

122. C. Paal und C. W. Th. Schneider: Ueber *o*-Dimethylpyrrylphenol und *m*-Dimethylpyrrylbenzoësäure.

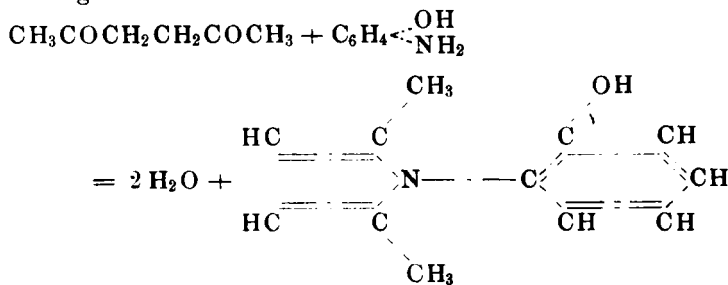
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. März.)

Nach den Untersuchungen von Knorr¹⁾, Lederer²⁾ und dem Einen³⁾ von uns reagiren Doppelketone (und deren Carbonsäureester), deren Carbonyle durch den Rest $\text{---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}$ verbunden sind, leicht mit Ammoniak und primären Aminen unter Erzeugung von Pyrrolderivaten. Es schien uns von Interesse, das Verhalten dieser Doppelketone, speciell des Acetylacetons, auch gegen Diamine, Amidophenole, Amidosäuren u. s. w. zu prüfen. Wir haben uns überzeugt, dass diese Körper auf das Acetylacetone mehr oder minder glatt unter Bildung von Pyrrolkörpern einwirken, und erlauben uns, vorläufig über die Reactionsproducte von *o*-Amidophenol und *m*-Amidobenzoësäure mit Acetylacetone zu berichten.

o-Dimethylpyrrylphenol.

Der Bildungsprocess dieses Körpers vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Zu seiner Darstellung erwärmt man berechnete Mengen *o*-Amidophenol und Acetylacetone, in wenig absolutem Alkohol gelöst, einige Zeit und giesst das Reactionsproduct in Wasser, wobei es sich in krystallinischen Flocken abscheidet. Durch Lösen desselben in verdünnter Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure erhält man das Pyrrolderivat in kleinen, feinen Nadelchen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 95°, die sich nach einiger Zeit roth färben.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2869; XVIII, 300, 1558.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2591.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 367, 2251.

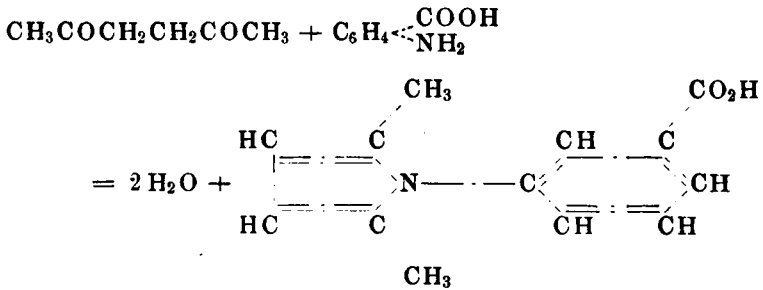
Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und heissem Ligroin; concentrirte Mineralsäuren und ätzende Alkalien lösen sie gleichfalls. Aus concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz, $C_6H_8N \cdots C_6H_4ONa$, krystallinisch aus.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}NO$
N	7.59	7.49 pCt.

Das Pyrrolderivat giebt ein in rothbraunen Blättchen krystallisirendes Pikrat. Das Dimethylpyrrylphenol zeigt die Liebermannsche Reaction nicht, wohl aber die für Pyrrole charakteristische Fichtenspahnreaction ¹⁾.

m-Dimethylpyrrylbenzoësäure.

Acetylaceton und *m*-Amidobenzoësäure, in wenig absolutem Alkohol gelöst, werden kurze Zeit erhitzt und hierauf die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure gegossen. Das Pyrrolderivat scheidet sich als flockiger Niederschlag ab, den man aus Alkohol umkrystallisirt. Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:



Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 134—135° ab. Die Substanz ist etwas lichtempfindlich. Sehr deutlich zeigt sie die Fichtenspahnreaction. Mit Eisessig, Phenanthrenchinon und Schwefelsäure erwärmt, giebt sie eine rothbraune Färbung.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$
C	72.22	72.55 pCt.
H	6.21	6.02 »
N	6.51	6.37 »

Die Alkalisalze der Säure sind leicht in Wasser löslich. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben in einer verdünnten Lösung des

¹⁾ Diese Berichte XIX, 46.

Ammonsalzes nur schwache, flockige Niederschläge. Kupfer- und Nickelsalze erzeugen hellgrüne, dichte, flockige Fällungen. Das Kobaltsalz ist ein rosenrother, das Eisenoxydsalz ein röthlichgelber Niederschlag.

123. Robert Schiff: Einige Molekularvolumina.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor fast zwei Jahren habe ich bei Gelegenheit einiger Arbeiten über Capillaritätsconstanten eine Reihe von Molekularvolumina bestimmt, und sei es mir erlaubt, die Ergebnisse, ohne irgend welche Betrachtungen hinzuzufügen, hier in aller Kürze zusammenzustellen.

Die Ermittlung der specifischen Gewichte beim Siedepunkte wurde in den meisten Fällen nach der von mir beschriebenen directen Methode¹⁾ ausgeführt, in einigen Fällen aber auch die jüngst angegebene Versuchsanordnung benutzt²⁾ und somit eine Interpolationsformel für die Volumina entwickelt.

Die angewandten Flüssigkeiten waren alle mit grösster Sorgfalt gereinigt.

Die hier vorkommenden Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

V_4 = Volum bei 4° C.

P = corrigirtes Gewicht.

D_4^t = specifisches Gewicht bei t gegen Wasser bei 4° C.

$\frac{M}{D}$ = Molekularvolum.

1. Citronenterpen, $C_{10}H_{16}$.

Ueber Natrium gekocht. Siedepunkt 168—168.5°. $B_0 = 763.2$ mm.

	I.	II.	III.
V_4	= 7,7206	7.7271	7.6743
P	= 5.6259	5.6293	5.5863
D_4^{168}	= 0.7286	0.7285	0.7279
$\frac{M}{D}$	= 186.24	186.25	186.42.

	I.	II.
D_4^{20}	= 0.8595	0.8593.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2761; Ann. Chem. Pharm. 220, 71.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1538.