

0.2325 g Sbst. verbrauchten 17.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. alkoholische Kalilauge.  
Für die einbasische Säure  $C_8H_8O_2$  berechnet 17.1 ccm.  
0.2178 g Sbst.: 0.5647 g  $CO_2$ , 0.1155 g  $H_2O$ .

$C_8H_8O_2$ . Ber. C 70.56, H 5.92.  
Gef. » 70.81, » 5.93.

Ausserdem wurde noch das Silbersalz analysirt.

0.1894 g Sbst.: 0.0840 g Ag.

$C_8H_7O_2$  Ag. Ber. Ag 44.42. Gef. Ag 44.35.

Auch das Benzylchlorid reagirt in ätherischer Lösung mit Magnesiumband unter Bildung einer magnesiumorganischen Verbindung. 50 g Benzylchlorid, mit 9.6 g Magnesiumband unter Aether zusammengebracht (2.0 g Magnesium blieben unangegriffen), lieferten, in der beim Benzylbromid eingehaltenen Weise behandelt, 32 g Phenyllessigsäure, entsprechend ca. 60 pCt. der theoretisch sich berechnenden Menge. Diese Methode dürfte also wohl von allen bekannten Verfahren die bequemste Art der Darstellung der Phenyllessigsäure sein. Ausserdem fordert sie wenig Zeit. Es gelingt leicht, in wenigen Stunden das Benzylchlorid in die Säure überzuführen. Das auf diese Weise erhaltene Product erscheint sofort rein weiss und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in feinen Blättchen von atlasähnlichem Glanz.

Das bei der Reaction von Magnesium auf ätherisches Benzylbromid entstandene Dibenzyl (das sich, wie es scheint, auch bei der Einwirkung von Benzylchlorid bildet) liess sich in nicht unbeträchtlicher Menge isoliren. Es krystallisirte in grossen, farblosen Prismen vom Schmp.  $52^{\circ}$  und sott bei  $283-284^{\circ}$ .

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt und sollen auf andere Halogenderivate ausgedehnt werden. Ausserdem sind wir damit beschäftigt, die Einwirkung von Kohlenoxyd, sowie von Schwefeldioxyd auf magnesiumorganische Verbindungen zu studiren.

Aachen, Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 413. E. A. Kehler: Ueber den Nachweis des Stickstoffs von Pyrrolverbindungen mittels des Lassaigné'schen Verfahrens.

(Eingegangen am 27. Juni 1902.)

Wie bekannt, bereitet der Nachweis des Stickstoffs organischer Substanzen nach der Lassaigné'schen Methode in gewissen Fällen Schwierigkeiten; bei manchen, besonders solchen leicht zersetzlichen Körpern, die den Stickstoff als Gas entweichen lassen, ehe die Cyanbildung eintritt, versagt die Reaction ganz<sup>1)</sup>, bei schwefelhaltigen Sub-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1178 [1884].

stanzen gelingt sie nur bei Anwendung einer verhältnissmässig grossen Menge Alkalimetall<sup>1)</sup>.

Nach E. Täuber<sup>2)</sup> bewährt sich letztere Maassnahme bei rationeller Ausführung in allen Fällen; ist neben wenig Stickstoff Schwefel in erheblicher Menge vorhanden, so reducirt das hieraus entstandene Schwefelkalium das zugefügte Eisenoxyd und man erhält in diesem Falle beim Ansäuern zunächst nicht Berliner Blau, sondern nur eine bläulich-weiße Trübung oder Fällung. Durch Zusatz von Eisenchlorid im Ueberschuss wird die Farbe des Niederschlags sofort intensiv blau, wenn die Trübung nicht nur von Schwefel herrührt.

Das von O. Jacobsen<sup>3)</sup> empfohlene Verfahren, bei Prüfung schwefelhaltiger Substanzen dieselben vor dem Erhitzen mit metallischem Kalium mit mindestens dem 4—5-fachen Volumen Eisenpulver zu mischen, darf nach Täuber wegen der kräftigen stickstoffübertragenden Wirkung des pulverförmigen Eisens nicht angewendet werden, da unter den obwaltenden Umständen immer Cyankalium in sehr bemerkenswerther Menge entsteht, auch wenn die betreffende Substanz vollkommen frei von Stickstoff ist.

Bei der Prüfung leicht flüchtiger stickstoffhaltiger Körper, die zunächst ohne Zersetzung von dem Alkalimetall abdestilliren, und natürlich auch solcher Substanzen, die schon bei gelinder Hitze leicht flüchtige stickstoffhaltige Zersetzungsproducte abspalten, ist durch Anwendung eines langen Röhrchens dafür zu sorgen, dass die an den kälteren Theilen sich condensirende Substanz immer wieder auf das erhitzte Metall zurückfliesst, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist<sup>4)</sup>.

Trotz dieser Vorsichtsmaassregel bleibt die Cyanbildung manchmal aus, besonders, wie aus verschiedenen früheren Beobachtungen hervorgeht, bei gewissen Pyrrolderivaten. Nach einer neueren Mittheilung<sup>5)</sup> ist dies auch bei dem 2-Methyl-4.5-diphenyl-pyrrol-3-carbonsäure-ester der Fall, sodass dieser eine weitere Ausnahme in der Anwendbarkeit der in anderen Fällen zuverlässigen und sehr empfindlichen Lassaigne'schen Methode bilden würde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 3151 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 3150 [1900]; Täuber verwendet ca. 0.02 g Substanz und 0.2 g frisch geschnittenes Kalium und erwärmt im Reagenrohr so vorsichtig, dass das Kalium zunächst nur eben schmilzt und die Substanz möglichst einhüllt. Dann erst erhitzt er das Rohr unter Drehen ganz allmählich weiter und glüht es 2 Minuten kräftig, sodass es in der Regel stark deformirt wird.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **12**, 2318 [1879].

<sup>4)</sup> V. Meyer und P. Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, S. 8; L. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers, S. 66.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **35**, 1559 [1902].

Da ich unlängst bei der Prüfung der von mir zuerst dargestellten 2-Phenylpyrrol-5-propionsäure<sup>1)</sup> gleichfalls ohne Erfolg auf Stickstoff geprüft hatte, durch eine Abänderung des üblichen Verfahrens die Reaction aber leicht gelang, habe ich auch den oben erwähnten Methyl-diphenylpyrrolcarbonsäureester — aus Benzoin und Aminocrotonsäureester — wie folgt geprüft:

Eine kleine Menge der Substanz wurde in die nicht zu kurze Spitze eines ausgezogenen, nicht zu weiten Glasröhrchens, wie sie zur Reduction von arseniger Säure durch Kohlen splitterchen dienen<sup>2)</sup>, gebracht; nachdem durch Klopfen ein Kanal hergestellt worden war, erhitze ich das Metall (Natrium), das sich an der unteren, nicht verjüngten Stelle des Röhrchens befand, vorsichtig zum Glühen, derart, dass die Substanz selbst möglichst wenig erwärmt wurde; hierauf brachte ich diese mittels einer zweiten, ganz kleinen, bewegten Flamme sehr vorsichtig zum Schmelzen und erhitze in der Weise weiter, dass die entweichenden Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangten; durch zeitweiliges Entfernen des kleinen Flämmchens konnten die Dämpfe zum Theil wieder verdichtet und wieder bis an das glühende Metall vorgetrieben werden.

Die Reaction gelang bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs immer sehr leicht, auch einem Studirenden, der die Lassaigue'sche Probe an den bezeichneten Pyrrolderivaten zum ersten Male übte; offenbar liegt der Vortheil der beschriebenen kleinen Abänderung in der Möglichkeit, die Verflüchtigung der leicht zersetzlichen Substanz resp. ihrer Spaltungsproducte in einer dem Zweck besser entsprechenden Weise zu leiten, als dies nach der bisher üblichen Arbeitsweise, bei welcher die Substanz in Berührung mit dem Metall erhitzt wird, möglich ist; Vorsicht ist besonders nöthig, um zu rasche Dampfbildung und das Herausschleudern des glühenden Metalls zu verhindern, auch darf nicht zu viel Substanz angewendet werden.

Ich bezweifle nicht, dass auch die wenigen übrigen Pyrrolkörper, bei welchen die Lassaigue'sche Methode bisher versagte, nach meiner Angabe mit Erfolg auf Stickstoff geprüft werden können; ebenso andere, nicht der Pyrrolreihe angehörende Verbindungen, z. B. das aus Aminocrotonsäure- und Dioxobernsteinsäure-Ester entstehende, bei 149<sup>0</sup> schmelzende Product<sup>3)</sup>.

Stuttgart, Laboratorium für allg. Chemie, Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> *ibid.* 34, 1266 [1901].

<sup>2)</sup> C. R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 16. Aufl., S. 232.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1560 [1902]; mit Ausnahme der Diazverbindungen.