

überschüssigen Hydrazins¹⁾ ohne Bildung von Salpetersäure Schwierigkeiten bereitet.

Die praktische Durchführung unserer Methode geschieht auf folgende Weise: Der wie üblich bereitete Sodauszug wird mit einem kleinen Überschuß von Natriumazid versetzt und nach einigen Minuten der Rest der Stickstoffwasserstoffsäure fortgekocht. Die Lösung muß jetzt geruchlos sein und darf nach der Neutralisation mit Ferrichlorid keine Rotfärbung erzeugen. Sind diese Bedingungen erfüllt, so kann die Diphenylaminprobe auf Salpetersäure angestellt werden. Daß Bildung von Salpetersäure während der Analyse nicht stattfindet, konnte durch besondere Versuche mit salpetersäurefreien Reagenzien bewiesen werden. Nach der Umsetzung mit Natriumazid und der Entfernung des Azoinids fiel die Diphenylamin-Reaktion unter diesen Bedingungen negativ aus.

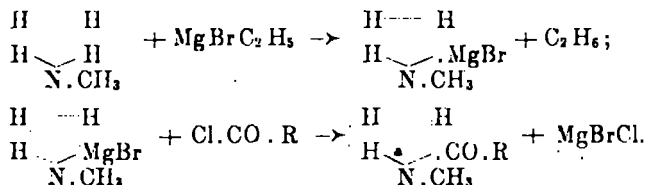
Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N., den 28. September 1915.

234. K. Hess: Über die Einwirkung von Grignards Reagens auf tertiäre Pyrrole. Erwiderung an Hrn. B. Oddo.

[Aus dem Chemischen Institut der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1915.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich mit F. Wissing zusammen zum ersten Male an einer Reihe von Beispielen zeigen können, daß aus *N*-Methyl-pyrrol, nachdem dieses vorher mit Grignard-Reaktiv zusammengebracht worden war, mit Säurechloriden in glatter Bildung tertiäre, am Kohlenstoffatom acylierte Pyrrole entstehen. Wir haben uns damals berechtigt gehalten, anzunehmen, daß unter Äthan-Entwicklung zunächst die Kohlenstoffmagnesiumverbindung des *N*-Methylpyrrols entsteht, und daß sich diese mit dem Säurechlorid in der angegebenen Weise umsetzt:

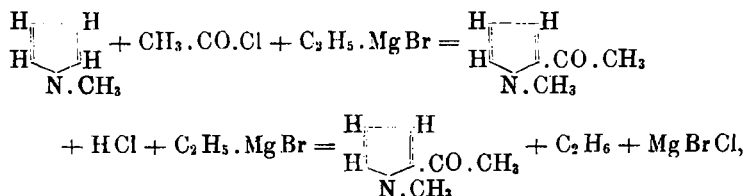


¹⁾ Siehe F. Sommer, Z. a. Ch. 83, 134 [1913], sowie die Auseinandersetzungen, Z. a. Ch. 86, 73–78 [1914].

²⁾ B. 47, 1416 [1914].

B. Oddo¹⁾ hat daraufhin in diesen Berichten nachgewiesen, daß *N*-Methyl-pyrrol, mit Grignard-Reaktiv zusammengebracht, nicht mit diesem zu reagieren vermag, und daß erst die von uns beobachtete Umsetzung bei Zugabe des Säurechlorides eintreten soll. Wir müssen diese Beobachtung Oddos insofern bestätigen, als tatsächlich *N*-Methyl-pyrrol und Grignard-Reaktiv nicht unter Äthan-Entwicklung mit einander reagieren, und daß unsere Beobachtung der Bildung von Äthan bei Zugabe von Grignard-Reaktiv zur ätherischen Lösung von *N*-Methyl-pyrrol durch die Gegenwart von geringen Spuren Feuchtigkeit (siehe Experimentelles), wie wir feststellen konnten, bedingt war, und allerdings nicht, wie Hr. Oddo in seiner Notiz vermutet, durch Beimengung unmethylierten Pyrrols, da wir stets analysenreines, gegen Kalium indifferentes Methyl-pyrrol verwendet haben. Wir haben festgestellt, daß die Äthan-Bestimmung aus Grignards Reaktiv in ätherischer Lösung wegen der großen Hygroskopizität des Äthers außerordentlich schwierig ist, ein Grund, den Zerewitinoff²⁾ veranlaßte, bei der Bestimmung saurer Wasserstoffatome mit Hilfe Grignards Reagens Pyridinlösung zu empfehlen. Wir haben im Nachfolgenden die Bedingungen festgelegt, unter denen es jetzt möglich ist, auch in ätherischen Lösungen solche Bestimmungen vorzunehmen.

Hr. Oddo glaubt unserer Reaktion folgenden Verlauf geben zu können:



in dem er unsere Behauptung, daß Grignards Reaktiv mit Methylpyrrol reagiert, dadurch widerlegen zu können glaubt, daß Methylpyrrol auch ohne Gegenwart von Äthylmagnesiumbromid allerdings unter starker Verharzung *N*-Methyl- α -acetyl-pyrrol liefert. Nun reagiert aber, wie wir festgestellt haben, unmethyliertes Pyrrol mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung auch unter lebhafter Reaktion ohne Gegenwart von Grignards Reaktiv unter Bildung von Acetylpyrrol und doch findet bei Gegenwart des Äthylmagnesiumbromids vorher eine Reaktion mit Pyrrol statt, wie Hr. Oddo selbst annimmt³⁾, und wie wir durch die Äthan-Bestimmung beweisen konnten. Die

¹⁾ B. 47, 2427 [1914].

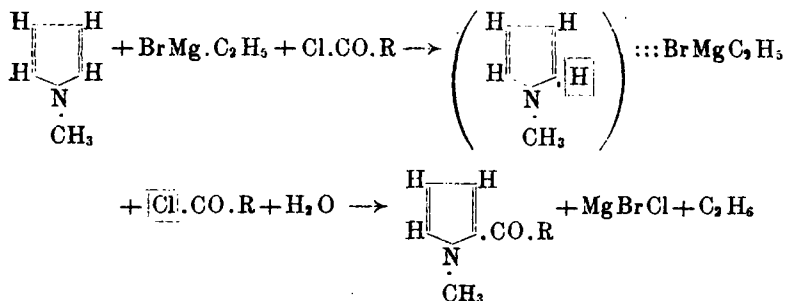
²⁾ B. 40, 2023 [1907]; 41, 2235 [1908].

³⁾ B. 43, 1012 [1910].

Reaktionsfähigkeit des Acetylchlorids gegen *N*-Methyl-pyrrol bietet also nichts Gegensätzliches zu den Reaktionsverhältnissen von Pyrrol und erlaubt zunächst keine Beurteilung hinsichtlich der Verhältnisse bei Gegenwart von Grignard-Reaktiv.

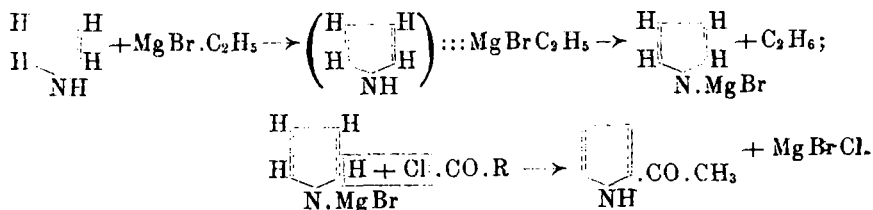
Ein zweites Moment, das gegen die Behauptung von Hrn. Oddo, Methyl-pyrrol reagiere nicht mit der ätherischen Grignard-Lösung, spricht, ist die Tatsache, daß keine Bildung von Methyl-äthyl-carbinol zu beobachten ist, was bei der Leichtigkeit, mit der bekanntermaßen Grignards Reaktiv auf Säurechloride einwirkt, auffallen muß. Weiterhin konnten wir die merkwürdige Beobachtung machen, daß auch nach Zusatz von Säurechlorid zur ätherischen Lösung von *N*-Methyl-pyrrol und Magnesiumbromäthyl noch keine Äthan-Entwicklung einsetzt, sondern erst nach darauffolgender Zerlegung mit Wasser, die bekanntlich nach unseren letztthin beschriebenen Versuchen¹⁾ das entsprechende Acyl-derivat liefert. Die von Herrn Oddo angegebene Reaktionsgleichung müssen wir also zurückweisen. Die Tatsache, daß Säurechlorid und Grignard-Reagens bei Gegenwart von Methyl-pyrrol nicht mit einander zu reagieren vermögen, zeigt unzweideutig, daß tertiäres Pyrrol und Magnesiumbromäthyl vorher in irgend einer Weise mit einander in Reaktion getreten sein müssen, allerdings nicht wie im Falle des Pyrrols, das eine Magnesiumbindung eingeht, sondern höchstwahrscheinlich in Form eines in Äther löslichen Additionsproduktes. Dieses Additionsprodukt besitzt eine solche Beständigkeit, daß es durch Säurechlorid nicht beeinflußbar ist.

Unter weiterer Berücksichtigung der Tatsache, daß sowohl Methyl-pyrrol wie Pyrrol ohne Gegenwart von Grignards Reaktiv äußerst lebhaft mit Acetylchlorid zu reagieren vermögen, ergeben sich folgende Umsetzungsbilder:



¹⁾ l. c.

und für die Acylierung von Pyrrol würde gelten:



Letztere Auffassungsweise würde auch der Tatsache gerecht, daß im Falle des Pyrrolmagnesiumbromids niemals die Bildung von *N*-Acylderivaten beobachtet wurde. Die Annahme, daß bei dieser Umsetzung zuerst ein *N*-acyliertes Derivat entsteht, das sich sekundär in ein *C*-Derivat umwandelt, scheint mir wegen der niedrigen Reaktions-temperatur (36°) nach den vorliegenden Erfahrungen sehr zweifelhaft.

Experimentelles.

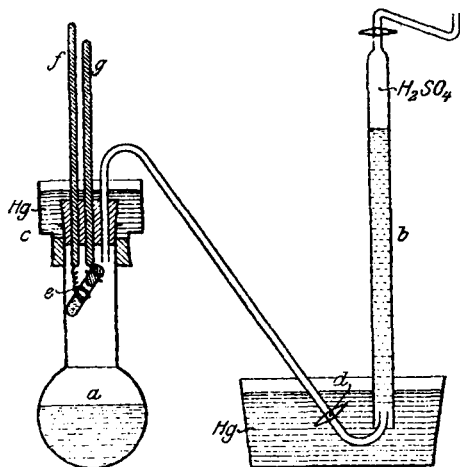
Versuchsanordnung zur Bestimmung von Wasserstoffatomen in ätherischer Lösung, die gegen Grignards Reagens empfindlich sind.

In dem Kolben *a* befindet sich die ätherische Grignard-Lösung aus Magnesium und Bromäthyl. Vor der Reaktion wird zunächst

durch gelindes Erwärmen bis zum Sieden des Äthers solange die Luft verdrängt, bis eine Probe Äther-Dampf in der Bürette *b* aufgefangen, keine meßbare Menge Luft hinterläßt.

Die absolute Luftdichtigkeit der Apparatur wurde durch den angedeuteten Quecksilberabfluß des Hahnes *d* und Verbindungsstückes *c* erreicht. Nachdem alle Luft verdrängt ist, wird die abgewogene Menge Substanz, die sich in dem

mit Glasschliffstöpsel verschließbaren Gefäße *e* befindet, durch Verschieben des Glasstabes *f* in die Lösung gebracht. Dabei löst sich der Glasstöpsel, der mit Platindraht am Glasstab *g* befestigt ist, ab



und die Substanzmenge kann in die Grignard-Lösung übertreten. Ist in der zu untersuchenden Verbindung eine reaktionsfähige Gruppe, so entwickelt sich die entsprechende Äthanmenge, die man dann bequem durch zweckmäßiges Erwärmen des Gefäßes *a* mit warmem Wasser und Öffnen des Hahnes *d* in die Bürette solange übertreibt, bis das Volumen nicht mehr zunimmt¹⁾. Die Gasmenge wird in üblicher Weise in der Hempelschen Schüttelburette bis zur Volumenkonzanz mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und dann gemessen.

Angewandte Grignard-Lösung: 2.0 ccm einer Lösung, die in 170 ccm Äther 10 g Magnesium enthält.

0.1040 g Sbst. geben 38.2 ccm Äthan (13°, 743 mm). Gef. $v_0 = 35.6$ ccm, ber. $v_0 = 34.7$ ccm, d. i. 100.8% der Theorie.

0.0976 g Sbst. geben 36.0 ccm Äthan (18°, 743 mm). Gef. $v_0 = 33.0$ ccm, ber. $v_0 = 32.6$ ccm, d. i. 100.2% der Theorie.

0.1042 g Sbst. geben 38.2 ccm Äthan (15.5°, 729 mm). Gef. $v_0 = 34.8$ ccm, ber. $v_0 = 34.8$ ccm, d. i. 100.0% der Theorie.

0.1020 g Sbst. geben 37.2 ccm Äthan (15°, 729 mm). Gef. $v_0 = 34.1$ ccm, ber. $v_0 = 34.0$ ccm, d. i. 100.2% der Theorie.

Verschiedene in gleicher Weise ausgeführte Versuche mit *N*-Methylpyrrol ergaben keine Gasentwicklung. Diese blieb auch aus, als durch eine entsprechende Anordnung mit zwei Substanzgefäßchen, von denen das eine auf Grignard-Reaktiv und *N*-Methylpyrrol berechnete Menge Acetyl- oder Benzoylchlorid enthielt, als dritte Komponente zuletzt Säurechlorid zugegeben wurde. Erst auf Zusatz von Wasser erfolgte Äthan-Entwicklung.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Pyrrol.

In eine Auflösung von 10 g Pyrrol in 15 ccm absolutem Äther wurde unter Eiskühlung eine Auflösung von 5 g frisch destilliertem Acetylchlorid in 5 ccm Äther eingetragen. Es trat unter Salzsäure-Entwicklung und starker Verharzung eine äußerst energische Reaktion ein.

Nachdem diese abgeklungen war, wurde mit 20 ccm Wasser aufgenommen, durchgerieben und nach Zusatz von 20 ccm 50-prozentiger Natronlauge 5-mal mit je 10 ccm ausgeäthert. Der Ätherextrakt wurde nach dem Trocknen über Pottasche im Vakuum destilliert. Nachdem

¹⁾ Statt der hier beschriebenen Zugabevorrichtung für die zu untersuchende Substanz haben wir uns früher eines Tropftrichters bedient durch den wir letztere mit Äther hineinspülten. Die mit dem Äther eingedrungene Feuchtigkeit täuschte damals eine Äthan-Entwicklung nach Zugabe von tertiärem Pyrrol vor.

unverändertes Pyrrol und etwas dickeres Öl (Sdp. ca. 75–80° bei 18 mm), das wahrscheinlich *N*-Acetyl-pyrrol ist, übergegangen war, destillierte α -Acetyl-pyrrol, das im Kühlrohr und in der Vorlage sofort zu den charakteristischen langen Nadeln erstarrte. Wir krystallisierten das Keton aus Alkohol um, wonach es bei 89° zu sintern begann, um bei 91° zu schmelzen.

N-Methyl-pyrrol.

Das von uns in unserer letzten Mitteilung nach einer neu modifizierten Darstellungsweise gewonnene *N*-Methyl-pyrrol siedete nach mehrmaligem Destillieren von 113–114.5° bei 743 mm Druck (Ölbad 130–137°).

0.1520 g Subst.: 0.4115 g CO₂, 0.1209 g H₂O. — 0.0777 g Subst.: 11.9 ccm N (16°, 740 mm, über H₂O abgelesen).

C₅H₇N (81.07). Ber. C 74.02, H 8.70, N 17.28.

Gef. » 73.84, » 8.90, » 17.29.

Für Pyrrol C₄H₅N (67.05). Ber. » 71.59, » 7.52, » 20.90.

Die Behauptung B. Oddos, durch Destillation könne man Methyl-pyrrol nicht einheitlich erhalten, wird durch diese Bestimmung widerlegt. Übrigens geht dies schon aus der Arbeit von G. Ciamician und M. Dennstedt¹⁾ hervor, die zuerst *N*-Methyl-pyrrol in reinem Zustande für präparative Zwecke darzustellen lehrten.

Frl. Dr. Cl. Uibrig danke ich bestens für ihre Unterstützung bei der Ausführung der Versuche.

285. K. Hess und Cl. Uibrig: Über die Einwirkung von Aldehyden auf primäre Hydramine. (III. Mitteilung über eine neue Oxydationsmethode.)

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 29. September 1915.)

Nachdem die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre Hydramine so überraschende Ergebnisse gegeben hatten, haben wir auch das Verhalten von Aminoalkoholen mit primärer Aminogruppe Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd) gegenüber untersucht. Es wurde gefunden, daß z. B. Diacetonalkamin mit Formaldehyd bei niederen Temperaturen zunächst Anhydridbildung im Sinne

¹⁾ B. 17, 2951 [1884].