz gaben 10.8 cm³ N bei T = 16° und B = 749 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₂₇ H ₁₉ NO ₂
C	83.02	83.29 pCt.
H	4.98	4.88 »
N	3.94	3.59 »

(1)- α -Naphthyl-(2,5)-diphenylpyrrol,
C₄H₂(C₆H₅)₂N · C₁₀H₇,

dargestellt durch Destillation der Säure über stark erhitzten, gebrannten Kalk. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Pyrrol wurde durch Krystallisation aus heissem Alkohol, in dem es sich leicht löst, gereinigt. Kleine, schwach gelb gefärbte Nadelchen, die bei 148—149° schmelzen und bei hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich.

0.228 g Substanz gaben 0.758 g Kohlensäure und 0.013 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C ₂₈ H ₁₉ N
C	90.67	90.43 pCt.
H	5.70	5.51 »

(1)- β -Naphthyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester,
C₄H(C₆H₅)₂(CO₂ · C₂H₅)N · C₁₀H₇,

entsteht durch mehrstündiges Kochen äquimolecularer Mengen Phenacylbenzoylessigäther und β -Naphthylamin in Eisessiglösung.

Beim Erkalten der Lösung schießt der Ester in kleinen, zu Drusen verwachsenen, kurzen Nadeln an, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Eisessig in feinen, zu Büscheln verwachsenen Nadelchen erhalten wurden. Sie zeigen auffallenderweise denselben Schmelzpunkt 181—182° wie das α -Naphthylderivat.

0.2055 g Substanz lieferten 6.5 cm³ N bei T = 16° und B = 744 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₂₉ H ₂₃ NO ₂
N	3.61	3.35 pCt.

(1)- β -Naphthyl-(2, 5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

Die Verseifung des Esters geht nur sehr schwierig vor sich. Stets blieb eine mehr oder minder grosse Menge desselben unangegriffen zurück. Damit der Process einigermaassen glatt verlaufe, ist es nöthig, einen sehr grossen Ueberschuss von alkoholischem Kali anzuwenden und lange (mehrere Stunden) zu erhitzen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Gemisch des Kalisalzes mit unverändertem Ester aus. Der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Kalisalzes wegen gelingt es nicht, die beiden Körper durch Behandlung mit heissem Wasser zu trennen. Das Gemisch wurde daher mit heisser, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch das Kalisalz zerlegt wurde. Das Gemenge von Ester und freier Säure filtrirten wir hierauf ab und kochten es mit sehr verdünntem, wässerigen Ammoniak aus. Die Säure geht als Ammoniumsalz, wenn auch schwer, in Lösung. Beim Ansäuern des Filtrates fällt sie in weissen Flocken aus. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens erhielten wir die Substanz in reinem Zustande und in genügender Menge. Sie ist schwer löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus viel heissem Eisessig umkrystallisirt, stellte die Säure weisse, glänzende Blättchen dar, die über 350° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

I. 0.3235 g Substanz gaben 0.9818 g Kohlensäure und 0.1427 g Wasser.

II. 0.2815 g Substanz gaben 0.8619 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{27}H_{19}NO_2$
	I.	II.	
C	82.77	83.54	83.29 pCt.
H	4.92	4.79	4.88 »

(1)- β -Naphthyl-(2, 5)-diphenylpyrrol, $C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_{10}H_7$, wurde in bekannter Weise aus der Säure dargestellt. Es ist löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol und bildet weisse, flache Nadeln oder längliche Blättchen, die bei $207-208^{\circ}$ schmelzen.

(1)-*o*-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,
 $C_4H \cdot (C_6H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

o-Amidophenol reagirt sehr leicht mit Phenacylbenzoylessigäther. Berechnete Mengen der beiden Substanzen werden in alkoholischer Lösung zwei Stunden gekocht; beim Abkühlen krystallisirt der neue Ester fast vollständig aus. Derselbe ist noch nicht ganz rein, er enthält geringe Mengen der beiden Ausgangsproducte. Von beigemengtem *o*-Amidophenol wird der Körper durch Lösen in wenig Eisessig und Fällen mit Wasser getrennt. Die in Flocken ausgeschiedene Substanz behandelt man hierauf mit stark verdünnter Natronlauge, wobei der Phenacylbenzoylessigäther ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat

wird das Pyrrolderivat durch Ansäuern wieder ausgefällt und aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt, wobei es sich in weissen, sägeförmig gezahnten Aggregaten ausscheidet, die aus vierseitigen, zugespitzten Prismen zusammengesetzt sind.

Der Körper schmilzt bei 158—159° und löst sich in wässerigem Alkali, sowie in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

I. 0.2946 g Substanz gaben 0.848 g Kohlensäure und 0.1484 g Wasser.

II. 0.4276 g Substanz gaben 1.2249 g Kohlensäure und 0.2102 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{25}H_{21}NO_3$
	I.	II.	
C	78.51	78.12	78.33 pCt.
H	5.59	5.46	5.48 »

(1)-*o*-Oxyphenyl-(2, 5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
 $C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N \cdot C_6H_4 \cdot OH$,

wurde in bekannter Weise durch Zerlegung des nach der Verseifung des Esters auskrystallisirten Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die flockig abgeschiedene Säure konnte durch Krystallisation aus Eisessig in zu Würzchen gruppirten, undeutlich ausgebildeten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 244—245° gewonnen werden. Die Verbindung sublimirt unzersetzt und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroin.

0.2194 g Substanz gaben 0.6235 g Kohlensäure und 0.0971 g Wasser.

0.5455 g Substanz gaben 19 cm³ N bei T = 20° und B = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{17}NO_2$
C	77.51	77.75 pCt.
H	4.91	4.79 »
N	3.88	3.94 »

(1)-*o*-Oxyphenyl-(2, 5)-diphenylpyrrol,
 $C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Durch Destillation der Säure über erhitzten Kalk erhält man das Pyrrol als Oel, das nach kurzer Zeit krystallisirt. Es wurde durch Lösen in verdünntem, wässerigem Alkali, Ausfällen mit Mineralsäuren und Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Feine, schwach gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in wässerigem Alkali, Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol. Schmelzpunkt 175—176°.

0.2248 g Substanz gaben 0.6985 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

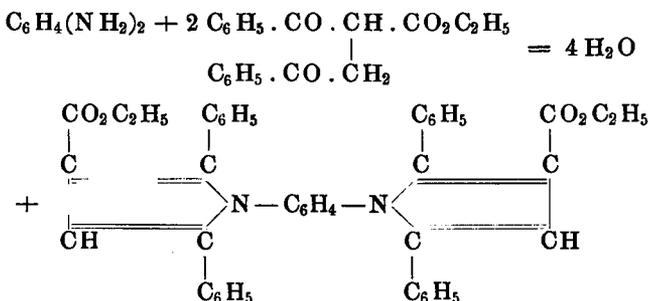
0.4251 g Substanz gaben 17 cm³ N bei T = 24° und B = 745 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}NO$
C	84.74	84.89 pCt.
H	5.22	5.46 »
N	4.39	4.50 »

(1)-*p*-Phenylendi-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure-
äther, $C_6H_4[N(CO_2 \cdot C_2H_5)(C_6H_5)_2C_4H]_2$.

p-Phenylendiamin kann auf Phenacylbenzoylessigäther unter Bildung zweier verschiedener Pyrrolderivate einwirken, je nachdem eine oder beide Amidgruppen mit dem Ester in Reaction treten. Obwohl wir einen Ueberschuss des Diamins anwandten, gelang es uns jedoch nicht, ein Monopyrrolderivat zu erhalten, es entstand jedesmal nur das Dipyrrol, während seinerzeit L. Knorr (l. c.) aus *o*-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureäther die beiden theoretisch möglichen Pyrrole isolirte.

Die Reaction vollzieht sich in unserem Falle sehr glatt, wenn man die Componenten in Eisessiglösung zwei Stunden erhitzt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Dipyrrolester schied sich schon während des Erhitzens aus und vermehrte sich mit der Dauer desselben. Der Process verläuft nach folgender Gleichung:



Die aus Alkohol umkristallisirte Verbindung stellte gelblich gefärbte, glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 249—250° vor, die in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich sind.

0.2103 g Substanz gaben 0.6215 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{44}H_{38}N_2O_4$
C	80.59	80.49 pCt.
H	5.78	5.48 >

(1)-*p*-Phenylendi-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
 $C_6H_4(N(CO_2H)(C_6H_5)_2C_4H)_2$.

Das Kaliumsalz dieser Säure scheidet sich bei der Verseifung des Esters krystallinisch aus. Es wurde durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und das Pyrrolderivat durch Umkristallisiren gereinigt. Aus heissem Alkohol setzte sich die Säure in kleinen, über 300° schmel-

zenden Krystallkörnern ab, die sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin lösen. Die Substanz sublimirt unzersetzt.

0.2597 g Substanz gaben 11 cm³ N bei T = 23° und B = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₄₀ H ₂₈ N ₂ O ₄
N	4.66	4.66 pCt.

552. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefel-sauren Salze.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. November.)

Thioschwefelsaures Kalium.

a) 3 K₂S₂O₃ + aq.

Eine Lösung des thioschwefelsauren Kaliums, die durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel und darauf folgende Behandlung mit schwefliger Säure erhalten wurde, gab nach dem Eindampfen bei 40° auf dem Wasserbade beim Verdunsten über Schwefelsäure grosse, durchsichtige, prismatische Krystalle. Nach Rammelsberg¹⁾ und Kessler²⁾ sind sie 3 K₂S₂O₃ + aq, und diese Formel wurde bestätigt.

	Ber. für 3 K ₂ S ₂ O ₃ + aq		Gefunden		
3 K ₂ O	282	47.96	47.75	—	— pCt.
3 S ₂ O ₂	288	48.98	48.73	48.65	48.98 >
aq	18	3.06	—	—	— >
	588	100.00			

Krystallsystem: monosymmetrisch.

a : b : c = 1.5517 : 1 : 1.2142.

β = 81° 20'.

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} \infty P, a = \{100\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P,$$

$$r = \{\bar{1}01\} + P \infty, t = \{\bar{2}01\} + 2 P \infty$$

$$\text{und } s = \{201\} - 2 P \infty.$$

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 296.

²⁾ Pogg. Ann. 74, 274.