

anderen Versuchen betrachten würde. Wir glauben, deutlich darauf hingewiesen zu haben, daß 1. die von uns beobachtete Drehwertsteigerung in Gegenwart von Alkali, 2. der Überführungsversuch in Gegenwart von Alkali, 3. die Analyse der Kupfer-Alkali-Verbindungen zusammen betrachtet, das uns eindeutig erscheinende Resultat unserer Abhandlung liefert. Die Steigerung des Drehwertes der Cellulose-Kupfer-Lösung durch Alkali zeigt, wie wir oben nochmals hervorhoben, daß vor Zusatz von Alkali bereits Kupfer als Anion-Bestandteil vorhanden sein muß. Daß nach Zusatz von Alkali das Kupfer als Anion in die Erscheinung tritt, ist durch den Überführungsversuch erwiesen, denn die Wanderung der blauen Schicht zur Anode ist nicht zu leugnen. Wir haben also vor und nach Zusatz von Natronlauge aniones Kupfer und bei Abwesenheit von Natronlauge auch kationes Kupfer in den Lösungen, welch letzteres wir mit Hrn. Traube für selbstverständlich halten. Die Deutung, die Hr. Traube »mit seinen auf anderem Wege gewonnenen Anschauungen« unsern Überführungsversuchen jetzt geben will, ist aber tatsächlich genau die gleiche, die wir gegeben haben und die wir viel kürzer als Hr. Traube durch die Worte ausdrückten: »das Alkali verdrängt kationogenes Kupfer in das Anion«. Hiernach vermögen wir Hrn. Traube nicht zu folgen, wenn er in seiner Kritik unserer Arbeit zu dem Ergebnis kommt, daß die von uns angewendete Formulierung der zur Diskussion stehenden Reaktion »aus den von uns mitgeteilten Versuchen nicht abzuleiten ist«.

Zusammenfassend ergibt sich für uns, daß wir keine Veranlassung gehabt haben, uns auf die erste Mitteilung Hrn. Traubes zu beziehen, und daß wir nach wie vor der Auffassung sind, daß durch die Auseinandersetzung mit der zweiten Traubenschen Arbeit die Rechte von Hrn. Traube von uns genügend beachtet worden sind.

82. Erich Benary und Wilhelm Lau: Über Oxy-pyrrol-Derivate. (III. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1923.)

In ähnlicher Weise, wie die Synthese von Oxy-pyrrol-Derivaten auf dem β -Amino-crotonsäure-ester analog konstituierte Verbindungen ausgedehnt worden ist, ist insbesondere die Prüfung der Verwertbarkeit der Methode bei den Amino-crotonsäurenitrilen (Dinitrilen) in Angriff genommen worden. Im Hinblick auf die Mitteilungen von W. Küster¹⁾ und von H. Fischer²⁾, die das von Benary und Silbermann aus β -Amino-crotonsäure-ester erhaltenen Pyrrol³⁾ bereits einer näheren Untersuchung unterzogen haben, beschreiben wir im Folgenden einige noch unvollständige Versuche, um dem einen von uns bzw. Mitarbeitern die Fortführung zu sichern, die durch den Krieg und die äußeren Umstände verzögert worden ist.

¹⁾ W. Küster und W. Maag, B. 56, 55 [1923]; W. Küster, H. 121, 149 [1922].

²⁾ H. Fischer und M. Herrmann, H. 122, 1 [1922].

³⁾ B. 46, 1363 [1913].

Diacetonitril gibt, wie der entsprechende Ester, leicht ein C-Chlor-acetyl- bzw. Bromacetyl-derivat. Aus diesen ließ sich jedoch bisher das Oxy-pyrrol nicht rein isolieren, obwohl zweifellos, wie an der Fichtenspan-Reaktion erkennbar, bei Chlorwasserstoff-Entziehung Pyrrolbildung eintritt. Allgemein erfordert die Darstellung der Oxy-pyrrole bisweilen die Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, die im Einzelfalle richtig getroffen werden müssen. Das Vorliegen einer C-Chloracetylverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ ergab sich mit Sicherheit, aus deren Verhalten gegen Kaliumsulhydrat. Bei der Reaktion damit resultierte hier lediglich das entsprechende Sulfid, $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$, während beim β -Amino-crotonsäure-ester Ringschluß zu einem Thiophen-Derivat erfolgt⁴⁾. In diesem Sulfid lassen sich die Aminogruppen leicht durch Hydroxyle unter Bildung des Dienols, $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$, ersetzen. Unschwer gelingt die Gewinnung des Oxy-pyrrols I hingegen aus dem *N*-Phenyl-diacetonitril⁵⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$. Das Pyrrol ähnelt in seinem Verhalten dem des entsprechenden Pyrrols mit der Ester- an Stelle der Cyangruppe⁶⁾. Es liefert analog eine Isonitrosoverbindung und ein Nitrimin II. Letzteres erfährt mit starker Natronlauge eine ähnliche Ringaufspaltung, wie der *N*-Methyl-3-oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäure-ester⁷⁾. Es werden 2 Mol. Wasser aufgenommen, wobei vermutlich eines zur Ringsprengung dient, während gleichzeitig die Cyan- in die Carbamidgruppe verwandelt wird, so daß dem Produkt die Formel eines 3-Carbamido-4-phenylimido-acetoxalsäure-nitramids, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ zukommen dürfte. Damit steht das Verhalten im Einklang. Die Substanz ist ein Enol und läßt sich, nicht ganz scharf, als einbasische Säure titrieren. Phenyl-hydrazin wirkt darauf unter Abspaltung von je 1 Mol. Wasser und Ammoniak ein, offenbar erfolgt nach Art der E. Fischer'schen Indol-Synthesen hier Ringschluß zu einem Indolenin-Derivat, wahrscheinlich von der Konstitution III. Unter Indolbildung reagiert, wie früher erwähnt⁷⁾, auch das Aceton-oxalsäure-nitramid mit Phenyl-hydrazin.

Beim Benzoacetodinitril ließ sich ebenfalls in der üblichen Weise eine Chloracetylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ gewinnen. Sie reagierte, ebenso wie das *N*-Phenyl-chloracetyl-diacetonitril, mit Kaliumsulhydrat dem Chloracetyl-diacetonitril analog, unter Sulfidbildung. Neigung zur Reaktion unter Bildung von Thiophen-Derivaten scheint demnach bei den Dinitrilverbindungen nicht zu bestehen, es dürfte dies auf die größere Haftfestigkeit der Aminogruppe in dieser Verbindungsklasse im Vergleich mit den entsprechenden Estern zurückzuführen sein. Auffallend verhielt sich das Chloracetyl-benzoacetodinitril bei dem Versuch zur Darstellung des Oxy-pyrrols daraus. Es wurde dabei ein dunklerroter Farbstoff erhalten, dessen Analyse zwar die Zusammensetzung des erwarteten Pyrrols ergab, aber unmöglich auf Grund der intensiven Farbe dieses selbst sein konnte. Ihm kommt vielleicht die Konstitution eines Hydrats IV zu, denn es erwies sich als bimolekular. Da zunächst die Bildung einer durch Oxydation entstandenen indigoiden Verbindung in Betracht gezogen wurde,

⁴⁾ Benary und Baravian, B. 48, 593 [1915].

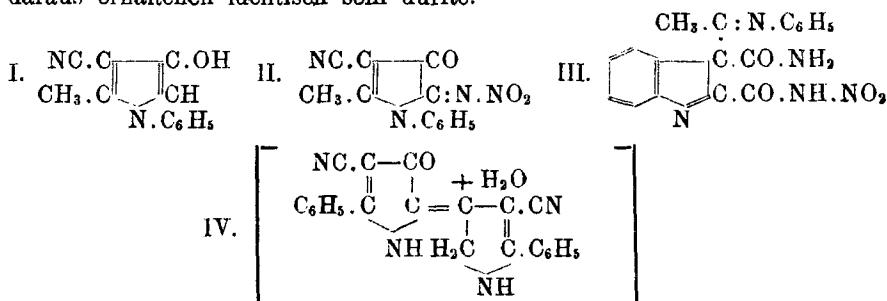
⁵⁾ E. v. Meyer, J. pr. [2] 77, 499 [1908].

⁶⁾ Benary und Konrad, B. 56, 44 [1923].

⁷⁾ Benary und Silbermann, l. c.

erfolgte die Vornahme der Reaktion in einer Wasserstoffatmosphäre, was aber keine Änderung des Reaktionsverlaufes zur Folge hatte. Gegen die Bildung einer indigoiden Substanz unter Oxydation sprechen im übrigen auch die Analysenzahlen. Ob hier eine Beziehung zu dem intensiv farbigen Kondensationsprodukt aus dem 3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäure-ester mit konz. Salzsäure²⁾ besteht, muß noch dahingestellt bleiben. Wie aus Benzocacetodinitril entstehen ähnliche Farbstoffe auch aus anderen substituierten Dinitrilen, deren Untersuchung uns beschäftigt.

Bei der Gelegenheit sei zu der Mitteilung von H. Fischer und Marianne Herrmann²⁾ bemerkt, daß der Farbstoff aus dem 5-Methyl-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure-ester mit Diazobenzochlorid nicht neu ist, sondern mit dem von Benary und Silberman³⁾ in alkalischer Lösung schon daraus erhaltenen identisch sein dürfte.



Beschreibung der Versuche.

C-Chloracetyl-diacetonitril.

Zu einer Lösung von 3.2 g rohem Diacetonitril in 5 g Pyridin und 15 ccm absol. Äther läßt man unter Eiskühlung und ständigem Schütteln 4.2 g Chloracetylchlorid, mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, zufließen. Man läßt kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und fügt dann Wasser hinzu. Dabei fällt ein Teil der Chloracetylverbindung als weiße Krystallmasse aus, den Rest gewinnt man durch Eindunsten der Ätherlösung. Nach dem Waschen mit wenig Alkohol und Äther erhält man aus heißem Alkohol Nadeln, die bei 155° schmelzen. Ausbeute ca. 70% der Theorie.

0.1500 g Sbst.: 0.2491 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.0930 g Sbst.: 0.0850 g AgCl.
 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O.N}_2\text{Cl}$. Ber. C 45.42, H 4.45, Cl 22.40.
 Gef. » 45.30, » 4.66, » 22.61.

Die Chlorverbindung ist leicht löslich in Essigester, Methylalkohol, Aceton, mäßig in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, unlöslich in Wasser.

β' -Thio-bis-[α -acetyl-diacetonitril].

Löst man 2 g Chlorverbindung in warmem Alkohol, kühlt ab und fügt vor beginnender Krystallisation 1.5 g Kaliumsulfhydrat hinzu, so erfolgt sofort Reaktion unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung, die man durch Kühlung mit kaltem Wasser mäßigt. Die Masse erstarrt bald zu einem dicken Krystallbrei, der nach Zusatz von Wasser abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält so weiße, weiche, verfilzte Nadeln, die bei 178—179° schmelzen.

0.1425 g Sbst.: 0.2700 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 22.7 ccm N (21.5°, 763 mm).

C₁₂H₁₄N₄O₂S. Ber. C 51.76, H 5.07, N 20.14.
Gef. » 51.62, » 5.01, » 20.06.

Das Sulfid ist leicht löslich in heißem Wasser und Aceton, schwer in kaltem Wasser, Äther, Essigester, Methylalkohol, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther. Es ist unlöslich in Alkalien. Läßt man es aber längere Zeit mit *n*-Natronlauge stehen, so erfolgt allmählich Lösung unter Ammoniak-Entbindung. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung mit Salzsäure gewinnt man so das β' -Thio-bis-[α -acetyl-acetessigsäurenitril]. Aus Alkohol scheidet es sich in weißen Nadeln ab, die bei 130° schmelzen.

0.1408 g Sbst.: 0.2647 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1249 g Sbst.: 11.15 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₂H₁₂O₄N₂S. Ber. C 51.41, H 4.32, N 10.0.
Gef. » 51.29, » 4.44, » 10.15.

Als Enol gibt das Sulfid einen roten eisenhaltigen Niederschlag auf Zusatz von Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung. Es löst sich leicht in verd. Sodalösung und reagiert gegen Lackmus sauer. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und 50-proz. Essigsäure, mäßig in Methylalkohol und Essigester, schwer in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther.

C - Bromacetyl-diacetonitril.

Die Verbindung entsteht analog der Chlorverbindung mit Brom-acetyl-bromid. Sie krystallisiert aus Benzol in viereckigen Platten, die bei 146—148° schmelzen. Ihre Darstellung erfolgte, weil die Gewinnung des Pyrrols, wie erwähnt, bei der Chlorverbindung auf Schwierigkeiten stieß. Die Versuche verließen indes hier nicht günstiger. Auf die Wiedergabe derselben verzichten wir einstweilen.

0.1939 g Sbst.: 0.1802 g Ag Br.

C₆H₇N₂OBr. Ber. Br 39.37. Gef. Br 39.55.

Das Bromid ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther, Essigester, Benzol und Petroläther, kaum in Wasser.

C - Chloracetyl-N-phenyl-diacetonitril.

18 g *N*-Phenyl-diacetonitril wurden in 13 g Pyridin und 20 ccm absol. Äther durch Erwärmen möglichst gelöst und nach dem Abkühlen unter Eiskühlung und dauerndem Schütteln mit 14 g Chlor-acetylchlorid tropfenweise versetzt. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur versetzt man mit Wasser, wobei ein Teil der Chlorverbindung ausfällt, der Rest wird durch Verdunsten des Äthers gewonnen. Ausbeute ca. 60%. Aus Alkohol scheidet sie sich in weißen Blättchen ab, die bei 103—104° schmelzen.

0.1920 g Sbst.: 0.1166 g Ag Cl.

C₁₂H₁₁N₂OCl. Ber. Cl 15.12. Gef. Cl 15.02.

Das Chlorid ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Methylalkohol, mäßig in Äther, Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

β' -Thio-bis-[α -acetyl-*N*-phenyl-diacetonitril]

Zu 7 g Chlorid in 30 ccm Methylalkohol wurden nach Erwärmen und Wiederabkühlen vor eintretender Krystallisation 4 g Kaliumhydrosulfid auf einmal gegeben. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff erfolgt sofort

Reaktion, die man durch Eiswasserkühlung mäßigt. Nach Zusatz von Wasser wird die Substanz mit Methylalkohol gewaschen und aus Aceton umkristallisiert, wobei längeres Kochen zu vermeiden ist. Man erhält so weiße Nadeln, die bei 170—172° schmelzen.

0.1844 g Sbst.: 0.4515 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.2062 g Sbst.: 23.5 ccm N (23°, 755 mm).

C₂₄H₂₂N₄O₃S. Ber. C 66.04, H 5.15, N 13.03.
Gef. » 66.78, » 5.28, » 13.0.

Das Sulfid ist leicht löslich in Chloroform, mäßig in Aceton, schwer in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Benzol, kaum in Petroläther und Wasser.

1-Phenyl-3-oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäurenitril (I).

Zu 3.5 g Ätzkali in 10 ccm Methylalkohol fügt man in einer Reibschale 9 g Chlorid. Unter Dunkelgrünfärbung der Flüssigkeit erfolgt sofort Reaktion, die Masse erstarrt bei dauerndem Verreiben zu einem dicken Krystallbrei. Nach kurzem Stehen neutralisiert man genau mit verd. Salzsäure, fügt dann Wasser hinzu und saugt die Pyrrolverbindung ab. Ausbeute fast quantitativ. Aus Methylalkohol scheidet sie sich in weißen Nadeln ab, die bei 167° schmelzen.

0.1638 g Sbst.: 0.4371 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₂H₁₀ON₂. Ber. C 72.68, H 5.09, N 14.14.
Gef. » 72.78, » 5.24, » 14.30.

Das Pyrrol ist leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, ferner in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Methylalkohol, Äther und Petroläther, nicht in Wasser, dagegen in verd. Natronlauge. Es gibt eine rote Fichtenspan-Reaktion und mit alkoholischem Eisenchlorid eine rote Färbung. Beim Kochen mit 5-proz. Natronlauge war Ammoniak-Entbindung zu beobachten, doch blieb der größte Teil des Pyrrols dabei unverändert.

1-Phenyl-2-isonitroso-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäurenitril.

Löst man das Pyrrol in warmem Alkohol, fügt vor dem Auskristallisieren die gleiche Menge Natriumnitrit hinzu und dann allmählich ca. 20-proz. Salzsäure unter Kühlung des Reaktionsgemisches mit Eis, so fällt die Isonitrosoverbindung allmählich aus. Aus heißem Methylalkohol gewinnt man weiche, orangegelbe Nadeln, die sich gegen 160° dunkelbraun färben und bei 178° unter Schwarzfärbung sich zersetzen.

0.1505 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 24.3 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₂H₉O₂N₂. Ber. C 63.41, H 3.99, N 18.50.
Gef. » 63.46, » 3.96, » 18.42.

Die Substanz ist leicht löslich in verd. Sodalösung, nicht in Wasser, von 50-proz. Essigsäure, Essigester, Aceton, Benzol, Chloroform wird sie leicht aufgenommen, schwer von Äther und Methylalkohol, kaum von Petroläther.

1-Phenyl-2-nitrimino-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäurenitril (II).

Löst man das Pyrrol in Eisessig und fügt allmählich in kleinen Portionen die doppelte Gewichtsmenge Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich allmählich

das Nitrimin als orangefarbener Niederschlag aus, den man mit Wasser und Alkohol auswäscht. Umkristallisieren ist untnlich, da dadurch der Schmelzpunkt sinkt. Es verpufft beim Erhitzen leicht und zersetzt sich im Capillarrohr unter Schwarzfärbung bei 225°. Dasselbe Produkt entsteht in analoger Weise aus der Isonitrosoverbindung mit Eisessig und Natriumnitrit.

0.1436 g Sbst.: 0.2961 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 31.5 ccm N (21° 758 mm).

C₁₂H₈O₃N₄. Ber. C 56.23, H 3.15, N 21.87.
Gef. » 56.25, » 3.27, » 21.79.

Das Nitrimin ist leicht löslich in Aceton und Essigester, mäßig in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Petroläther, mäßig in Wasser, dagegen leicht in verd. Sodalösung. Beim Stehen mit 5-proz. Natronlauge während etwa 24 Stdn. wird es vollkommen verändert. Aus der dunkelroten Lösung fällt verd. Salzsäure das 3-Carbamido-4-phenylimido-acetinoxalsäurenitramid. Es bildet aus 50-proz. Essigsäure oder 50-proz. Alkohol hellgelbe viereckige Platten, die bei 237° sich verändern und bei 240—241° unter Schwarzfärbung sich zersetzen.

0.1799 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.2044 g Sbst.: 33.8 ccm N (24°, 764 mm).

C₁₂H₁₂O₅N₄. Ber. C 49.30, H 4.14, N 19.18.
Gef. » 49.13, » 4.32, » 18.76.

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol, Essigsäure, Benzol, schwer in Äther, Essigester, Chloroform und Petroläther. Sie löst sich leicht in Sodalösung und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Sie ließ sich annähernd scharf als einbasische Säure mit Phenol-phthalein als Indicator titrieren. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure im Wasserbade entsteht im Laufe von 1/4 Stde. eine braunrote Lösung, aus der Krystalle des 3-Acetyl-3-carbamido-indolenin-2-carbonsäurenitramids (III) aussfallen. Sie wurden mit verd. Essigsäure, dann mit Wasser, Methylalkohol und Äther gewaschen. Man erhält so braungelbe, glänzende, spitze Nadeln oder 4-seitige Prismen, die sich bei 205° dunkler färben, allmählich sintern und bei 225° unter Aufschäumen sich zersetzen. Umkristallisieren erhöht den Schmelzpunkt nicht.

0.1579 g Sbst.: 0.3434 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2077 g Sbst.: 34.8 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₈H₁₅O₄N₅. Ber. C 59.15, H 4.14, N 19.18.
Gef. » 59.33, » 4.25, » 19.20.

Die Substanz ist in Äther, Essigester, Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig leicht löslich, mäßig in Chloroform, kaum in Petroläther und Wasser. Etwas Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine braune Färbung. Konz. Schwefelsäure löst dunkelrot. Aus der Lösung in Natronlauge entsteht beim Ansäuern ein orangefarbener Niederschlag.

C-Chloracetyl-benzoacetodinitril.

Es wurde in der üblichen Weise aus 12 g Nitril, 8 g Pyridin und 17 g Chlor-acetylchlorid in Äther erhalten und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als weiße Krystallmasse. Aus verd. Alkohol bildet es lange weiße Nadeln, die bei 116° schmelzen.

0.2004 g Sbst.: 0.1317 g AgCl.

$C_{11}H_9ON_2Cl$. Ber. Cl 16.07. Gef. Cl 16.26.

Das Chlorid löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, mäßig in Methylalkohol, Äther und Benzol, nicht in Wasser.

β' -Thio-bis-[α -acetyl-benzoacetodinitril].

Entsteht aus dem Chlorid in Methylalkohol mit Kaliumsulfhydrat. Wasser fällt aus der Lösung büschelförmig vereinigte weiße Nadeln, die aus Methylalkohol gereinigt, bei 195—198° schmelzen.

0.1128 g Sbst.: 0.2718 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 16.1 ccm N (18.5°, 763.5 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_4S$. Ber. C 65.63, H 4.51, N 13.93.

Gef. » 65.68, » 4.70, » 13.83.

Das Sulfid ist in Aceton, Benzol und Essigester leicht löslich, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, schwer in Äther, nicht in Petroläther, Wasser und Natronlauge, gegen die es in der Kälte beständig ist.

Anhydro-2,3'-bis-[3-keto-5-phenyl-pyrrolin-4-carbonsäurenitril]-Hydrat (?) (IV).

Zur Darstellung aus dem Chlorid ist hier die Verwendung von alkoholischem Ammoniak statt alkoholischem Kali geeigneter, weil dabei ein reineres Produkt erhalten wird, prinzipiell ist der Reaktionsverlauf der gleiche. Diese Modifikation der Pyrrolgewinnung ist bisweilen von Vorteil. Auch die Darstellung des Pyrrols aus dem Chloracetyl- β -amino-crotonsäureester verläuft mit alkoholischem Ammoniak sehr glatt. Läßt man Chloracetyl-benzoacetodinitril mit dem 20-fachen an methylalkolischem Ammoniak verschlossen stehen, so färbt sich allmählich die Lösung dunkelrot. Nach 1-tägigem Stehen wurde sie mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure gefällt. Der rotviolette Niederschlag wurde abgesaugt und, da kein Krystallisationsmittel zu finden war, aus verd. Natronlauge nochmals ausgefällt, dann mit Äther und Petroläther gewaschen. Man gewinnt so ein rotviolettes Pulver, das sich nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxid bei 110° gegen 250° zersetzt.

0.1787 g Sbst.: 0.4698 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 26.1 ccm N (21.5°, 761 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_4$. Ber. C 71.73, H 4.38, N 15.22.

Gef. » 71.70, » 4.37, » 15.07.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung in schmelzendem Anilin ergab:

0.2137 g Sbst. in 21.42 g Anilin: $\Delta = 0.156^\circ$; 0.3838 g Sbst darin: $\Delta = 0.278^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 368. Gef. Mol.-Gew. 375, 378.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, mäßig in Benzol und Chloroform, wenig in Äther, Toluol, nicht in Petroläther und Wasser. Verd. Natronlauge und wäßriges Ammoniak lösen mit intensiver, dunklerot Farbe. Aus den Lösungen fallen Säuren die Substanz in roten Flocken.