

denn bei der ersten Destillation des Gemisches geht die Hauptmenge bei 150—155° über. Durch weitere Fractionirung kann man aber zu keinem reineren Producte kommen, auch wenn man dieselbe unter vermindertem Drucke vornimmt. Die gebildete Verbindung wird immer mehr, sei es durch Dissociation, sei es durch Oxydation, wieder zerstört.

Mit der Isovaleriansäure endlich bekommt man ganz negative Resultate, und gelingt es, aus dem Gemisch durch wiederholte Destillation die Salpetersäure von der Valeriansäure wieder vollständig abzutrennen, während bei jeder Operation ein bedeutender, höher siedender Rückstand (Oxydationsproducte) hinterbleibt.

Die Isolirbarkeit der reinen, gemischten Anhydride scheint also auf nur zwei Glieder der homologen Reihe, die Essigsäure und die Propionsäure, beschränkt zu sein.

Das Studium dieser Verbindungen werden wir fortsetzen.

Genf, chemisch-pharmaceutisches Universitätslaboratorium.

415. Amé Pictet und A. Steinmann: Ueber Carbonsäuren des *N*-Phenylpyrrols.

(Eingegangen am 24. Juni 1902.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte theilt F. Feist¹⁾ die Beobachtung mit, dass bei der Darstellung des *N*-Phenylpyrrols durch Destillation von schleimsaurem Anilin nebenbei beträchtliche Mengen *symm.*-Diphenylharnstoff entstehen und erklärt die Bildung dieses Körpers dadurch, dass aus schleimsaurem Anilin primär *N*-Phenylpyrrolcarbonsäureanilid entsteht — wie aus schleimsaurem Ammonium ja auch Carbopyrrolamid — und dass dieses sich mit freiem Anilin umsetzt in *N*-Phenylpyrrol und *symm.*-Diphenylharnstoff.

Diese Angabe von Feist veranlasst uns, die Resultate einiger Versuche, die in der Dissertation des Einen von uns²⁾ sowie in den Archives des Sciences physiques et naturelles³⁾ bereits niedergelegt worden sind, auch hier kurz mitzuthemen. Diese Resultate bestätigen die Ansicht von Hrn. Feist und erlauben ausserdem, einen Einblick in den Mechanismus der Bildung der Pyrrole aus den schleimsauren Salzen der primären Aminbasen, resp. des Ammoniaks, zu gewinnen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1654 [1902].

²⁾ A. Steinmann, Sur quelques dérivés du pyrrol. Diss. Genève 1901.

³⁾ Archives des Sc. phys. et nat. (4) 13, 342 [1902].

Unterwirft man, wie es Köttnitz¹⁾ zuerst that, das neutrale schleimsaure Anilin der trocknen Destillation, so bekommt man ein Destillat, welches ausser Phenylpyrrol und Anilin noch zwei andere Körper enthält. Die Abscheidung derselben erfolgt am besten folgendermaassen: Das Rohproduct wird mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf behandelt, wobei das flüchtige Phenylpyrrol entfernt wird. Im Kolben bleibt eine Lösung von salzsaurem Anilin und eine unlösliche Substanz zurück. Letztere wird abfiltrirt und mit kaltem Chloroform ausgezogen, das einen Theil der Masse auflöst. Der in Chloroform ungelöst gebliebene Antheil ist der von Feist ebenfalls isolirte *symm.*-Diphenylharnstoff. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet er lange, weisse Nadeln, die bei 235° schmelzen und alle Eigenschaften sowie die Zusammensetzung der genannten Verbindung besitzen:

0.2549 g Sbst.: 0.6894 g CO₂, 0.1318 g H₂O. — 0.2724 g Sbst.: 33.55 ccm N (16.5°, 717 mm). — 0.2028 g Sbst.: 24.8 ccm N (15.5°, 719 mm).

C₁₃H₁₂N₂O. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. » 73.76, » 5.75, » 13.44, 13.45.

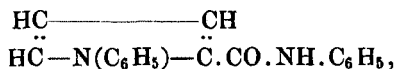
Der von dem Chloroform aufgenommene Körper wird durch Abdestilliren des Lösungsmittels als eine krystallinische, kaum gefärbte Substanz wiedergewonnen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in seidenglänzenden, dünnen, weissen Nadeln vom Schmp. 136°. Er ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Wasser und Petroleumäther unlöslich, und zeigt in alkoholischer Lösung die Fichtenspahnreaction nicht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C₁₇H₁₄N₂O.

0.1421 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 729 mm).

C₁₇H₁₄N₂O. Ber. C 77.86, H 5.34, N 10.69.

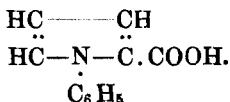
Gef. » 77.79, » 5.47, » 10.87.

Diese Verbindung ist das *N*-Phenylpyrrol- α -carbonsäureanilid,



dessen intermediäre Bildung Feist vermuthet hat. Durch kurzes Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 150° spaltet es sich glatt in Anilin und

N-Phenylpyrrol- α -monocarbonsäure,



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 6, 143 [1873]

Zur Gewinnung derselben wird der Röhreninhalt zur Trockne eingedampft, der Rückstand in kaltem Wasser wieder aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Es fällt dabei ein weisser Körper aus, den man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol reinigt.

0.3187 g Sbst.: 0.8234 g CO₂, 0.1421 g H₂O. — 0.3364 g Sbst.: 23.2 ccm N (17°, 718 mm).

C₁₁H₉NO₂. Ber. C 70.59, H 4.81, N 7.49.

Gef. » 70.46, » 4.95, » 7.52.

Die Phenylpyrrolcarbonsäure bildet kleine, weisse Nadeln, die bei 166° unter Zersetzung schmelzen. Sie zerfällt dabei in Kohlensäure und *N*-Phenylpyrrol, welches durch seinen Schmp. 62°, seine blauviolette Fichtenspahnreaction und seine übrigen Eigenschaften charakterisirt wurde.

In kaltem Wasser ist die Säure unlöslich; kochendes Wasser löst sie langsam unter Zersetzung in Kohlendioxyd und Phenylpyrrol, das sich mit den Dämpfen verflüchtigt. In Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig ist sie leicht löslich, in Aether weniger, in Petroleumäther nicht. Ihre alkoholische Lösung, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, färbt den Fichtenspahn allmählich violett. Wahrscheinlich beruht diese Reaction auf einer langsamen Bildung von Phenylpyrrol, und gehört der Säure selbst nicht an.

Wir haben folgende Salze der Phenylpyrrolcarbonsäure dargestellt:

Das Ammoniumsalz wird beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung auf dem Wasserbade in Phenylpyrrol, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, kann aber in Form schöner, weisser Krystalle durch langsames Eindunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure erhalten werden.

Das Silbersalz entsteht durch Zusatz von Silbernitrat zu der mit Natron genau neutralisirten Lösung der Säure. Es bildet ein weisser Niederschlag, der sich am Lichte ziemlich rasch schwärzt.

0.2079 g Sbst.: 0.0765 g Ag.

C₁₁H₉NO₂Ag. Ber. Ag 36.72. Gef. Ag 36.80.

Das Kupfersalz, in ähnlicher Weise bereitet, fällt als amorphes, hellgrünes Pulver aus. Es enthält Krystallwasser, das bei 110° entweicht, indem die Substanz eine dunklere, fast schwarze Farbe annimmt. Das Salz ist in Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich.

0.5501 g Sbst.: 0.1004 g CuO.

(C₁₁H₉NO₂)₂Cu. Ber. Cu 14.60. Gef. Cu 14.57.

Das Calciumsalz bildet sich durch Digestion der Säure mit Calciumcarbonat bei gelinder Wärme. Es scheidet sich beim Einengen der filtrirten Lösung in weissen Krystallen aus, die allmählich

sich rosaroth färben. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser; dasselbe konnte nicht direct bestimmt werden, weil bei 100—110° das Salz schon eine weitere Zersetzung erleidet.

0.3818 g Sbst.: 0.0497 g CaO.

(C₁₁H₈NO₂)₂Ca. Ber. Ca 9.30. Gef. Ca 9.30.

Der Methylester, aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in blendend weissen Blättchen. Er schmilzt bei 88° und siedet ohne Zersetzung bei 282° (uncorr.). Er ist in Wasser unlöslich, in den üblichen organischen Solventien leicht löslich und färbt den Fichtenspahn nicht.

0.1840 g Sbst.: 0.4820 g CO₂, 0.0959 g H₂O.

C₁₂H₁₁NO₂. Ber. C 71.64, H 5.47.

Gef. » 71.44, » 5.79.

Der auf ähnliche Weise bereitete Aethylester ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 289° siedet und gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie der Methylester zeigt.

0.2737 g Sbst.: 0.7245 g CO₂, 0.1492 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO₂. Ber. C 72.56, H 6.05.

Gef. » 72.19, » 6.06.

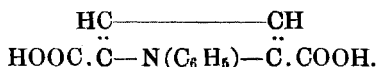
Das oben erwähnte Phenylpyrrolcarbonsäureanilid entsteht nur in kleiner Menge bei der trocknen Destillation des schleimsauren Anilins, offenbar deswegen, weil es bei der hohen Temperatur zum grössten Theil weiter zerfällt. Es lag der Gedanke nahe, eine bessere Ausbeute an diesem Körper dadurch zu erzielen, dass das schleimsaure Salz nicht bis zu seiner vollständigen Zersetzung, sondern nur bis auf eine mittlere Temperatur erhitzt wurde. Der Versuch entsprach dieser Erwartung und erlaubte uns zugleich, die Existenz noch weiterer intermediärer Producte zu constatiren.

Wird das schleimsaure Anilin im Paraffinbade während einer Stunde auf 240° erhitzt, so schmilzt es zu einer dunklen Masse, indem fast bloss Wasser und nur wenig Anilin und Phenylpyrrol entweichen. Bei der Aufarbeitung des Rückstandes zeigte es sich, dass derselbe keine Spur Diphenylharnstoff und nur kleine Mengen von Phenylpyrrol enthielt. Er bestand hauptsächlich aus einem Gemisch des oben beschriebenen Anilids mit den Anilinsalzen zweier Säuren. Mit Natronlauge behandelt, wurde er nämlich bereits in der Kälte angegriffen, indem unter gleichzeitiger Abscheidung von Anilin ein Theil der Substanz in Lösung ging¹⁾. In der alkalischen Lösung

¹⁾ Der in Alkalien unlösliche Rückstand lieferte durch Verseifung mit alkoholischem Kali bei 150° grosse Mengen von Phenylpyrrolmonocarbonsäure, bestand also fast ausschliesslich aus dem entsprechenden Anilid.

brachte alsdann Salzsäure eine voluminöse Fällung einer Säure hervor, die sich mit der Phenylpyrrolmonocarbonsäure als identisch erwies. Im Filtrat derselben konnten wir aber noch eine zweite, löslichere Säure auffinden, die sich beim Concentriren der Lösung in kleinen, nadelförmigen Krystallen abschied. Dieser Körper ist die

N-Phenylpyrrol- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure,



Diese Säure lässt sich aus wenig heissem Wasser umkrystallisiren. Sie ist nämlich viel beständiger als die Monocarbonsäure und wird nicht wie diese durch Kochen mit Wasser zersetzt. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Eisessig leicht, weniger in Benzol, Aether und Chloroform, nicht in Petroleumäther. Sie besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; auf 235—240° erhitzt, zersetzt sie sich in Kohlensäure und Phenylpyrrol, welches an seinen charakteristischen Eigenschaften erkannt wurde. In alkoholischer Lösung färbt sie den Fichtenspahn weder in der Kälte noch in der Wärme.

0.2031 g Sbst.: 0.4630 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₂H₉NO₄. Ber. C 62.34, H 3.90.

Gef. » 62.17, » 4.04.

Das Silbersalz fällt als schwere, weisse Masse auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Natron genau neutralisirten Lösung der Säure aus. Es färbt sich am Lichte allmählich hellbraun, doch viel langsamer als das entsprechende Salz der Monocarbonsäure.

0.5237 g Sbst.: 0.2542 g Ag.

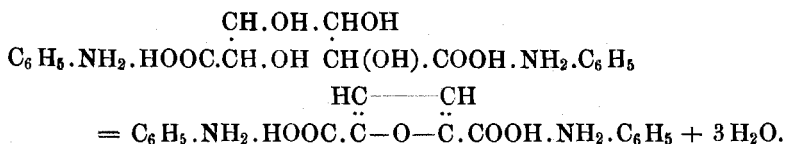
C₁₂H₇NO₄Ag₂. Ber. Ag 48.52. Gef. Ag 48.54.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass beim Erhitzen des neutralen schleimsauren Anilins auf 240° hauptsächlich folgende Producte entstehen:

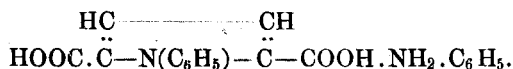
Das Anilinsalz der Phenylpyrroldicarbonsäure,
 » » » Phenylpyrrolmonocarbonsäure,
 » Anilid der Letzteren.

Diese Verbindungen stellen die ersten Producte der pyrogenen Zersetzung dar und zerfallen erst bei höherer Temperatur, unter Bildung der Endproducte: Phenylpyrrol, Anilin, Kohlensäure und Diphenylharnstoff. Der Gang der gesamten Reaction lässt sich also, unserer Ansicht nach, durch folgende successiv verlaufende Phasen veranschaulichen:

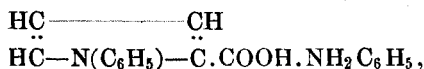
1. Das schleimsaure Salz verwandelt sich zuerst, unter Verlust von 3 Molekülen Wasser, in das entsprechende Salz der Dehydro-schleimsäure:



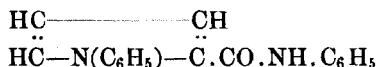
2. Durch eine partielle Dissociation des letzteren Salzes wird ein Molekül Anilin frei, welches auf den Ringsauerstoff einwirkt, unter Bildung des sauren Anilinsalzes der Phenylpyrroldicarbonsäure:



3. Durch Kohlensäureabspaltung liefert dieses das Anilinsalz der Monocarbonensäure:



welches alsdann zum grösseren Theil in Anilin, Kohlensäure und Phenylpyrrol, zum kleineren Theile aber auch in Wasser und das Anilid



zerfällt.

4. Endlich reagirt ein Theil dieses Anilids mit dem in Freiheit gesetzten Anilin, wie Feist es annimmt, unter Bildung von Phenylpyrrol und *symm.*-Diphenylbarnstoff.

Genf. Chemisch-pharmaceutisches Universitätslaboratorium.

416. Amé Pictet und E. Patry: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die Phenanthridin- und Acridin-Jodmethylate.

(Eingegangen am 24. Juni 1902.)

Vor einigen Jahren hat Decker¹⁾ gefunden, dass das Chinolinjodmethylat durch Alkalien in der Wärme zersetzt wird, unter Bildung von *N*-Methylchinolon und einer scharf riechenden Base, die er für *N*-Methyldihydrochinolin hielt. In gleicher Weise liefert das Pyridinjodmethylat *N*-Methyldihydropyridin, während das zu gleicher Zeit offenbar entstehende Methylpyridon eine weitere Veränderung erleidet und nicht isolirt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3326 [1892].