

VII. Oxydation von 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin mit Jod.

Die Oxydation des 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazins wurde mit Jod, wie oben erwähnt, ausgeführt. Beim Titrieren mit alkohol. Jod-Lösung ist es ratsam, mehr Wasser hinzuzufügen als beim Oxydieren der anderen R-dihydro-phenarsazin-Derivate, in denen R = Methyl, Äthyl, usw. ist, da man unter dieser Bedingung das Ende der Reaktion besser erkennt. Bei der Oxydation des 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazins, insbesondere wenn es verunreinigt ist, ist es von Nutzen, eine geringe Menge Bicarbonat zuzufügen, wodurch die Erkennung des Reaktions-Endes gleichfalls erleichtert wird. Das Produkt der Oxydation von 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin mit Jod ist Phenarsazinsäure, was durch die Analysen, den Schmelzpunkt und andere Eigenschaften des erhaltenen Produktes bestätigt wurde. Die Isolierung der Phenarsazinsäure wurde ebenso durchgeführt wie oben bei der Oxydation des Dihydro-phenarsazin-oxyds.

VIII. Oxydation des Phenoxarsins mit Jod.

Das Phenoxarsin-oxyd wurde mit alkohol. Jod-Lösung, wie oben erwähnt, oxydiert. Es wurden 100–150 ccm Wasser zugefügt. Das Ende der Reaktion war gut zu erkennen. Die bei der Oxydation sich bildenden Jod-Ionen wurden mit frisch vorbereitetem Silberoxyd gefällt. Das sich abscheidende Produkt ist mit der Phenoxarsinsäure identisch. Schmp. 221–222° (statt 219°).

IX. Oxydation des Triphenyl-arsins.

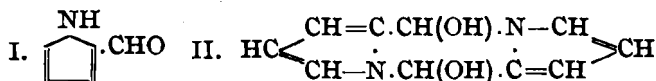
Das auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene Oxydationsprodukt des Triphenyl-arsins wurde von der Jodwasserstoffsäure durch Neutralisation mit Natronlauge befreit. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft. Die sich hierbei abscheidende Substanz erwies sich als identisch mit dem Triphenyl-arsin-dihydroxyd. Schmp. 112–114° (statt 115°).

20. B. Emmert und K. Diehl: Über α -Pyrrol-aldehyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

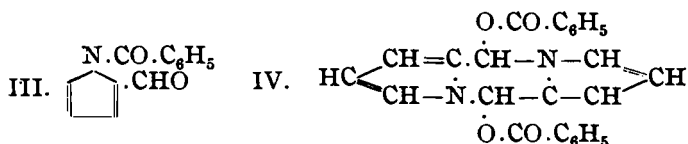
Wie nach einer vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchung¹⁾ auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen zu schließen ist, steht α -Pyrrol-aldehyd (I) in Lösung mit einer höher molekularen Form in einem Gleichgewicht, welches vom Lösungsmittel abhängig ist. Für die höher molekulare Verbindung dachten wir an eine Formel (II), welche Jacobson²⁾ für den α -Pyrrol-aldehyd zur Erwägung gestellt hatte.



¹⁾ B. 62, 1733 [1929].

²⁾ Meyer u. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. II, 3, 183 [1920].

Durch Benzoylierung gelang es nun, die beiden im Gleichgewicht befindlichen Produkte zu stabilisieren und die so erhaltenen Benzoylprodukte nebeneinander zur Abscheidung zu bringen, wodurch die obige Anschauung eine weitere Stütze erhält. Die Einwirkung des Benzoylchlorids auf den Aldehyd ließen wir in Petroläther vor sich gehen, da aus unseren früheren Molekulargewichts-Bestimmungen hervorgeht, daß durch Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphthalin) als Lösungsmittel das Gleichgewicht erheblich zugunsten der höher molekularen Form verschoben ist. Die eine der erhaltenen Substanzen erwies sich durch Zusammensetzung, Molekulargewicht und Bildung eines Phenyl-hydrazons als *N*-Benzoyl- α -pyrrol-aldehyd (III). Die gleiche Substanz konnte ohne Nebenprodukt auch aus Pyrrol-aldehyd-Natrium und Benzoylchlorid erhalten werden. Die andere Substanz hat bei gleicher Zusammensetzung bedeutend höheren Schmelzpunkt und das



doppelte Molekulargewicht. Sie ist als das Dibenzoylprodukt des dimeren α -Pyrrol-aldehyds aufzufassen, und wir geben ihr die Formel IV. Zwei analoge Produkte entstanden, als wir statt Benzoylchlorid *p*-Methylbenzoylchlorid unter gleichen Verhältnissen auf den α -Pyrrol-aldehyd einwirken ließen.

Dem festen α -Pyrrol-aldehyd schreiben wir, wie schon früher³⁾ bemerkt, die dimolekulare Formel II zu.

Beschreibung der Versuche.

N-Benzoyl- α -pyrrol-aldehyd.

1.8 g α -Pyrrol-aldehyd, 2 g feinst gepulverte Pottasche und 30 ccm Petroläther wurden mit $\frac{1}{3}$ einer Lösung von 2 g Benzoylchlorid in 10 ccm Petroläther vermischt und auf der Maschine geschüttelt. Nach 2 Stdn. wurde ein weiteres Drittel Benzoylchlorid hinzugefügt usw. Nach 8-stdg. Schütteln und längerem Stehen, wurde die Lösung, welche noch unveränderten Pyrrol-aldehyd enthielt, abfiltriert. Der Rückstand wurde nach 1-maligem Waschen mit Petroläther 3-mal mit Ligroin vom Sdp. 120—130° ausgekocht, die Lösung im Vakuum verdunstet und der Eindampf-Rückstand aus Ligroin unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Wir erhielten ein Gemisch von großen, häufig aneinander gereihten Quadern und kleinen, derben Kristallen. Zur Trennung⁴⁾ wurde bei Zimmer-Temperatur einige Stdn. mit Methylalkohol geschüttelt, wobei die Quadern in Lösung gingen. Nach dem Eindunsten wurde der zurückbleibende *N*-Benzoyl- α -pyrrol-aldehyd aus kochendem Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 90°.

0.1744 g Sbst.: 0.4624 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.2914, 0.5165 g Sbst. in 33.8 g Äther: $\Delta = 0.109$, 0.185°. — 8.0 mg Sbst. in 104.8 mg Campher: $\Delta = 15.4^\circ$.

C₁₂H₉O₂N. Ber. C 72.33, H 4.56, Mol.-Gew. 199.

Gef. „ 72.34, „ 4.70, „ 171, 178, 198.

³⁾ l. c., S. 1735.

⁴⁾ Bei kleinen Substanzmengen geschieht die erste Trennung vorteilhaft durch Auslesen der Kristalle.

Die gleiche Verbindung erhält man einheitlich durch Schütteln von α -Pyrrol-aldehyd-Natrium mit der molekularen Menge Benzoylchlorid in Ligroin und darauf folgendes Kochen unter Rückfluß. Reinigung wie oben.

N-Benzoyl- α -pyrrol-aldehyd-Phenyl-hydrazon: 0.75 g Aldehyd und 0.5 g Phenyl-hydrazin wurden bei Gegenwart von wenig absol. Alkohol gelinde erwärmt. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird aus Alkohol umkrystallisiert. Grüngelbe, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 154°.

0.2240 g Sbst.: 0.6134 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

C₁₈H₁₅ON₃. Ber. C 74.70, H 5.23. Gef. C 74.71, H 5.27.

Benzoyl-Produkt des dimeren α -Pyrrol-aldehyds (IV).

Die oben genannten, in kaltem Methylalkohol wenig löslichen Krystalle reinigt man durch Umlösen aus siedendem Methylalkohol oder Benzin. Aus Methylalkohol flache Rhomboeder mit Durchkreuzungs-Zwillingen. Schmp. 178°.

4.699 mg Sbst.: 12.440 mg CO₂, 1.98 mg H₂O. — 2.919 mg Sbst.: 0.185 ccm N (21°, 750 mm). — 6.6, 5.9 mg Sbst. in 70.1, 61.1 mg Campher: $\Delta = 9.0, 9.1^\circ$.

C₂₄H₁₈O₄N₂. Ber. C 72.33, H 4.56, N 7.04, Mol.-Gew. 398.

Gef. „ 72.20, „ 4.71, „ 7.26, „ 4.18, 4.25.

N-[*p*-Methyl-benzoyl]- α -pyrrol-aldehyd.

Die Darstellung war zunächst analog wie die der Benzoyl-Verbindung. Das Rohprodukt wurde nach Waschen mit Petroläther wegen seiner Neigung, zunächst ölig auszufallen, unter Zusatz von Tierkohle mehrere Mal aus Ligroin umkrystallisiert. Auch hier waren zwei Arten von Krystallen zu beobachten, nämlich große, farblose Platten (monomolekulare Verbindung) und zu Büscheln vereinigte, feine Nadelchen (dimolekulare Verbindung). Es krystallisiert zunächst die monomolekulare Form ziemlich rein aus, bei weiterem Eindunsten fallen aber beide Krystallsorten. Man kann die leichteren Nadelchen durch Abschlämmen von den Krystallplatten ohne weiteres trennen. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin lassen sich letztere dann völlig reinigen. Schmp. 79–80°. Flache Prismen.

4.740 mg Sbst.: 12.700 mg CO₂, 2.25 mg H₂O. — 7.8 mg Sbst. in 88.4 mg Campher: $\Delta = 16.0^\circ$.

C₁₉H₁₁O₂N. Ber. C 73.20, H 5.20, Mol.-Gew. 213. Gef. C 73.07, H 5.31, Mol.-Gew. 220.

N-[*p*-Methyl-benzoyl]-pyrrol-aldehyd-Phenyl-hydrazon: Krystallisiert aus Methylalkohol in gelben, dünnen Prismen. Schmp. 146°.

0.0450 g Sbst.: 5.35 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₉H₁₇ON₃. Ber. N 13.86. Gef. N 13.93.

[*p*-Methyl-benzoyl]-Produkt des dimeren α -Pyrrol-aldehyds.

Darstellung vergl. oben. Umkrystallisieren aus Ligroin. Schmp. 167 bis 168°.

4.626 mg Sbst.: 12.385 mg CO₂, 2.13 mg H₂O. — 2.1 mg Sbst. in 20.7 mg Campher: $\Delta = 9.4^\circ$.

C₂₆H₂₂O₄N₂. Ber. C 73.20, H 5.20, Mol.-Gew. 426. Gef. C 73.02, H 5.15, Mol.-Gew. 432.