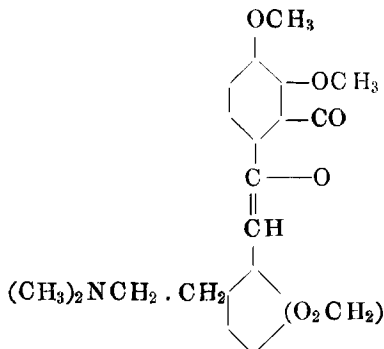


90. Felix Klingemann: Ueber das 1-Methyl-3-Diphenyl-4, 5-Diphenylpyrrolon.

[Mittheilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Laycock zwei verschiedene Bildungsweisen des 1-Methyl-3-diphenyl-4, 5-Diphenylpyrrolons beschrieben; es entsteht nämlich: 1) durch Einwirkung von Methylamin auf Dibenzoylstilben, 2) durch Erhitzen des Methylamids der Benzoyltriphenylpropionsäure. Es wurde ebendasselbe bereits erwähnt, dass die so erhaltenen Präparate im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit und im Habitus nicht ganz unerhebliche Differenzen aufwiesen, dass ihnen aber trotzdem dieselbe Constitution zuzuerkennen sei, und dass sie nur als dimorphe Modificationen derselben Verbindung aufzufassen seien. Seitdem ist es mir gelungen, beide Modificationen in messbaren Krystallen zu erhalten. Ausserdem bin ich auf eine neue Bildungsweise derselben Verbindung gestossen, über die ich zunächst berichten will. Da die Beständigkeit des Methylamids gegen Erhitzen, wie oben erwähnt, eine so ungemein grosse ist, so hielt ich es für interessant, seine Beständigkeit gegen Alkalien zu prüfen. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf derartige Amine liegen verschiedene Untersuchungen vor. Fittig¹⁾ hat durch Einwirkung von Ammoniak auf Lactone der Fettreihe Additionsproducte erhalten, die als Amide der entsprechenden γ -Oxysäuren aufzufassen sind. Diese Amide sind indessen sehr unbeständig und werden bereits durch verdünnte Alkalien in ihre Componenten gespalten. Freund und Heim²⁾ haben aus dem Methylhydrastin, dem sie die Formel:

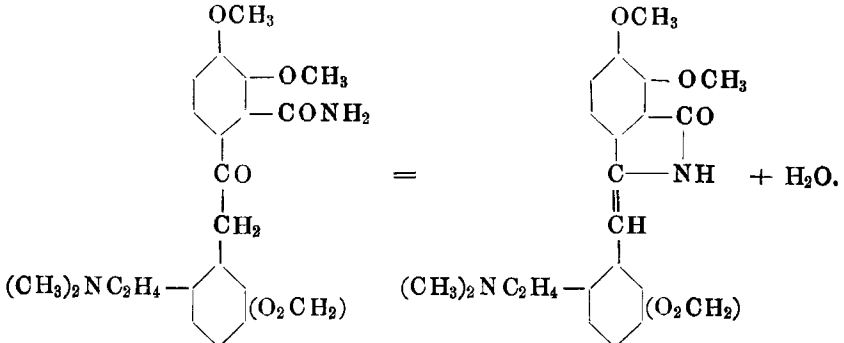


beilegen, durch Einwirkung von Ammoniak und von primären Aminen ebenfalls Additionsproducte erhalten, die sie als Amide auffassen, die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 147.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2908.

durch Anlagerung der Base an den Lactonring entstehen. Diese Amide werden aber durch Alkalien nicht in ihre Componenten gespalten, sondern unter Verlust von einem Molekül Wasser in die entsprechenden Imide übergeführt:



Das Methylamid der Benzoyltriphenylpropionsäure ähnelt weit mehr dem aus dem Methylhydrastin hervorgegangenen Amid, wie den von Fittig erhaltenen Amidon, da es sich wie ersteres von einer γ -Ketonsäure, nicht von einer γ -Hydroxysäure ableitet. In der That verhält es sich auch gegen Alkalien, wie das Methylhydrastamid; kocht man es mit alkoholischer Kalilauge, so löst es sich auf. Aus der Lösung fällt Wasser einen Niederschlag, der aus Essigsäure in schönen, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 159° erhalten wird.

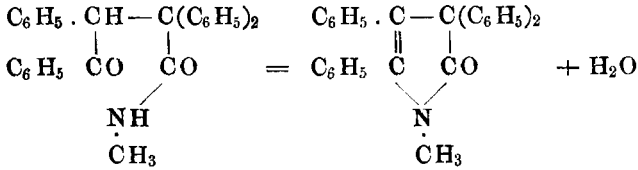
Diese Krystalle sind zwar scheinbar ganz homogen; als ich sie jedoch aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirte, schied sich zunächst eine geringe Menge feiner, weisser Nadeln aus, die durch ihren Schmelzpunkt (260°) und durch eine Stickstoffbestimmung mit dem ursprünglichen Methylamid identificirt wurden (gefunden N = 3.29, berechnet 3.34 pCt.). Beim Verdunsten der Mutterlaugen hinterblieben grosse, gelbe Krystalle mit stark gestreiften Flächen. Diese wurden aus Alkohol umkrystallisirt, und aus diesem Lösungsmittel schied sich die Substanz in denselben gelben Blättchen aus, wie auch das aus Methylamin und Dibenzoylstilben erhaltene Methyltetraphenylpyrrolon. Auch die Analyse sprach für die Formel $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$.

I. 0.2200 g gaben 0.6968 g Kohlensäure und 0.1138 g Wasser.

II. 0.0600 g gaben 1.8 ccm Stickstoff und Stickoxyd bei 12° unter 755 mm Druck; nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 1.6 ccm Stickstoff bei 12° unter 755 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C_{29}	348	86.78	86.38	—	
H_{23}	23	5.74	5.74	—	»
N	14	3.49	—	3.34	»
O	16	3.99	—	—	»
	401	100.00			

Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Benzoyltriphenylpropiomethylamid verläuft also nach der Gleichung:



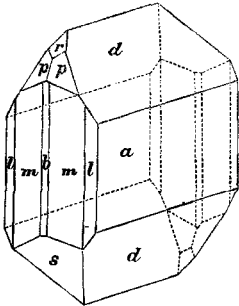
und ist durchaus der Einwirkung von Alkalien auf Methylhydrastamid an die Seite zu stellen.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Präparat wurde nunmehr aus Essigäther umkrystallisirt und so in hübschen messbaren Krystallen erhalten (Präparat I). Ebenso wurde das aus Dibenzoylstilben und Methylamin (II) und das aus Benzoyltriphenylpropiomethylamid durch Destillation erhaltene Präparat (III) in messbaren Krystallen dargestellt.

Hr. Dr. Busz, Assistent am mineralogischen Institut der Universität Bonn, hatte die Güte, die Messung der drei Präparate vorzunehmen, und hat auch auf diesem Wege die Identität derselben bewiesen. Es ist also das aus dem Dibenzoylstilben mit Methylamin erhaltene Präparat in der That identisch mit dem aus dem Methylamid der Benzoyltriphenylpropionsäure gewonnenen Lactam, und die von mir und Laycock beobachteten Modificationen der Verbindung sind nur dem Dimorphismus zuzuschreiben. Dass schon durch Umkrystallisiren aus Essigäther die eine dimorphe Modification in die andere übergeführt wurde, hat nach den Beobachtungen, welche Japp und Klingemann bei den am Stickstoff alkylirten Triphenylpyrrolonen gemacht haben, nichts Befremdendes.

Im Folgenden gebe ich die von Dr. Busz¹⁾ erhaltenen Resultate:

Die Krystalle (bis 0.5 cm gross) sind hellgelb und besitzen lebhaft glänzende Flächen. Die krystallographische Untersuchung ergab:



Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.79308 : 1 : 0.92799$$

$$\beta = 89^\circ 41'.$$

Beobachtete Formen (siehe Figur)

$$\begin{array}{ll}
 a = (010) \infty \text{P} \infty & d = (021) 2 \text{P} \infty \\
 b = (100) \infty \text{P} \infty & s = (10\bar{2}) \frac{1}{2} \text{P} \infty \\
 l = (110) \infty \text{P} & r = (102) - \frac{1}{2} \text{P} \infty \\
 m = (210) \infty \text{P} 2 & p = (111) - \text{P}
 \end{array}$$

¹⁾ Vergleiche Groth's Zeitschrift für Krystallographie 1891, Mittheilungen aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn, No. III.

Da die meisten Flächen stets gekrümmt und uneben sind, so ergaben die Messungen an den verschiedenen Krystallen ziemlich abweichende Werthe (bis über 1° Differenz). Glatt ausgebildet sind nur die Flächen von —P, die aber nicht an allen Krystallen vorhanden sind. Vorherrschend sind ausgebildet $\infty P \infty$ (010), $\infty P 2$ (210), $2P \infty$ (021), $\frac{1}{2}P \infty$ (10 $\bar{2}$), die übrigen Flächen sind meist untergeordnet vorhanden und fehlen häufig vollständig.

	Gemessen	Berechnet
Messungen: (111):(1 $\bar{1}$ 1) = 65° 5'		—
(111):(110) = 34° 10'		—
(110):(010) = 51° 35'		—
(010):(210) = 67° 55'		68° 22' 10"
(010):(021) = 28° 28'		28° 19'
(210):(02 $\bar{1}$) = 71° 21'		71° 12' 40"
(210):(111) = 37° 22'		37° 7' 10"
(10 $\bar{2}$):(100) = 60°		59° 54' 20"
(102):(100) = 59° 54'		59° 26'
(102):(210) = 61° 45'		61° 47' 20"
(10 $\bar{2}$):(210) = 62° 51'		62° 13'
(10 $\bar{2}$):(02 $\bar{1}$) = 65° 44'		65° 41' 10"
(111):(102) = 36° 2'		35° 47' 30"
(111):(1 $\bar{1}$ 0) = 79° 44'		78° 59' 20"
(111):(021) = 44° 10'		44° 3' 30"
(021):(02 $\bar{1}$) = 56° 56'		—

Die erste Mittellinie steht senkrecht auf der Symmetrieebene und bildet mit der Verticalaxe nach vorne einen Winkel von annähernd 70°. Für Roth und Blau sind die Axenebenen senkrecht zu einander orientirt.

Vergleichende Winkel:

	Präparat I.	II.	III.
$2P \infty : 2P \infty = 56° 56'$		56° 59'	56° 34'
$\infty P : \infty P = 78° 26'$		78° 16'	78° 28'
—P : —P = 62° 5'		nicht vorhanden	62° 20'
$2P \infty : \infty P \infty = 28° 28'$		28° 29'	28° 17'
$\infty P : \infty P \infty = 50° 47'$		50° 52'	50° 46'