



mühsamer Versuche wahrscheinlich gemacht, dass in diesen Verbindungen nur die dem Stickstoff zunächst stehenden Kohlenstoffatome mit der Acetylgruppe in Verbindung treten. Schon vor längerer Zeit haben auch Zimmermann und ich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid auf *c*-Acetylpyrrol und *c*-Diacylpyrrol unter mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen und unter Verwendung verschiedener Condensationsmittel ein *c*-Tri- oder *c*-Tetraacylpyrrol darzustellen stets mit negativem Erfolge versucht, so dass in der That der Eintritt der Acetylgruppe an die  $\beta$ -Kohlenstoffatome des Pyrrolkernes nicht stattzufinden scheint. Nur eine einzige Angabe steht dieser Annahme entgegen; es ist die Bildung eines *n*-Benzyltetraacylpyrrols bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf *n*-Benzylpyrrol, wie sie von L. Lichtenstein (diese Berichte XIV, 934) beschrieben wird. Diese Verbindung scheint jedoch etwas problematischer Natur zu sein, Lichtenstein selbst drückt sich über dieselbe nur zaghaft aus und Ciamician und Silber, welche die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *n*-Benzylpyrrol studirt haben, gelangten nur zu einem *n*-Benzyl-*c*-diacylpyrrol (diese Berichte XX, 1370). Ist nun in dem bei 165° siedenden Dimethylpyrrol aus dem Thieröl das  $\alpha\beta$ -Dimethylpyrrol enthalten, so muss aus demselben eine *c*-Acetylverbindung zu gewinnen sein, während das  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol eine solche nicht liefern dürfte. Diese letzte Annahme wird selbstverständlich noch mit dem synthetischen  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol zu prüfen sein. Von Weidel und Ciamician wurde im Jahre 1880 (siehe diese Berichte XIII, 78) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethylpyrrol aus dem Thieröl nur ein *n*-Acetyldimethylpyrrol erhalten. Im Jahre 1886 wurden diese Versuche von Zimmermann und mir wiederholt (s. diese Berichte XIX, 2195) und eine bei 83—85° schmelzende Verbindung gewonnen, die wir, obwohl die erhaltene Menge zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, für die gesuchte *c*-Acetylverbindung ansprachen. Von Neuem aufgenommene Versuche haben mich nun belehrt, dass diese Annahme eine irrige war, die bei 83—85° schmelzende Verbindung war jedenfalls nichts Anderes als das später von Ciamician und Silber dargestellte *c*-Acetyl- $\alpha$ -methylpyrrol (siehe diese Berichte XIX, 1408), das bei 85—86° schmilzt und das seine Entstehung einer geringen Menge von in dem verarbeiteten Dimethylpyrrol noch enthaltenem  $\alpha$ -Methylpyrrol verdankte. Das *c*-Acetyldimethylpyrrol wurde von uns hauptsächlich deshalb übersehen, weil wir überzeugt waren, die gesuchte Verbindung müsse ein fester Körper sein und sein Siedepunkt höher als der der entsprechenden *n*-Acetylverbindung liegen. Lässt man das Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf ca. 190° einwirken, nimmt das Reactionsproduct mit heissem Wasser auf und destillirt im lebhaften Dampfstrom, so geht haupt-

sächlich die von Weidel und Ciamician beschriebene, einen wenig constanten Siedepunkt zeigende *n*-Acetylverbindung über; auffallend ist die verhältnissmässig grosse Menge dieser Verbindung, die vielleicht durch das gleichfalls in der betreffenden Fraction enthaltene  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol, das keine *c*-Acetylverbindung bildet, begründet ist. Wird nun der Kolbenrückstand 3—4mal mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdampft und der Rückstand destillirt, so steigt das Thermometer, nachdem Wasser und Essigsäure übergegangen sind, sofort auf 250°, und die ganze Menge geht bis auf einen kleinen theerartigen Rückstand zwischen 250 und 260° über. Das so gewonnene gelbgefärbte dickflüssige Oel zeigt nicht im Mindesten mehr den so charakteristischen Geruch der *n*-Acetylpyrrole, sondern einen dem *c*-Acetylpyrrol sehr ähnlichen Geruch, wird in der Kältemischung wohl zähflüssig, ist aber nicht zum Erstarren zu bringen. Dass man es mit der gesuchten *c*-Acetylverbindung zu thun hat, geht daraus hervor, dass es eine Silberverbindung und ein Condensationsproduct mit dem Benzaldehyd liefert. Zur Darstellung des Silbersalzes löst man in Alkohol, verdünnt mit Wasser, giebt einige Tropfen Ammoniak und eine wässrige Lösung von Silbernitrat hinzu, sofort entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der erst nach längerem Stehen am Licht sich dunkel und endlich schwarz färbt. Eine Silberbestimmung bestätigte die Zusammensetzung  $C_8H_{10}NOAg$ , die Formel verlangt 44.18 pCt. Silber, gefunden wurde 44.42 pCt.

Das Dimethylpyrrolcinnamylketon,  $(C_4H \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , ist leicht durch Aufkochen mit Benzaldehyd und verdünnter Kalilauge darzustellen. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in gelben Blättchen oder Nadeln, die bei 166° schmelzen und bei der Analyse das folgende Resultat ergaben:

0.2620 g Substanz lieferten 0.7720 g Kohlensäure und 0.1734 g Wasser, entsprechend 80.36 pCt. Kohlenstoff und 7.35 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden
C	80.00	80.36 pCt.
H	6.67	7.35 »

War nun durch die vorstehenden Versuche das Vorhandensein des  $\alpha\beta$ -Dimethylpyrrols im Thieröl wahrscheinlich gemacht, dasjenige des  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrols nicht ausgeschlossen, so erschien es von Wichtigkeit, auch das bei 171° siedende  $\alpha\beta'$ -Dimethylpyrrol und das noch unbekanntes  $\beta\beta'$ -Dimethylpyrrol im Dippel'schen Oel aufzusuchen. In der That hatte sich bei der weiteren Verarbeitung der zwischen 160 und 170° siedenden Pyrrolfraction eine geringe Menge eines Pyrrols vom Siedepunkt 171—172° angesammelt und in der schon vor einigen Jahren von Zimmermann und mir (siehe diese Berichte XIX, 2200) gewonnenen, bei 155° siedenden Pyrrolfraction

konnte das  $\beta\beta'$ -Dimethylpyrrol vermuthet werden. Der Versuch hat diese Annahme nicht bestätigt.

Die zuletzt erwähnte Fraction, die nach sorgfältigem Trocknen vom ersten bis letzten Tropfen bei 154—156° übergang und bei mehreren Analysen annähernd auf ein Dimethylpyrrol stimmende Zahlen lieferte, hat sich trotzdem als ein Gemisch des bei 147—148° siedenden  $\alpha$ -Methylpyrrols und des bei 165° siedenden Dimethylpyrrols herausgestellt. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde ein *c*-Acetylpyrrol erhalten, das schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise erstarrte, aber auch in der Kältemischung nicht vollständig fest wurde. Der festwerdende Theil erwies sich als das bei 85—86° schmelzende *c*-Acetyl- $\alpha$ -methylpyrrol und mit Leichtigkeit konnten durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Gemisch sowohl das bei 193° schmelzende  $\alpha$ -Methylpyrrolcinnamylketon, als auch das bei 166° flüssig werdende Dimethylpyrrolcinnamylketon isolirt werden.

Die bei 171°—172° siedende Fraction gab bei der Analyse Zahlen, die eher auf ein Trimethylpyrrol schliessen lassen, es lieferten nämlich:

0.1565 g Substanz, 0.4418 g Kohlensäure und 0.1344 g Wasser entsprechend 76.99 pCt. Kohlenstoff und 9.54 pCt. Wasserstoff.

0.1542 g ferner 18.3 ccm Stickstoff bei 766.3 mm und 17° entsprechend 13.88 pCt. Stickstoff.

	Ber. für $C_7H_{11}N$	Gefunden		Ber. für $C_6H_9N$
		I.	II.	
C	77.07	76.99	—	75.79 pCt.
H	10.09	9.54	—	9.47 »
N	12.84	—	13.88	14.74 »

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid konnte eine *c*-Acetylverbindung erhalten, aber wegen der geringen Menge nicht in reinem Zustand dargestellt werden. Sie wurde deshalb sofort mit Benzaldehyd condensirt und auf diese Weise ein in hellgelben Blättchen krystallisirendes Cinnamylketon erhalten, das bei 142° schmolz und bei der Analyse Zahlen lieferte, die wohl auf ein Trimethylpyrrolcinnamylketon,  $(C_4CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot NH) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , hindeuten:

0.2628 g Substanz gaben 0.7725 g Kohlensäure und 0.1830 g Wasser entsprechend 80.17 pCt. Kohlenstoff und 7.74 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
C	80.33	80.17	80.00 pCt.
H	7.12	7.74	6.67 »

Ich glaube selbstverständlich nicht, durch diese Versuche im Thieröl die Gegenwart eines bei 171—172° siedenden Trimethylpyrrols mit Sicherheit nachgewiesen zu haben, und das um so weniger,

als schon vor einer Reihe von Jahren von Ciamician und mir (siehe diese Berichte XIV, 1338) aus den höheren Pyrolen drei Fractionen bei  $180-182^{\circ}$ ,  $188-190^{\circ}$  und  $190-193^{\circ}$  siedend, ebenfalls von der Zusammensetzung  $C_7H_{11}N$  aufgefunden worden sind, während die Theorie nur zwei *c*-Trimethylpyrrole voraussagt, die Gegenwart anderer Alkylpyrrole aber nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Noch besonders hervorgehoben zu werden verdient, dass das ebenfalls bei  $142^{\circ}$  schmelzende aus dem bei  $173-175^{\circ}$  siedenden *c*-Isopropylpyrrol dargestellte *c*-Isopropylpyrrolycinnamylketon mit der obigen Verbindung isomer, aber nicht identisch ist. Obwohl ich Hrn. Dr. Fock nur wenige, schlecht ausgebildete Krystalle zur Verfügung stellen konnte, war er doch in der Lage die vermuthete Identität beider Verbindungen auszuschliessen, wie aus den folgenden Daten, für welche ich dem stets hilfbereiten Freunde aufrichtig dankbar bin, hervorgeht.

»System: rhombisch.

$$a : b : c = 0.7655 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\} \infty P$$

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty \text{ und}$$

$$b = \{010\} \infty \check{P} \infty$$

Die Krystalle bilden feine Nadeln oder dünne nach der Verticalaxe verlängerte Blättchen, an deren Enden Flächen nicht aufgefunden werden konnten.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 74^{\circ} 52'.$$

Auslöschungsrichtung des Lichtes parallel den Kanten. Nähere Untersuchung wegen der sehr geringen Grösse und Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Hiernach kann die Substanz nicht mit dem früher als *c*-Isopropylcinnamylpyrrol beschriebenen Körper (siehe diese Berichte XX, 853) identificirt werden, denn dieses besitzt einen Prismenwinkel von  $70^{\circ} 0'$ .

Die Differenz von  $4^{\circ} 52'$  entspricht wohl dem Gesetz der Morphotropie, wie es zwischen zwei Verbindungen von der angegebenen Zusammensetzung vermuthet werden muss.«

Die vorstehenden Versuche zeigen noch manche Lücke, die in der Umständlichkeit der Darstellung und der Schwierigkeit der Reinigung des Ausgangsmaterials Entschuldigung finden mögen, ich

hoffe einige derselben mit einer grösseren Menge eines höher siedenden Thieröls, das mir von der Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurde, ausfüllen zu können.

Der erwähnten Firma spreche ich für ihre mir vielfach erwiesene Freundlichkeit auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus.

---

### 366. W. Eschweiler: Zur Bestimmung des Formaldehydes durch Titriren mit Ammoniak.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> hat G. Lösekann darauf aufmerksam gemacht, dass man beim Titriren von Formaldehyd mit Ammoniak dem Umstande Rechnung tragen müsse, dass das sich bildende Hexamethylenamin eine einsäurige Base ist und daher einen Theil der Säure in Anspruch nimmt, durch deren Verbrauch die Menge des überschüssigen Ammoniaks ermittelt wird. Das verschwundene Ammoniak betrage für 6 Moleküle Formaldehyd scheinbar nicht 4 sondern 3 Moleküle, da ein Molekül der zum Zurücktitriren dienenden Säure durch das entstandene Hexamethylenamin neutralisirt werde.

Diese Angabe ist richtig, falls man, wie es Lösekann that, Methylorange oder Cochenille als Anzeiger benutzt, wendet man dagegen Lackmus als Indicator an, so muss man wie Legler rechnen<sup>2)</sup>, darf also für die Basicität des Hexamethylenamins keine Säure in Rechnung bringen.

1 g Hexamethylenamin wurde in Wasser gelöst und mit Lackmus gefärbt. Der erste Tropfen einer viertel normalen Schwefelsäure (20 g SO<sub>3</sub> im Liter haltend) färbte die Lösung deutlich roth. Wie Lackmus verhält sich Phenolphthaleïn, während Congoroth und Tropaeolin wie Methylorange wirken.

Nach Legler erfolgt die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Ammoniak sofort und ist nach ganz kurzer Zeit beendet. Ich fand, dass bei Anwendung eines etwa einprocentigen Ammoniakwassers ein ein- bis zweitägiges Stehen der Mischung oder kurzes Erwärmen auf 100° zur Vollendung der Reaction erforderlich war, wie nachstehende Versuche zeigen.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1565.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1333.