

**454. Eugen Khotinsky und Raphael Patzewitch:
Über die Kondensation der aromatischen Carbinole mit Pyrrol.**

[Vorläufige Mitteilung].

(Eingegangen am 28. Juli 1909.)

Man hat schon lange versucht, zu den Homologen des Pyrrols durch seine Kondensation mit Alkoholen zu gelangen. So hat Dennstedt¹⁾ das Pyrrol mit Methyl- und Äthylalkohol kondensiert, indem er beide Dämpfe über erhitztes Zink leitete. Bei dieser Reaktion, die einen sehr komplizierten Vorgang darstellt, bildet sich ein Gemisch von homologen Körpern.

Wie andererseits bekannt ist, besitzen die aromatischen tertiären Carbinole eine sehr bewegliche Hydroxylgruppe und lassen sich mit Anilin, Phenol usw. mit Leichtigkeit kondensieren; so dachten wir, daß die aromatischen Carbinole auch mit Pyrrol kondensiert werden könnten. Wir haben eine Reihe primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Carbinole untersucht und haben uns überzeugt, daß nur solche tertiäre Carbinole, die dem Triphenylcarbinol analog sind, mit Pyrrol in essigsaurer Lösung sich leicht kondensieren.

Anthranol, das man auch als ein tertiäres Carbinol betrachten kann, kondensiert sich mit dem Pyrrol nicht. Was die sekundären und primären Carbinole anbetrifft, wie *Benzhydrol*, *Fluorenol* und *Benzylalkohol*, so geben diese überhaupt keine stickstoffhaltigen Produkte, wenn man auch zu der als Kondensationsmittel dienenden Essigsäure einen Tropfen Schwefelsäure oder etwas Zinkchlorid hinzufügt.

Triphenyl-pyrrol-methan, $(C_6H_5)_3C.C_4H_4N$.

3.25 g Triphenylcarbinol werden mit 0.85 g Pyrrol und 8.5 g Eisessig unter Rückflußkühlung erhitzt. Anfangs geht das Triphenylcarbinol in Lösung, und nach kurzer Zeit fällt das Kondensationsprodukt aus. Man erwärmt noch einige Minuten zum Sieden und läßt dann erkalten. Die Ausbeute an rohem Produkt ist quantitativ. Das so erhaltene Triphenyl-pyrrol-methan ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in Äthylenbromid und in Nitrobenzol, aus welchen es umkrystallisiert werden kann. Schmp. 253°.

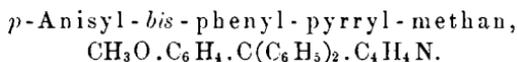
0.2057 g Sbst.: 8.5 ccm N (17°, 732 mm).

$C_{23}H_{19}N$. Ber. N 4.53. Gef. N 4.59.

Wir wollten in derselben Weise die *Benzilsäure*, die in ihrer Konstitution dem Triphenylcarbinol sehr analog ist, mit Pyrrol kondensieren. Aber diese Säure ergibt weder in freiem Zustande, noch in Form ihres Methyl-esters mit

¹⁾ Diese Berichte **23**, 2562 [1890]; **24**, 2559 [1891].

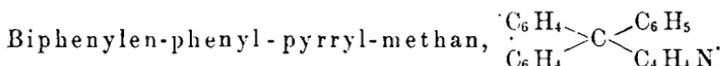
dem Pyrrol Kondensationsprodukte, auch nicht, wenn man zu der Essigsäure Chlorzink hinzufügt.



3 g *p*-Anisyl-diphenyl-carbinol wurden mit einem kleinen Überschuß von Pyrrol (1 g) und 7 g Eisessig am Rückflußkühler 15 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt als graugelber Niederschlag ab, der abfiltriert und an der Saugpumpe mit kalter Essigsäure ausgewaschen wird. Das *p*-Anisyl-*bis*-phenyl-pyrryl-methan ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol; leicht löslich hingegen in heißem Eisessig, Benzol, Äther, Chloroform und Nitrobenzol. Aus Benzol-Ligroin oder aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, wird die Substanz fast weiß und schmilzt bei 172—176°.

0.1370 g Sbst.: 5 ccm N (19°, 725 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}$. Ber. N 4.13. Gef. N 3.97.

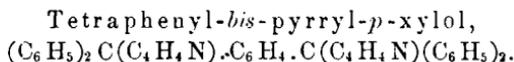


Biphenylen-phenyl-carbinol kondensiert sich schwerer mit Pyrrol als die vorige Substanz. 0.95 g Biphenylen-phenyl-carbinol, 0.35 g Pyrrol und 5 g Essigsäure werden am Rückflußkühler einige Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Man fügt zu dem Reaktionsprodukt, ohne zu filtrieren, Benzol, bis der Niederschlag in Lösung gegangen ist, und neutralisiert dann die Essigsäure mit sehr konzentrierter Kaliumcarbonatlösung. Die dunkel-farbige Benzolschicht wird im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Tierkohle entfärbt, filtriert und durch Verdunsten zur Krystallisation gebracht.

Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Das so erhaltene Biphenylen-phenyl-pyrryl-methan ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, löst sich aber schwerer in Ligroin. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin schmilzt es bei 210°.

0.1597 g Sbst.: 6.6 ccm N (15.5°, 713 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.50.



1.30 g Tetraphenyl-xylenglykol, 0.6 g (ein kleiner Überschuß) Pyrrol und 15 g Essigsäure werden eine Viertelstunde am Rückfluß-

kühler zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Kondensationsprodukt wird mit Wasser, Alkohol und Ligroin ausgewaschen. Tetraphenyl-*bis*-pyrryl-*p*-xylyl ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Benzol, Chloroform und heißem Nitrobenzol.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt.

0.1286 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 722.5 mm).

$C_{40}H_{32}N_2$. Ber. N 5.18. Gef. N 4.66.

Alle oben zitierten Kondensationsprodukte des Pyrrols mit den verschiedenen tertiären Carbinolen zeigen deutlich die Fichtenspan-Reaktion.

Wir haben auch das Biphenyl-diphenyl-carbinol — $C_6H_5.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$ — mit dem Pyrrol zu kondensieren versucht. Dieses Carbinol hat sich aber zu dieser Kondensation als ungeeignet erwiesen, weil es mit größerer Leichtigkeit ein Molekül Wasser abspaltet und in schön krystallisiertes Diphenyl-fluoren übergeht. Diese Umwandlung wurde bereits von F. Ullmann beschrieben, als er das Carbinol mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte; wir haben uns überzeugt, daß diese Umwandlung schon durch Erhitzen mit Essigsäure vor sich geht.

Die Stellung, in der der Pyrrolkern mit dem Carbinolrest verbunden ist, ist noch nicht bestimmt und wird Gegenstand einer späteren Arbeit werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

455. A. Grete: Bestimmung der Phosphorsäure in saurer Lösung mit alkalischer Molybdatlösung und Leim.

[Aus dem Laboratorium der Schweiz. Agrikulturchem. Anstalt in Zürich.]

(Eingegangen am 26. Juli 1909.)

Im Jahrgang 21, Heft 13, S. 2762 dieser Berichte vom Jahre 1888 habe ich eine neue Methode der titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in saurer Lösung durch Molybdänsäure und Leim beschrieben, welche an Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Resultate sich unbedingt einer gewichtsanalytischen Methode der Phosphorsäurebestimmung ebenbürtig gezeigt hat. Seit jener Zeit ist unablässig an der Vervollkommnung derselben gearbeitet worden, und die Resultate sind in der Praxis unserer Anstalt gelegentlich der Ausführung von mehr als 100000 Analysen so oft geprüft, daß die folgenden Vorschriften über die Ausführung der Methode als zuverlässig gelten können.