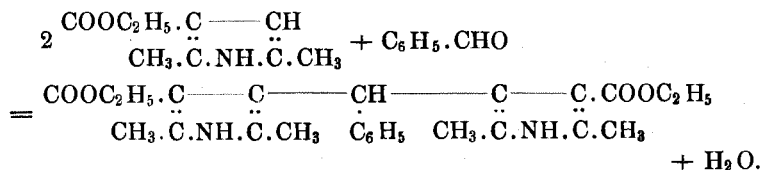


270. Franz Feist: Ueber Condensation von Pyrrolen
und Pyrrolcarbonsäureestern mit aromatischen Aldehyden.

[V. Abhandlung über Pyrrolderivate.]

(Eingegangen am 18. April 1902, mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ waren die Gründe angedeutet, weshalb die Einwirkung von Aldehyden auf in α -Stellung methylierte Pyrrolverbindungen untersucht wurde. Die Frage, ob die Wasserstoffatome solcher Methylgruppen in α -Stellung durch die benachbarte Ringäthylenbindung in ähnlicher Weise labilisirt und zu Condensationen befähigt würden, wie es die Ringdoppelbindung N:C im α -Picolin und Chinaldin thut, wird von den Thatsachen verneint. Man kann keine Pyrrolderivate mit ungesättigten Seitenketten in α -Stellung — wie ursprünglich gewünscht — durch Aldehydcondensation erzeugen. Die Producte, die thatsächlich aus einer Reihe von Pyrrolderivaten mit aromatischen Aldehyden dargestellt worden sind und über die hierunter berichtet werden soll, kommen auch nicht in der Weise etwa zu Stande, dass das Aldehydsauerstoffatom mit den Imidwasserstoffen zweier Pyrrolmoleküle als Wasser austritt, obwohl ja gerade das Imidwasserstoffatom durch die gemeinsame Wirkung der beiden Aethylenbindungen des Pyrrolringes acide Eigenschaften und erhöhte Reactionsfähigkeit erlangen soll²⁾. Die Aldehydgruppe greift vielmehr am Kohlenstoff des Pyrrolkerns ein, sodass Dipyrrolarylmethanderivate entstehen, z. B.:



Der Constitutionsbeweis aller hierher gehörigen Condensationsproducte ergibt sich aus Folgendem:

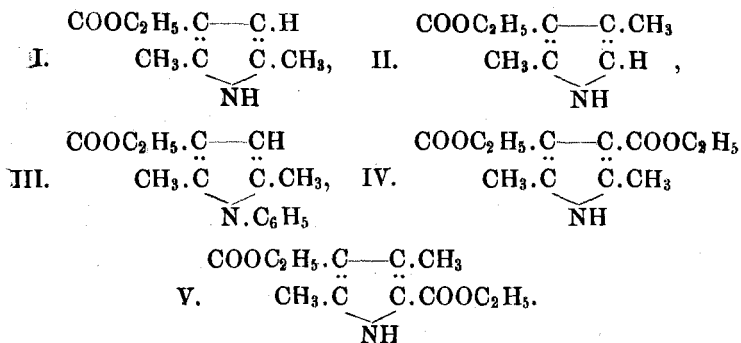
1. Nur solche Pyrrolderivate sind der Condensation mit Aldehyden zugänglich, welche mindestens ein an Kohlenstoff gebundenes Kernwasserstoffatom besitzen, einerlei ob am Ringstickstoff Wasserstoff oder Alkyl gebunden ist. Demgemäss liessen sich condensiren: 2.5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester (I), 2.4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester (II), 1-Phenyl-2.5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureester (III), 2.4-Dimethylpyrrol und *N*-Phenylpyrrol.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1537 [1902].

²⁾ Marckwald, Ann. d. Chem. 279, 10 [1894]; diese Berichte 28, 1501 [1895]; Erlenmeyer jr., Journ. f. prakt. Chem. 62, 145 [1900].

2. Dagegen sind nicht condensirbar alle Pyrrolderivate mit vier an Ringkohlenstoff gebundenen Substituenten, auch wenn die Imidogruppe intact ist, z. B. 2,5-Dimethylpyrroldicarbonsäureester (IV), 2,4-Dimethylpyrroldicarbonsäureester (V) und die entsprechende Ester-säure.

3. Es ist nach diesen Erfahrungen auch die Annahme auszu-schliessen, dass der Angriff des Aldehyds primär am Stickstoff statt-finde und dann Umlagerung bezw. Wanderung des Aldehydrestes an den Pyrrol Kernkohlenstoff einträte, denn dann dürfte einerseits 1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3 carbonsäureester (III) nicht mit Aldehyd reagiren — was der Fall ist —, und andererseits wäre zu erwarten, dass die primären *N*-Derivate sich bei beiden Dimethyldicarbon-säure-estern bilden und auffangen lassen müssten.



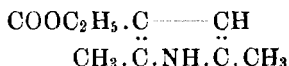
4. Verbindungen des Pyrrols, welche mehr als ein an Kohlenstoff gebundenes Kernwasserstoffatom besitzen, wie Pyrrol, Dimethylpyrrol, *N*-Phenylpyrrol, können natürlich mit Aldehyden auch in anderem Molekularverhältniss als 2:1 reagiren. So ist vom *N*-Phenylpyrrol ein Condensationsproduct mit Benzaldehyd zu gleichen Molekülen erhalten worden.

Schlussfolgerung: Marckwald, Henrich u. A.¹⁾ zeigen, dass Doppelbindungen C:C, ebenso C:N und N:N denselben lockernden (reactiven) Einfluss auf an benachbarten Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff ausüben, wie andere negative Gruppen (CO, NO₂ etc.). So werden die Herzig-Zeisel'schen Alkylierungen der 1,3-Phenole, die Condensationen der Methylgruppen des α -Picolins, Chinaldins, Dimethylbenzimidazols, wie des Indens, und die saure Natur der Imidgruppe des Pyrrols, Pyrazols und Glyoxalins einheitlich erklärt. Stets aber sind es Wasserstoffe an (der Aethylengruppe etc.) be-

¹⁾ Marckwald, diese Berichte 28, 1501 [1895]; Henrich, »Ueber die neg. Natur ungesättigter Radicale«, S. 41 [1900]; Thiele, Ann. d. Chem. 306, 114 [1899]; Knoevenagel, Ann. d. Chem. 311, 217, 223 [1900].

nachbarten Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atomen, die aufgelockert, labilisiert oder sauer gemacht werden. In neueren Abhandlungen wird dies noch besonders ausgesprochen¹⁾. Die Reactionen, welche die leichte Ersetzbarkeit solcher Wasserstoffatome darthun, sind, neben Salzbildung und Alkylierung, die Condensationen mit salpetriger Säure, Oxalester, Nitrosodialkylanilin, Diazoniumsalzen und Aldehyden²⁾. Letzterenfalls tritt entweder der Aldehydsauerstoff mit zwei Wasserstoffatomen einer Methylen- oder Methyl-Gruppe³⁾ aus, oder er entnimmt aus zwei Molekülen je ein solches labiles Wasserstoffatom⁴⁾, oder es findet Aldolcondensation⁵⁾ statt.

Wenn nun der Ester



weder mit seinen Methylgruppen noch der Imidogruppe, die sämtlich »benachbart« zu einer resp. zwei Aethylen-doppelbindungen im Ringe⁶⁾ sind, mit Aldehyden reagirt, so ist dies an sich schon auffällig. Noch merkwürdiger ist aber, dass Wasserstoffatome, welche selbst einer der Aethylengruppen direct anhaften — in α - wie in β -Stellung — labil sind und trotz Concurrenz mit Methyl- und Imido-Gruppe die Condensation bewirken⁷⁾. Es liegt hier also einer der

¹⁾ Henrich, loc. cit. S. 21; Vorländer, Ann. d. Chem. **320**, 71 [1902]; Erlenmeyer, loc. cit.

²⁾ Vergl. z. B. Reissert, diese Berichte **30**, 1030 [1897]; W. Wislicenus, diese Berichte **30**, 1479 [1897]; **33**, 771 [1900]; Erlenmeyer, diese Berichte **22**, 1484 [1889]; Thiele, diese Berichte **33**, 666 [1900]; Sachs, diese Berichte **33**, 961 [1900].

³⁾ Ladenburg, diese Berichte **19**, 439, 2578 [1886] u. s. w.; Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. **273**, 277 [1893]; Vorländer, diese Berichte **29**, 1840 [1896]; Ann. d. Chem. **294**, 260 [1897]; Thiele, Ann. d. Chem. **319**, 148 [1901]; Marckwald, diese Berichte **28**, 1502 [1895].

⁴⁾ Komnenos, Ann. d. Chem. **218**, 158 [1883]; Knoevenagel, Ann. d. Chem. **281**, 25 [1894].

⁵⁾ Koenigs, diese Berichte **32**, 223 [1899]; **34**, 4322 ff. [1901].

⁶⁾ Vergl. Thiele, Ann. d. Chem. **319**, 226 [1901]. Piperiden, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{CH}_3$, condensirt sich weder mit Benzaldehyd noch mit Oxalester.

⁷⁾ Man vergl. Thiele, Ann. d. Chem. **306**, 116 [1899]; »Andererseits verliert eine Doppelbindung, die einen Einfluss auf benachbarte Wasserstoffatome ausübt, selbst um so mehr an Reactionsfähigkeit, je stärker dieser Einfluss ist«. Ferner Thiele, Ann. d. Chem. **319**, 160 [1901]: »Das Bromlacton ... hätte dann die Formel:



d. h. Brom stände am doppelgebundenen Kohlenstoff, was gänzlich unverträglich mit der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit des Halogenatoms wäre«.

Fälle vor, die eine Erweiterung der Henrich'schen Regel bedingen, deren Ursache nicht ohne Weiteres ersichtlich ist. Fälle gleicher Art sind z. B. die Bildung der Dithiénylarylmethane von Töhl und Nahke¹⁾, die Bildung der Pyrrolazoverbindungen²⁾, ferner die Aldehydcondensationen³⁾ mit Benzol und Toluol, in welch' letzterem Falle, wiederum, trotz der Concurrrenz der Methylgruppe, nicht Dibenzylarylmethan, sondern Ditolyarylmethan entsteht.

Die folgenden Condensationen sind in der Regel so ausgeführt worden, dass Gemenge von zwei Molekülen des Pyrrolderivates auf ein Molekül Aldehyd im Oelbade zum Schmelzen gebracht und dann, unter Zusatz von wenig gepulvertem Kaliumbisulfat⁴⁾ bis auf eine gewisse, jeweils verschiedene Temperatur erwärmt wurde, bei welcher Wasserabspaltung flott von statten ging. Einzelne einfache Pyrrole, z. B. Dimethylpyrrol condensiren sich schon in der Kälte heftig mit Aldehyden unter starker Farbstoffbildung, sodass dort keine gut charakterisirten Producte isolirbar sind. — Die Condensationsproducte wurden dann meist durch Wasserdampf von unverändertem Aldehyd befreit und durch Umkrystallisiren oder Umfällen gereinigt.

Es sind hübsch krystallisirte, hochschmelzende, farblose — bei Anwendung von Nitroaldehyden gelbe — Verbindungen, die nicht alle die Fichtenspahnreaction leicht und deutlich liefern. Die vorhandenen Carboxäthylgruppen sind — wenn beide Nachbarstellen durch Phenyl oder Carboxäthyl besetzt sind — oft schwer verseifbar. Der Reduction zu hydrirten Verbindungen setzten die Condensationsproducte, wie die Pyrrolcarbonsäureester selbst, ziemlichen Widerstand entgegen. Es entstehen zwar basische Verbindungen, doch ist es nicht gelungen, reine Reductionsproducte zu gewinnen.

Ein Theil der Versuche ist im Verein mit den Herren Dr. B. Widmer⁵⁾ und Dr. J. Sakowitsch⁶⁾ ausgeführt und in deren Dissertationen ausführlicher niedergelegt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2205 [1896].

²⁾ O. Fischer und Hepp, diese Berichte 19, 2252 [1886].

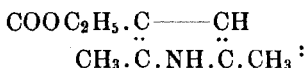
³⁾ Baeyer, diese Berichte 6, 220 [1873]; 7, 1180 [1874]; Griepentrog, Ann. d. Chem. 242, 329 [1887]. Indessen lässt sich Benzol nicht direct alkyliren noch durch Diazverbindungen in Azokörper überführen.

⁴⁾ Bei den Pyrrolen mit vier Seitenketten (an C) wurden auch Chlorzink und Natriumäthylat bei Temperaturen bis zu 170° als Condensationsmittel benutzt, doch stets ohne Erfolg.

⁵⁾ Diss. Zürich 1901.

⁶⁾ Diss. Zürich 1902 (im Druck).

Condensationen des 4,6-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureesters



Mit Benzaldehyd: Bis-dimethylpyrrolcarbonsäureester-phenyl-methan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{C}_4\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$.

5 g Ester und 6 g Benzaldehyd (theor. 1.6 g), im Oelbade geschmolzen, scheinen auf Zusatz von 0.1–0.2 g Kaliumbisulfat bei 120° Wasser abzuspalten. Die Schmelze erstarrt noch in der Hitze zu einer weissen, aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse (7 g). Nach der Destillation mit Wasserdampf zur Verjagung des überschüssigen Aldehyds, wird das Product durch öfteres Umlösen aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 228° erhalten. Es ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform. Durch Säuren wird es nicht in die Componenten gespalten. Zur Analyse wurde stets bei 110–115° getrocknet.

0.1404 g Sbst.: 0.3687 g CO_2 , 0.0890 g H_2O . — 0.1111 g Sbst.: 0.2905 g CO_2 , 0.0749 g H_2O . — 0.1657 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 714 mm). — 0.1146 g Sbst.: 7.2 ccm N (11.5°, 725 mm). — 0.1150 g Sbst.: 7.2 ccm N (11.5°, 725 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 71.03, H 7.10, N 6.63.

Gef. » 71.03, 71.31, » 7.05, 7.49, » 6.69, 7.15, 7.19.

Mit *p*-Nitrobenzaldehyd: Bis-dimethylpyrrolcarbonsäureester-*p*-nitrophenyl-methan, $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_4\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$.

2 g Ester und 1 g Aldehyd schmelzen bei 114°, condensiren sich stürmisch bei 120° (mit KHSO_4). Das Gemenge wird momentan fest. Verarbeitung wie oben.

Aus gewöhnlichem Alkohol krystallisirt es in hübschen gelbgrünen Nadelchen vom Schmp. 275.5°.

0.1868 g Sbst.: 16.2 ccm N (25°, 720 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.14.

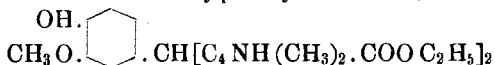
Mit *m*-Nitrobenzaldehyd: Bis-dimethylpyrrolcarbonsäureester-*m*-nitrophenyl-methan.

2 g Ester und 1 g Aldehyd condensiren sich bei 110° unter stürmischem Aufbrausen und werden momentan fest. — Aus Alkohol hübsche Krystalle. Schmp. 214°.

0.2100 g Sbst.: 17.5 ccm N (21°, 721 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. N 8.99. Gef. N 8.99.

Mit Vanillin: Bis-dimethylpyrrolcarbonsäureester-oxy-methoxyphenyl-methan,



2 g Ester, 1 g Vanillin. Condensirt sich bei 118° langsamer als bei den vorhergehenden Versuchen; das Product bleibt hellrothbraun. Bei zu hoher

Temperatur wird die Ausbeute schlecht. Umkrystallisirt aus 50-proc., dann aus gewöhnlichen Alkohol.

Krystallinisches Pulver. Schmp. 216°.

0.2124 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{28}H_{32}N_2O_6$. Ber. N 6.24. Gef. N 6.28.

Mit Zimmtaldehyd: Bis-dimethylpyrrolcarbonsäureester-styryl-methan, $C_6H_5.CH:CH.CH[C_4NH(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$.

2 g Ester und 0.8 g Aldehyd, bei 120° condensirt, erstarren langsam. Durch Lösen in Alkohol und vorsichtigen Ligroinzusatz von ausfallenden harzigen Verunreinigungen befreit, krystallisirt die Verbindung aus dem Filtrat in weissen Kryställchen. Schmp. 243°.

0.1142 g Sbst.: 6.6 ccm N (25°, 724 mm).

$C_{27}H_{32}N_2O_4$. Ber. N 6.13. Gef. N 6.27.

Mit Salicylaldehyd: Bis-dimethylpyrrolcarbonsäureester-*o*-oxyphenylmethan, *o*-HO.C₆H₄.CH[C₄NH(CH₃)₂COOC₂H₅]₂.

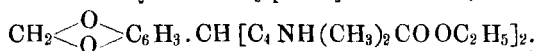
2 g Ester und 0.8 g Aldehyd, condensirt bei 115°. Die Schmelze wird dunkelrothbraun und hinterbleibt nach der Dampfdestillation als schwarzes, in Aether unlösliches Harz. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur Trübung wird der beigemengte Farbstoff als Harz gefällt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Condensationsproduct als weisses Pulver ab. Durch Wiederholung des Verfahrens lassen sich aus dem Harz weitere Mengen gewinnen. Zur weiteren Reinigung wird in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

Weisses Pulver. Schmp. 212°. Schon durch Luftsauerstoff oxydirt es sich zu einem rothen Farbstoff. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid beim Erhitzen tiefroth.

0.1646 g Sbst.: 9.65 ccm N (26°, 728 mm).

$C_{25}H_{30}N_2O_5$. Ber. N 6.29. Gef. N 6.22.

Mit Piperonal: Bis-dimethylpyrrolcarbonsäureester-methylenedioxyphenyl-methan,



2 g Ester und 1.5 g Piperonal. Die Condensation verläuft bei 130° unter Braunfärbung. Die Masse wird zäh und dick. Man reinigt vom Piperonalüberschuss durch Wasserdampf und Waschen mit Aether, Lösen in Alkohol und vorsichtiges Fällen mit Wasser bis zur Trübung.

Hübsche kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 110°.

0.1090 g Sbst.: 6.3 ccm N (20.5°, 723 mm).

$C_{26}H_{30}N_2O_6$. Ber. N 6.00. Gef. 6.26.

Condensationen des 2.4-Dimethylpyrrol-3-carbon-
säureesters, $COOC_2H_5 . \overset{O}{\underset{O}{C}} - \overset{O}{\underset{O}{C}} . CH_3$
 $CH_3 . \overset{O}{\underset{O}{C}} . NH . CH$

Der Ester wurde nach Knorr¹⁾ dargestellt. Betreffs der Eigenschaften ist hinzuzufügen, dass unter 35 mm Druck der Siedepunkt bei 181—182°

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 325 [1886].

liegt. Der Ester condensirt sich mittels Kaliumbisulfat sehr leicht — schon bei 90—120° — mit Aldehyden. Die Producte werden meist nicht direct fest bei der Reaction; die Reactionsmasse wurde durch Dampfdestillation von Aldehyd befreit, dann in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und vorsichtig mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die abgeschiedenen, direct von reichlich gebildeten Farbstoffen befreiten Condensationsproducte werden schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Der Ester wurde condensirt

mit Benzaldehyd: Bis-2.4-dimethylpyrrol-3-carbonsäureester-phenyl-methan.

Aus 1 g Ester und 0.63 g Aldehyd, bei 90—100° condensirt. — Hübsch ausgebildete Kryställchen vom Schmp. 188°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer in Aether, leicht in Alkohol und Aceton. 0.1388 g Sbst.: 8.7 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{25}H_{30}N_2O_4$. Ber. N 6.63. Gef. N 6.92.

Mit *p*-Nitrobenzaldehyd: Bis-2.4-dimethylpyrrol-3-carbonsäureester-*p*-nitrophenyl-methan.

Aus 1 g Ester und 0.9 g Aldehyd, bei 120° condensirt, stellt schwefelgelbe Nadelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 192° dar; unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig.

0.1441 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 720 mm.)

$C_{25}H_{29}N_3O_6$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.03.

Mit Anisaldehyd wurde ebenso ein in weissen Nadelchen vom Schmp. 171—172° krystallisirendes Product erhalten.

Condensation des 1-Phenyl-2.5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureesters, $COOC_2H_5.C \text{ ————— } CH$
 $CH_3.C.N(C_6H_5).C.CH_3^1)$,

mit Benzaldehyd (0.45 g auf 1 g Ester) geht bei 120—130° unter Braunfärbung von Statten und liefert, nach der gewohnten Verarbeitung, ein in farblosen Nadelchen (aus Alkohol) krystallisirendes Product:

$C_6H_5.CH[C_4N(C_6H_5)(CH_3)_2].COOC_2H_5)_2$

vom Schmp. 160°. Es ist in kaltem Alkohol, sowie in Aether verhältnissmässig schwer löslich.

0.1296 g Sbst.: 0.3656 g CO_2 , 0.0803 g H_2O . — 0.1286 g Sbst.: 6 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{27}H_{38}N_2O_4$. Ber. C 77.35, H 6.62, N 4.87.

Gef. » 76.93, » 6.88, » 5.16.

Mit *p*-Nitrobenzaldehyd entsteht analog ein in hellgelblichen Nadelchen krystallisirendes Product.

¹⁾ Die Darstellung dieses Esters s. diese Berichte 35, 1546 [1902].

Condensation des 1-Phenylpyrrols mit Benzaldehyd.

N-Phenylpyrrol¹⁾ (3 g) condensirt sich mit Benzaldehyd (2.1 g) auch ohne Hülfe eines Condensationsmittels bei 120° schon allmählich, bei Kaliumbisulfatzusatz rasch und stürmisch von 106° ab unter starker Farbstoffbildung. Bei 120° ist die Condensation beendet; das Product ist nach dem Erkalten fest. Es entstehen zwei Verbindungen; die eine wird durch erschöpfende Extraction des Rohproductes im Soxhlet mit hochsiedendem Ligroïn, aus welchem sie sich beim Erkalten als blassrosa Pulver abscheidet, erhalten und durch Lösen in Aceton und Fällern mit Alkohol gereinigt. Die Verbindung schmilzt bei 231°, ist beinahe unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Essigester, Chloroform und Aceton. Die Analysen der bei 105° getrockneten Verbindung ergeben auf die Formel $(C_{18}H_{15}N)_x$ passende Werthe, die sich nicht mit einem einfachen Condensationsproduct von Phenylpyrrol und Benzaldehyd in Einklang bringen lassen. Auf die Ermittlung der Constitution dieses Products wurde kein Werth gelegt.

0.0900 g Stbst.: 0.2843 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1292 g Stbst.: 0.3460 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1267 g Stbst.: 0.4091 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.0820 g Stbst.: 4.8 ccm N (23°, 723 mm). — 0.1182 g Stbst.: 7.2 ccm N (21°, 713 mm). — 0.1690 g Stbst.: 10.0 ccm N (18°, 712 mm). — 0.1949 g Stbst.: 11.0 ccm N (19°, 726 mm). — 0.1386 g Stbst.: 7.8 ccm N (14°, 724 mm).

$(C_{16}H_{15}N)_x$.

Ber. C 86.87,

H 6.76,

N 6.33

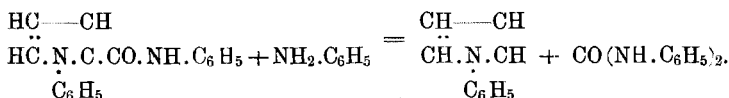
Gef. » 86.15, 86.41, 86.50, » 6.13, 6.71, 6.62, » 6.29, 6.49, 6.39, 6.19, 6.30.

¹⁾ Köttnitz (Journ. für prakt. Chem. [2] 6, 143 [1873]) hat übersehen, dass bei der Darstellung des *N*-Phenylpyrrols durch Destillation von schleimsaurem Anilin nebenbei beträchtliche Mengen *symm.*-Diphenylharnstoff entstehen, vermuthlich deshalb, weil er sein Rohdestillat durch anhaltendes Waschen und Umkrystallisiren mit Wasser reinigte und dadurch den Harnstoff entfernte. Wird aber das Rohdestillat bei 38 mm Druck destillirt, so geht fast reines Phenylpyrrol bei 140° über, viel höher erst Diphenylharnstoff, der auch in der Vorlage erstarrt. Völlige Trennung gelingt durch kalten Petroläther, in welchem Phenylpyrrol spielend löslich ist. Der schwer lösliche Diphenylharnstoff wird aus Alkohol in schönen, ziemlich langen Nadeln, Schmp. 235—236°, erhalten.

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.20.

Gef. » 72.79, » 5.35, » 13.68, 13.81.

Die Bildung desselben ist wohl so zu deuten, dass bei der Destillation des schleimsauren Anilins primär *N*-Phenylpyrrolcarbonsäureanilid entsteht — wie aus schleimsaurem Ammonium ja auch Carbopyrrolamid —, und dass dieses sich mit freiem Anilin umsetzt in *N*-Phenylpyrrol und *s*-Diphenylharnstoff:



Das durch Ligroin von vorstehender Verbindung befreite Rohproduct wurde mit Aceton extrahirt; aus der rothen Lösung liessen sich durch Alkohol schwach roth gefärbte Flocken fällen, die durch Wiederholen der Behandlung mit Aceton und Alkohol in ein weisses Pulver vom Schmp. 265.5° verwandelt wurden. Der Körper löst sich in Aceton, Chloroform und Essigester mit Leichtigkeit, schwer nur in Alkohol und garnicht in Aether. Die Analyse zeigt, dass ein Condensationsproduct aus 1 Mol. Phenylpyrrol und 1 Mol. Benzaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser vorliegt.

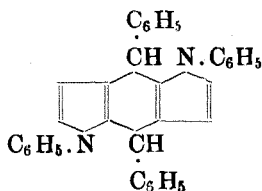
Benzal-1-Phenylpyrrol, $C_6H_5 \cdot CH : C_4H_2N \cdot C_6H_5$.

0.1267 g Sbst.: 0.4091 g CO_2 , 0.0715 g H_2O . — 0.1121 g Sbst.: 6.4 ccm N (18° , 720 mm).

$C_{17}H_{13}N$. Ber. C 88.31, H 5.63, N 6.07.

Gef. » 88.06, » 6.27, » 6.24.

Es ist indessen nicht ausgeschlossen, dass die Verbindung das doppelte Molekulargewicht besitzt und etwa



constituirt ist.

2.4-Dimethylpyrrol reagirt mit Aldehyden — versucht wurden Benzaldehyd und *p*-Nitrobenzaldehyd — schon beim Mischen in der Kälte ohne Condensationsmittel heftig und unter starker (rother) Farbstoffbildung. Aus dem harzartigen Product wurden durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Ligroin pulverige Substanzen erhalten, die sich an der Luft alsbald wieder roth färbten und verharzten. Die Isolirung reiner Producte war unmöglich.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.