

sehr tief lag, wurde sie als Pikrat isoliert und identifiziert. Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 156.5—157.5°.

5.849 mg Sbst.: 1.061 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{10}H_{13}N_3$ ,  $C_8H_8O_7N_3$  (404.17). Ber. N 20.80. Gef. N 20.85.

### 31) *N*-Butyl-2'-methyl-[imidazolo-4'.5':3.4-pyridin].

Aus 3-Amino-4-butylamino-pyridin, Acetaldehyd und Kupferacetat. Die über das Oxalat gereinigte freie Base fällt aus Petroläther in großen, farblosen Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmp. 47°. Ausb. 58% d. Theorie.

5.109 mg Sbst.: 11.045 mg  $CO_2$ , 3.890 mg  $H_2O$ . — 2.614 mg Sbst.: 0.430 ccm N (26.5°, 746 mm).

$C_{11}H_{18}N_3 + 2H_2O$  (225.17). Ber. C 58.62, H 8.50, N 18.66. Gef. C 58.98, H 8.52, N 18.40.

## 265. G. B. Bonino und G. Scaramelli: Über das polarographische Reduktionspotential der Aldehyde und Ketone des Pyrrols.

[Aus d. Institut Giacomo Ciamician d. R. Università Bologna.]

(Eingegangen am 12. November 1942.)

Die Untersuchungen über die Konstitution des Pyrrols und seiner Derivate, die im hiesigen Institut seit einigen Jahren durchgeführt werden, lenkten unsere Aufmerksamkeit auf die Untersuchung einer Reihe von Aldehyden und Ketonen des Pyrrols.

Schon in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> untersuchten wir Aldehyde und Ketone der Pyrrol-Reihe mit Hilfe des Raman-Spektrums. Die damals erhaltenen Raman-Spektren zeigten beim Pyrrolaldehyd nicht die charakteristische Linie der Oxy-Gruppe, die man beim Auftreten des Pyrrol-aldehyds-(2) in der Oxymethylen-Form hätte erwarten müssen<sup>2)</sup>. Dagegen beobachtet man deutlich im Raman-Spektrum des Pyrrol-aldehyds-(2) bei  $1645\text{ cm}^{-1}$  eine diffuse Linie, die einer Carbonyl-Gruppe zuzuschreiben ist, die sich vermutlich in einem Zustand teilweiser Störung befindet.

Auch bei allen anderen Aldehyden und Ketonen der Pyrrol-Reihe, deren Raman-Spektrum<sup>3)</sup> von uns untersucht wurde, fanden wir die Carbonyl-Linie im Vergleich mit den aliphatischen Aldehyden und Ketonen immer nach den niedrigeren Frequenzen zu verschoben; dies erklärt sich ebenfalls aus einer Störung, die sich in größerem oder kleinerem Ausmaß bei solchen CO-Gruppen bemerkbar macht, die an einem Pyrrol-Ring gebunden sind.

Die mit dem Stickstoff verbundene CO-Gruppe in den *N*-Acetyl-pyrrolen zeigt dagegen nichts von einer Störung im Raman-Spektrum, und die charak-

<sup>1)</sup> Bonino, Manzoni-Ansidei u. Pratesi, Ztschr. physik. Chem. [B] **25**, 348 [1934].

<sup>2)</sup> Angeli, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] **17** II, 360 [1908]; Alessandri, ebenda [5] **23** II, 93 [1914].

<sup>3)</sup> Bonino, Manzoni-Ansidei u. Dinelli, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. **22**, 448 [1935]; Manzoni-Ansidei, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] **8** II, Nr. 3—4 [1937]; Bonino u. Manzoni-Ansidei, ebenda; Manzoni-Ansidei, Atti R. Accad. Italia **1**, Nr. 10 [1940]; Boll. sci. Fac., Chim. ind. Bologna **1**, Nr. 4—5 [1940].

teristische Linie besagter Gruppe befindet sich in der normalen Lage 1700 bis 1720  $\text{cm}^{-1}$ , wie dies beispielsweise auch beim Aceton der Fall ist.

Andererseits erscheint im Raman-Spektrum dieser Pyrrol-Derivate nicht die charakteristische Linie der NH-Gruppe, die im Spektrum des nicht substituierten Pyrrols sehr ausgeprägt ist; man könnte daher annehmen, daß bei den Aldehyden und Ketonen der Pyrrol-Reihe auch die NH-Gruppe des Pyrrols sich in einem teilweise gestörten Zustand befindet.

Um nun die Eigenschaften dieser Aldehyde und Ketone besser untersuchen zu können, wurde schon vor einigen Jahren im hiesigen Institut mit ihrer polarographischen Untersuchung begonnen.

Die polarographischen Untersuchungen über die Reduktion der Aldehyde und Ketone an der Quecksilber-Tropf-Kathode hatten schon interessante Ergebnisse gefördert; besonders verdienstvoll waren auf dem Gebiet der

Tafel.

Verbindung	Polarographisches Reduktionspotential bei der mol. Konzentration $1.5 \times 10^{-3}$
Benzaldehyd .....	—1.250 Volt
2-Oxy-benzaldehyd .....	—1.306 „
Pyrrol-aldehyd-(2) .....	—1.452 „
2.3.4-Trimethyl-5-formyl-pyrrol .....	—1.534 „
2-Methyl-3.4-diäthyl-5-formyl-pyrrol .....	—1.536 „
2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-formyl-pyrrol .....	—1.538 „
2.4-Dicarbäthoxy-3-methyl-5-formyl-pyrrol .....	—0.935 „
2-Carbäthoxy-3.5-dimethyl-4-formyl-pyrrol .....	—1.524 „
1-Methyl-2-formyl-pyrrol .....	—1.420 „
Purfurol .....	—1.225 „
Aceton .....	Läßt sich nicht bis zum Abscheidungspotential der $\text{NH}_4^+$ -Ionen reduzieren.
Acetophenon .....	—1.402 Volt
2-Oxy-acetophenon .....	—1.471 „
2-Acetyl-pyrrol .....	—1.646 „
1-Acetyl-pyrrol .....	Läßt sich nicht bis zum Abscheidungspotential der $\text{NH}_4^+$ -Ionen reduzieren.
2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol .....	Läßt sich nicht bis zum Abscheidungspotential der $\text{NH}_4^+$ -Ionen reduzieren.
2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-acetyl-pyrrol .....	Läßt sich nicht bis zum Abscheidungspotential der $\text{NH}_4^+$ -Ionen reduzieren.
1-Methyl-2-acetyl-pyrrol .....	—1.700 Volt
2.5-Diacetyl-pyrrol .....	{ —1.031 „
	{ —1.650 „
1-Methyl-2.5-diacetyl-pyrrol .....	{ —1.053 „
	{ —1.685 „
3.3'-Dimethyl-5.5'-diäthyl-dipyrryl-ke-ton .....	—1.618 „
5.5'-Dimethyl-3.3'-diäthyl-dipyrryl-ke-ton .....	—1.640 „
3.3'.5.5'-Tetramethyl-4.4'-dipropyl-dipyrryl-ke-ton ..	—1.680 „

aliphatischen und aromatischen Aldehyde und Ketone die Arbeiten von Semerano<sup>4)</sup>, Winkel und Proske<sup>5)</sup> und Shikata und Tachi<sup>6)</sup>.

In dieser Arbeit bringen wir eine kurze Aufzählung und Diskussion der an Pyrrol-Derivaten durchgeführten Messungen.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt in  $n_{10}$ -Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 50-gewichtsproz. Alkohol.

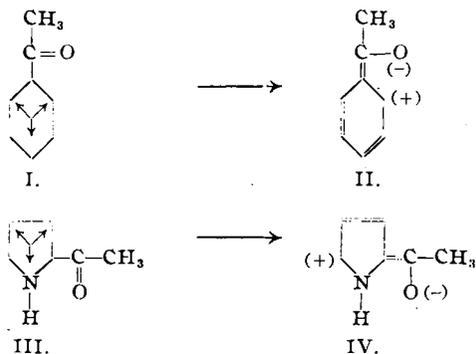
Man entfernte den Sauerstoff aus den Lösungen mit Hilfe von Wasserstoff; die Messungen wurden bei 18—20° durchgeführt.

Die polarographischen Reduktionspotentiale (bezogen auf die  $n$ -Kalomel-Elektrode) wurden alle auf molare Konzentrationen von  $1.5 \times 10^{-3}$  umgerechnet; für die Ableseung der Kurven wandten wir die von Semerano<sup>7)</sup> vorgeschlagene Methode an.

Neben den Werten für die Aldehyde und Ketone der Pyrrol-Reihe bringen wir zum besseren Verständnis der Ergebnisse auch die des Acetons, Acetophenons, 2-Oxy-acetophenons, Benzaldehyds, 2-Oxy-benzaldehyds und Furfurols, die ebenfalls in diesem Institut bestimmt worden waren.

Die Reduktionspotentiale des Acetons, Acetophenons und 2-Oxy-acetophenons können so gedeutet werden, daß auf das Potential der CO-Gruppe zwei verschieden geartete Störungen einwirken. Die erste könnte „Konjugation“ genannt werden; schon Heyrovsky und Mitarbeiter<sup>8)</sup> hatten darauf hingewiesen. Diese Autoren brachten auch diese „Konjugation“ in Beziehung zu der Exaltation der Molekularrefraktion und somit zur Polarisierbarkeit des Moleküls.

Von der rein formalen Seite her läßt sich die ausgeprägtere polarographische Reduzierbarkeit der „konjugierten“ CO-Derivate leichter erklären, wenn man an die Anwesenheit mesomerer Formen denkt, welche die CO-Gruppe selbst betreffen, wie z. B.:



Dieser „Konjugations“-Effekt im Pyrrol-Kern kann uns die leichtere Reduzierbarkeit des 2-Acetyl-pyrrols gegenüber der des Acetons in gleicher Weise erklären, wie er uns die leichtere polarographische Reduzierbarkeit des Acetophenons ebenfalls gegenüber der des Acetons deutet.

<sup>4)</sup> Semerano u. Mitarbb., Gazz. chim. Ital. **62**, 960, 991 [1932], **63**, 802 [1933].

<sup>5)</sup> B. **69**, 693, 1917 [1936].

<sup>6)</sup> Mem. Coll. Agric., Kyoto Imp. Univ. Nr. 4, III, IV [1927]; Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **10**, 368 [1938] (C. **1939** I, 4441).

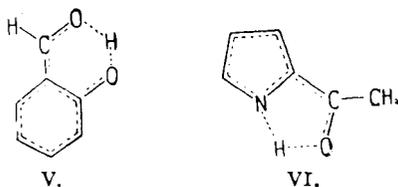
<sup>7)</sup> Gazz. chim. Ital. **62**, 518 [1932].

<sup>8)</sup> Act. Scient. et Ind., Nr. 90 (Hermann u. Cie., Paris 1934).

Mit derselben Annahme kann man die leichtere polarographische Reduzierbarkeit des Benzaldehyds und des Pyrrol-aldehyds-(2) gegenüber der aliphatischen Aldehyde (Beispiel: Acetaldehyd und Homologe) deuten.

Beim Pyrrol-aldehyd-(2) dagegen beobachtet man ein höheres polarographisches Reduktionspotential als beim Benzaldehyd. Der beim 2-Oxybenzaldehyd gegenüber dem Benzaldehyd beobachtete analoge Anstieg des negativen Reduktionspotentials bringt auf den Gedanken, daß der Imid-Wasserstoff des Pyrrols die Ursache einer zweiten Art von Störung der CO-Gruppe sein könnte, analog der Störung, die der Phenol-Wasserstoff im Salicylaldehyd bewirkt. Hierbei muß man an die schon von Ciamician<sup>9)</sup> aufgedeckten Analogien zwischen Wasserstoff am Stickstoff des Pyrrol-Kerns und Hydroxyl-Wasserstoff in Phenolen erinnern.

Eine Störung dieser Art würde unter die Kategorie der sogenannten „chelativen“ Störungen fallen, die man rein formal folgendermaßen darstellen könnte:



Das polarographische Reduktionspotential der Aldehyde und Ketone des Pyrrols würde demnach gleichzeitig zwei Einflüssen unterliegen, nämlich a) der „Konjugation“ des CO am Ring (Konjugation an den Elektronen  $p_z$  desselben<sup>10)</sup>), b) der „Chelation“ an der NH-Gruppe des Pyrrols.

Somit ließe sich die Tatsache erklären, daß man im Raman-Spektrum des Pyrrolaldehyds nicht die für die NH-Gruppe charakteristische Linie findet.

Andererseits beobachtet man im Raman-Spektrum des Pyrrolaldehyds Veränderungen bei den Linien, die der Kern-Oszillation entsprechen, Veränderungen, die eine Modifikation oder besser eine Störung der Elektronenstruktur des Pyrrol-Kerns vermuten lassen, verursacht durch die gleichzeitige „Konjugation“ der CO-Gruppe.

Das polarographische Verhalten des *N*-Acetyl-pyrrols, das, ebenso wie Aceton, sich nicht polarographisch bis zum Abscheidungspotential der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen reduzieren läßt, zeigt in vollkommener Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Raman-Spektrums, daß die an den Stickstoff des Pyrrols gebundene CO-Gruppe mit dem Pyrrolkern selbst keine Konjugation eingehen kann.

Die Wirkung der Konjugation des Carbonyls am Benzolkern im Benzaldehyd stimmt polarographisch fast überein mit der des aldehydischen Carbonyls am gestörten Dien des Fünfrings.

Daher ist wohl der höhere Wert des polarographischen Potentials des Pyrrolaldehyds gegenüber denen des Benzaldehyds und des Furfurols sowie der im Verhältnis zum Acetophenon ebenfalls höhere Wert des Methyl-pyrrol-

<sup>9)</sup> B. **37**, 4200 [1904].

<sup>10)</sup> Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 752, 827 [1937].

ketons dem gleichzeitig wirkenden „chelativen“ Effekt der Imino-Gruppe im Pyrrol zuzuschreiben, ein Effekt, der natürlich sowohl beim Benzaldehyd als auch beim Furfurol fehlt.

Andererseits könnte die ziemlich starke Verminderung des polarographischen Reduktionspotentials beim 2,4-Dicarbäthoxy-3-methyl-5-formylpyrrol auf eine stärkere Konjugation, verursacht durch die Gegenwart der CO-Gruppe in der konjugierten Carbäthoxy-Gruppe, zurückzuführen sein.

Bemerkenswert ist die verminderte Reduzierbarkeit des in  $\beta$ -Stellung am Pyrrol-Kern befindlichen Keton-Carbonyls. Diese würde sich, was die polarographische Reduktion betrifft, analog dem mit dem Imin-Stickstoff verbundenen Keton-Carbonyl verhalten.

Die alkylierten Pyrrolaldehyde zeigen eine Erhöhung des negativen Reduktionspotentials; es hat den Anschein, als ob die Carbonyl-Gruppe in gewissem Ausmaß „chelativ“ gestört sei. Auch die Ergebnisse unserer Versuche mit 1-Methyl-pyrrol-aldehyd-(2) und 1-Methyl-2-acetyl-pyrrol zeigen, daß der Ersatz des Imin-Wasserstoffs durch Methyl den „Chelations“-Effekt nicht beseitigt und das Reduktionspotential, wie zu erwarten war, nicht erniedrigt.

Man kann dabei an einen „chelativen“ Effekt denken, der von einem der Methyl- oder Methylen-Wasserstoffe auf das Carbonyl ausgeübt wird, ein Effekt, bei dem man an das bekannte Phänomen der Hyperkonjugation von Alkylgruppen an 5-atomigen aromatischen Kernen denken muß und das von Mulliken<sup>11)</sup> beschrieben wurde. — Der Vergleich zwischen dem Pyrrolaldehyd-(2) und dem 2-Acetyl-pyrrol zeigt, daß der Ersatz eines Wasserstoffs der Formyl-Gruppe in Pyrrolaldehyd-(2) durch Methyl eine Erhöhung des polarographischen negativen Reduktionspotentials mit sich bringt. Demnach ist also auch dem  $\text{CH}_3$  des 2-Acetyl-pyrrols eine Art „chelativer“ Wirkung auf die CO-Gruppe zuzuschreiben.

Beim Dipyrrolketon macht sich durch das CO zwischen 2 Pyrrol-Kernen eine doppelte „Konjugation“ bemerkbar, aber gleichzeitig besteht eine größere Möglichkeit der „Chelation“ durch die zwei Imin-Gruppen. Die Tatsache, daß die beiden Effekte auf das Reduktionspotential entgegengesetzt wirken, könnte uns erklären, wieso das Reduktionspotential des *meso*-Carbonyls beim Dipyrrolketon nicht so sehr verschieden ist von dem des 2-Acetyl-pyrrols; man könnte annehmen, daß die beiden Effekte an Stärke ungefähr gleich seien und somit auf das polarographische Reduktionspotential ausgleichend wirken. Daher ist also nicht ausgeschlossen, daß das *meso*-Carbonyl sich anders verhält als das CO des Acetylpyrrols, besonders im Hinblick auf die Kinetik und alles, was mit der chemischen Reaktionsfähigkeit zusammenhängt.

Das 2,5-Diacetyl-pyrrol zeigt 2 polarographische Reduktionswellen. Eine von ihnen fällt mit der des 2-Acetyl-pyrrols zusammen, die andere entspricht einem weit weniger negativen Potential. Die Tatsache, daß das Raman-Spektrum des 2,5-Diacetyl-pyrrols 2 klare und ausgesprochene Linien zeigt, die dem Carbonyl zuzuschreiben sind, scheint die Annahme zu unterstützen, daß die beiden beobachteten Reduktionspotentiale derselben Verbindung sich auf die beiden in 2- und in 5-Stellung befindlichen Carbonyle beziehen, die demnach nicht als gleichwertig anzusehen sind.

<sup>11)</sup> Journ. chem. Physics 7, 339 [1939].

Entsprechend der in dieser Arbeit besprochenen Betrachtungsweise könnte man also die Verschiedenheit der beiden CO-Gruppen dahin erklären, daß eine der beiden nicht nur an der „Konjugation“ mit dem Benzolkern, sondern auch an einer „chelativen“ Bindung mit der NH-Gruppe des Pyrrols teilhat; die andere wäre nur „konjugiert“ mit dem Pyrrol-Kern und müßte daher infolge der Abwesenheit eines „chelativen“ Effekts ein weit geringeres Reduktionspotential zeigen als dem 2-Acetyl-pyrrol zukommt.

Es bliebe aber noch folgende Schwierigkeit zu überwinden: Warum stellt sich bei diesen Verbindungen nicht das Phänomen einer Quantenresonanz ein, die fähig wäre, die beiden gleichzeitig störenden Effekte auf die beiden in 2 und 5 befindlichen Carbonyle zu verteilen? Aber eine solche Frage läßt sich nicht beantworten, wenn man sich nur auf qualitative und formale Betrachtungen stützen kann. Es sind daher Untersuchungen im Gange, die dieses Problem der Störung der CO-Gruppen in Pyrrol-Derivaten von der Wellenmechanik aus vermittels der Näherungsmethoden von Hückel<sup>12)</sup>, Mulliken<sup>13)</sup> und Lennard-Jones<sup>14)</sup> betrachten und untersuchen, wieweit die Annahme der doppelten Störung — „Konjugation“ und „Chelation“ — auf die Carbonyl-Gruppe in Pyrrol-Derivaten auch von einem weniger qualitativen und empirischen Gesichtspunkt aus aufrechterhalten werden kann.

## 266. Arnold Eucken und Erika Lindenberg: Die Messung des Ausdehnungskoeffizienten fester Körper mit tiefem Schmelzpunkt mittels einer volumenometrischen Methode.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]  
(Eingegangen am 18. November 1942.)

### 1) Einleitung.

Hinsichtlich der Ausdehnungskoeffizienten fester Stoffe, deren Schmelzpunkt unterhalb Zimmertemperatur liegt, verfügen wir gegenwärtig nur über vereinzelte Meßdaten, was bei thermodynamischen Berechnungen, insbesondere bei der Ermittlung der Differenz  $C_p - C_v = \frac{V \cdot T \alpha^2}{\chi}$  ( $C_p$  = Molwärme bei konstantem Druck,  $C_v$  = Molwärme bei konstantem Volumen,  $T$  = absolute Temperatur,  $V$  = Molvolumen,  $\chi$  = Kompressibilität,  $\alpha$  = Ausdehnungskoeffizient) oft als recht störend empfunden wird. Dilatometrische Messungen wurden bisher von O. Maaß und W. H. Barnes<sup>1)</sup> an Kohlendioxid ausgeführt; doch bereitet bei dieser Methode die Notwendigkeit, eine Dilatometerflüssigkeit zu verwenden, deren Ausdehnungskoeffizient stets wesentlich größer ist als die des Versuchskörpers, gewisse Schwierigkeiten; infolgedessen sind die von Maaß und Barnes erhaltenen Ergebnisse anscheinend, wenn auch grundsätzlich einwandfrei, so doch, nach den Streuungen der Meßpunkte beurteilt, nur von bescheidener Genauigkeit.

<sup>12)</sup> Ztschr. physik. Chem. **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931]; **76**, 628 [1932].

<sup>13)</sup> Journ. chem. Physics **3**, 564 [1935].

<sup>14)</sup> Proceed Roy. Soc. [London] Ser. A **158**, 280 [1937].

<sup>1)</sup> Proceed. Roy. Soc. [London] Ser. A **111**, 224 [1926].