

195. Angelo Angeli: Ueber die Condensationsproducte
des α -Acetylpyrrols mit dem Benzil.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem wurde von G. Magnanini¹⁾ und von mir gezeigt, dass das nadelförmige Oxylepiden Zinin's als ein γ -Diketon, und zwar als Dibenzoylstilben betrachtet werden muss; in neuerer Zeit sind die mit dem nadelförmigen Oxylepiden isomeren Verbindungen durch Japp und Klingemann²⁾ näher untersucht worden, und diese Forscher haben ferner nachgewiesen, dass durch Condensation der α -Diketone mit Ketonen der aliphatischen und aromatischen Reihe Verbindungen entstehen, welche mit den Oxylepidenen nahe verwandt sind.

Unter diesen Umständen schien es mir nicht ohne Interesse, das Verhalten der Pyrrolketone in dieser Hinsicht zu untersuchen, und es hat sich bald herausgestellt, dass das Pyrrolmethylketon mit Leichtigkeit mit Benzil Condensationsproducte liefert.

Wird ein inniges Gemenge gleicher Molekeln von α -Acetylpyrrol und Benzil mit concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich die Lauge dunkelgelb, die gebildeten Reactionsproducte werden jedoch dabei nicht vollständig in Lösung gebracht. Es bleibt vielmehr beim Filtriren der erkalteten Flüssigkeit eine fast schwarze Krystallmasse zurück, die sich unter Anwendung von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol leicht reinigen lässt. Der neue Körper stellt gelbe, glänzende Krystallblättchen dar, die bei 184° schmelzen und nach der Formel $C_{20}H_{15}NO_2$ zusammengesetzt sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{15}NO_2$
C	79.63	79.73 pCt.
H	5.23	4.99 »

In der alkalischen Lösung ist ein zweiter Körper enthalten, welcher sich daraus nach längerem Stehen als Kalisalz in fast farblosen Nadelchen ausscheidet. Ohne darauf zu achten, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und die dabei erhaltene weisse Fällung erst aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisirt. Die neue Säure hält Benzol hartnäckig zurück und es ist deshalb zu empfehlen, zum Schlusse noch einmal Alkohol als Lösungsmittel zu verwenden. Die analysenreine Verbindung bildet in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Benzol leichter lösliche, farblose, harte Krystalle, welche bei 216° schmelzen und die durch die folgende Formel ausgedrückte Zusammensetzung besitzen.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 853.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2880.

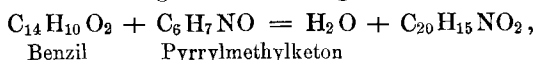
	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}NO_3$
C	75.42	75.23 pCt.
H	5.75	5.64 »
N	4.56	4.39 »

Die so erhaltene Verbindung zersetzt kohlen-saure Salze und giebt deutliche saure Reaction auf Lakmuspapier.

Das Silbersalz [$C_{20}H_{16}AgNO_3$] ist eine lichtgelbe Fällung, die aus der ammoniakalischen Säurelösung durch Silbernitrat erhalten wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}AgNO_3$
Ag	25.20	25.35 pCt.

Das α -Acetylpyrrol liefert somit bei der Condensation mit Benzil in Gegenwart von Aetzkali zwei Verbindungen, welche sich von einander durch den Gehalt einer Molekel Wasser unterscheiden. Die erstere Verbindung, welche als ein Anhydrid der zweiten zu betrachten ist, entsteht nach der folgenden Gleichung:

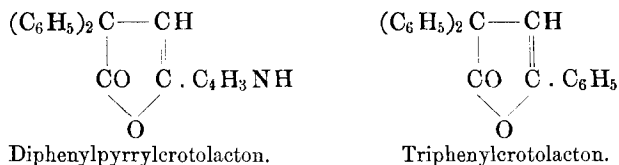


wird dann zum Theil durch das Aetzkali verseift und in das Kalisalz der zweiten sauren Substanz verwandelt:

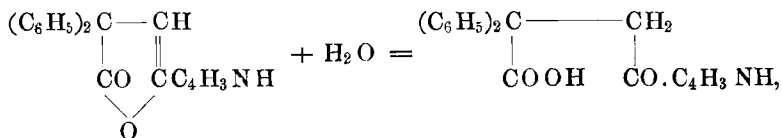


Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht die Thatsache, dass der neutrale Körper durch Erwärmen mit Aetzkali in die bei 216^0 schmelzende Säure übergeführt werden kann.

Die Constitution der beschriebenen Verbindungen lässt sich leicht aus der Analogie mit den aus Benzil und Acetophenon erhaltenen Körpern ableiten. Die gelbe Verbindung entspricht dem von Japp und Miller ¹⁾ dargestellten Triphenylcrotonlacton und ist demnach als Diphenylpyrrolcrotonlacton aufzufassen:



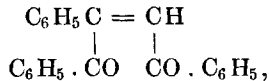
Durch Einwirkung des Aetzkalis geht sie dann in die α -Diphenyl- β -pyrrolpropionsäure über:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 179.

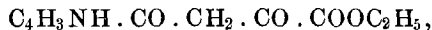
welche der α -Diphenyl- β -benzoylpropionsäure und fernerhin der Oxylepidensäure Zinin's entspricht. Die Gegenwart des freien Pyrroliminwasserstoffs in der gelben lactonartigen Verbindung wird durch ihre Fähigkeit, eine Silberverbindung zu bilden, bestätigt.

Die zwischen Benzil und Acetylpyrrol stattfindende Reaction ist somit nicht vollständig der Einwirkung des ersteren auf Acetophenon vergleichbar. Im letzteren Falle entsteht zunächst das $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol:

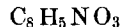


welches aber durch blosses Erhitzen in das obenerwähnte Triphenylcrotolacton übergeht. Beim Pyrrylmethylketon entsteht dagegen sofort die lactonartige Verbindung, welche durch die Aetzalkalien, ebenso wie das Triphenylcrotolacton, in die entsprechende Säure übergeführt wird.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass sich das Pyrrylmethylketon mit Leichtigkeit mit Säureestern condensiren lässt. Oxalsäurediäthylester giebt damit, wie ich gefunden habe, den Aethylester der Pyrroylbrenztraubensäure,



welcher gelbliche, bei 123° schmelzende Krystallblätter bildet, und daneben entsteht ein in goldgelben Nadeln krystallisirender Körper, welchem die Formel



zukommt. — Ich hoffe in Bälde auf diese Substanzen zurückkommen zu können, da ich überhaupt die Condensationsproducte der ketonartigen Pyrrollderivate mit Säureestern seit einiger Zeit zum Gegenstand meiner Untersuchungen gemacht habe.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician. 20. April 1890.

196. Angelo Angeli: Ueber das Dimethyläthylendiamin.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Ladenburg'sche Reducionsverfahren mittelst Natrium und Alkohol ist vor Kurzem von Ciamician und Zanetti¹⁾ zur Ueberführung der Dioxime in die entsprechenden Diamine verwendet worden. Auf diese Weise haben dieselben aus dem Succindialdoxim das Tetra-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1968 und 3176.