

geben keine deutliche Fichtenspan-Reaktion und reduzieren ammoniakalische Silberlösung in der Kälte sehr kräftig. Mit 25-prozentigem wäßrigem Ammoniak vereinigen sie sich unter heftiger Reaktion zu einem in feinen Nadelchen krystallisierenden Produkt.

In essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin erwärmt, geben sie ein in gelben Nadelchen krystallisierendes Phenylhydrazon.

Diese Eigenschaften lassen kaum einen Zweifel, daß die erhaltene Verbindung der Aldehyd des 2.3.5-Trimethyl-pyrrols ist. Da die Krystalle sich gegen den Luftsauerstoff sehr empfindlich erwiesen, so wurden sie gleich weiter auf das Phenylhydrazon verarbeitet und in Form dieses Derivates zur Analyse gebracht; diese bestätigte die Formel $C_8H_{11}NO$.

Phenylhydrazon des 2.3.5-Trimethyl-4-formyl-pyrrols.

Der Aldehyd wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure erwärmt. Sofort begann sich das Hydrazon in gelblichen Nadelchen auszuschcheiden, die zur Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden.

0.2140 g Subst.: 34.4 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{14}H_{17}N_3$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.59.

344. Ludwig Knorr und Kurt Heß: Beitrag zur Kenntnis der Acetyl-pyrrole.

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir die Umwandlung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols in 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol beschrieben. Wir benutzten zu diesem Zweck eine von L. Wolff²⁾ aufgefundene Methode, nach welcher wir das Hydrazon des Dimethyl-acetyl-pyrrols mit Natriumäthylatlösung erhitzen. Das Hydrazon erhielten wir als Sirup, der sich einige Male bei längerem Aufbewahren mit Krystallen vom Schmp. 178—179° durchsetzte. Da die Menge dieser Krystalle für eine Analyse nicht ausreichend war, so blieb uns die wahre Natur dieser Substanz zunächst unbekannt, und wir hielten anfangs die Krystalle für erstarrtes Hydrazon.

¹⁾ B. 44, 2758 [1911].

²⁾ Privatmitteilung von Hrn. Prof. Wolff.

Diese Substanz wurde bald darauf von Fischer und Bartholomäus¹⁾ als das Ketazin des Acetyl-dimethyl-pyrrols erkannt. Infolge eines Mißverständnisses²⁾ unserer Angaben haben diese Forscher bei der Wiederholung unseres Verfahrens zur Darstellung des 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols nicht das Hydrazon, sondern das Ketazin des 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols mit Natriumäthylat erhitzt. Sie erhielten infolgedessen bei der von uns angegebenen Reaktionstemperatur von 150—160°, entsprechend der größeren Beständigkeit der Ketazine³⁾, nur sehr wenig eines Pyrrols. Sie erhitzten daher, abweichend von unserer Vorschrift, auf 200—220° und erhielten nun in guter Ausbeute ein Pyrrolderivat, das dem 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol von Knorr und Heß zwar ähnlich war, sich aber von diesem vor allem dadurch unterschied, daß das Pikrat nicht wie das der Knorr-Heßschen Base bei 132°, sondern unscharf bei 82—83° schmolz.

Um diese Verschiedenheit im Verhalten des Ketazins gegenüber dem Hydrazon aufzuklären, haben wir die Ketazin-Spaltung zunächst an einem einfachen Beispiel, nämlich an dem Ketazin des 2-Acetyl-pyrrols studiert.

Das α -Acetyl-pyrrol ist von R. Schiff⁴⁾ im Jahre 1877 entdeckt worden. Er erhielt es bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyrrol. Ciamician und Denstedt⁵⁾ erkannten die Substanz als C-Acetyl-derivat und unterschieden sie demnach als »Pseudo-acetyl-pyrrol« von dem wahren N-Acetyl-pyrrol.

¹⁾ B. 44, 3313 [1911].

²⁾ Die in unserer Mitteilung angegebene Analyse bezieht sich nicht auf die Krystalle, sondern auf das ölige Hydrazon. Ebenso ist die Umwandlung des Hydrazons durch Erhitzen mit Natriumäthylatlösung stets mit dem frisch bereiteten öligen Präparat ausgeführt worden. Es ist dies in unserer Mitteilung infolge der angestrebten Kürze nicht deutlich zum Ausdruck gekommen, weshalb die HHrn. Fischer und Bartholomäus unsere Angabe mißverstehen konnten, und die Ketazin-Krystalle statt des Hydrazons mit Natriumäthylat zerlegt haben.

Willstätter und Asahina dagegen benutzten bei der Nachprüfung unserer Methode (B. 44, 2758 [1911]) ebenso wie wir das ölige Hydrazon und konnten unsere Ergebnisse bestätigen.

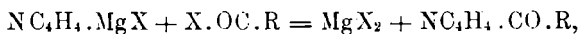
Die HHrn. Fischer und Bartholomäus sind deshalb im Irrtum, wenn sie annehmen, daß Willstätter und Asahina eine Modifikation unseres Verfahrens eingeführt hätten, und es ist deshalb sachlich nicht begründet, wenn sie in ihren späteren Mitteilungen die oft benutzte Methode von Knorr und Heß stets als »Knorr-Willstättersches Verfahren« bezeichnen.

³⁾ Th. Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 161.

⁴⁾ B. 10, 1500 [1877].

⁵⁾ B. 16, 2353 [1883].

Durch die Methode von Bernardo Oddo¹⁾: Einwirkung von Säurechloriden auf Pyrrol-magnesiumhalogenid,



ist das α -Acetyl-pyrrol noch leichter zugänglich geworden.

2-Acetyl-pyrrol-ketazin.

1 Mol. Hydrazinhydrat und 2 Mol. Acetylpyrrol werden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Allmählich erstarrte die Masse unter Bildung des Ketazins. Bei Verwendung von 10 g Acetylpyrrol schien die Reaktion nach 7 Stunden beendet. Der Krystallkuchen wurde in Acetonlösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Bei langsamer Abkühlung der alkoholischen Lösung kam das Ketazin in prismatischen Säulen vom Schmp. 213° (korr.) heraus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren konnte die Verbindung ganz farblos erhalten werden. In Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, was wohl durch Salzbildung verursacht ist. In Äther, Benzol und kaltem Alkohol ist das Ketazin schwer löslich, leichter löst es sich in heißem Alkohol und in Aceton.

0.1357 g Sbst.: 0.3349 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.3000 g Sbst.: 69.20 ccm N (19.0°, 750.5 mm).

C₁₂H₁₄N₄. Ber. C 67.23, H 6.58, N 26.16.

Gef. » 67.31, » 6.60, » 26.30.

Umwandlung des 2-Acetyl-pyrrol-ketazins beim Erhitzen mit Natriummethylat.

Je 2.5 g Ketazin wurden mit der Auflösung von je 2 g Natrium in absolutem Methylalkohol in Röhren aus Jenaer Normalglas, aus denen die Luft durch Stickstoff verdrängt war, 7 Stunden lang auf 200—210° erhitzt.

Der Rohrinhalt wurde mit ausgekochtem Wasser versetzt und die flüchtigen Bestandteile unter Nachleiten von Wasserstoff mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat enthielt ein Pyrrol, das nach dem Absättigen des Destillats mit Ammoniumsulfat in Äther gesammelt wurde. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit konzentrierter Chlorcalciumlösung und dann zur Entfernung etwa beigemengter Basen mit Mononatriumphosphatlösung²⁾ ausgeschüttelt.

¹⁾ B. 43, 1012—1021 [1910]; man vergl. auch G. 39, I, 649; C 1909, II, 914.

²⁾ Willstätter und Asahina, A. 385, 199 [1911].

Der Äther hinterließ ein Pyrrol, das den Sdp. 147° (bei 752 mm) und die sonstigen Eigenschaften des α -Methyl-pyrrols¹⁾ zeigte.

0.1472 g Sbst.: 21.9 ccm N (18° , 752 mm).

C_5H_7N . Ber. N 17.28. Gef. N 17.27.

Es war also beim Erhitzen des Ketazins mit Natriummethylat nicht, wie bei der Zersetzung der Hydrazone durch Alkoholate nach Wolfs Methode, Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden, sondern Methyl an Stelle von Acetyl getreten²⁾. Wie uns die analoge Spaltung des Ketazins vom 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol gezeigt hat; verläuft diese Reaktion offenbar in zwei Phasen, indem zuerst der Acetylrest abgetrennt wird und sekundär Alkylierung erfolgt, analog wie bei der von H. Fischer und E. Bartholomäus³⁾ kürzlich aufgefundenen Alkylierungsmethode der Pyrrole.

Umwandlung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-ketazins beim Erhitzen mit Natriumäthylat.

Nachdem wir an dem einfachen Beispiel des 2-Acetyl-pyrrol-ketazins das eigenartige Verhalten der Ketazine beim Erhitzen mit Alkoholaten kennen gelernt hatten, zerlegten wir in gleicher Weise das Ketazin des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols durch Erhitzen mit Natriumäthylatlösung auf ca. 210° . Wir benutzten ein aus Alkohol umkrystallisiertes, analysenreines Präparat vom Schmp. ca. 206° ,

0.1588 g Sbst.: 28.0 ccm N (19° , 753 mm).

$C_{16}H_{22}N_4$. Ber.: N 20.74. Gef. N 20.70,

und erhielten ebenso wie H. Fischer und E. Bartholomäus⁴⁾ nicht das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, welches nach Knorr und Heß⁵⁾ aus dem Hydrazon entsteht, sondern ein isomeres, etwas niedriger

¹⁾ Ciamician, B. **14**, 1053 [1881]; Benary, B. **44**, 493 [1911].

²⁾ Nach Abschluß unserer Versuche erhielten wir durch Referate im Chemischen Zentralblatt (Nr. 2 vom 10. Juli und Nr. 4 vom 24. Juli) Kenntnis von den interessanten Arbeiten von U. Colacicchi, sowie von G. Plancher und T. Zambonini. Diesen Forschern ist der Ersatz der Acetylgruppe im 2.4.5-Trimethyl-3-acetyl-pyrrol (erhalten nach Knorrs Methode aus Isonitroso-äthyl-methyl-ke-ton und Acetylaceton) durch Alkylreste bei direktem Erhitzen mit Natriumalkylatlösungen auf 220° geglückt. Colacicchi synthetisierte unter Anwendung von Natriumäthylat auf diesem Wege das Phyllopyrrol. Plancher und Zambonini erhielten bei Anwendung von Natriummethylat Tetramethyl-pyrrol. U. Colacicchi: R. A. L. [5] **21**, I, 489—493, C. **1912**, II, 122. G. Plancher und T. Zambonini: R. A. L. [5] **21**, I, 598—600.

³⁾ B. **45**, 466 [1912].

⁴⁾ B. **44**, 3316 [1911].

⁵⁾ B. **44**, 2763 [1911].

siedendes Pyrrol, das unter 20 mm Druck von 93—95° zum größten Teil¹⁾ überging.

0.1654 g Sbst.: 0.4746 g CO₂, 0.1596 g H₂O.

C₈H₁₃N Ber. C 78.05, H 10.57.

Gef. » 78.25, » 10.80.

In seinen Eigenschaften ist dieses Pyrrol so ähnlich dem von uns aus [Isonitroso-propyl]-methyl-keton und Acetessigester synthetisch erhaltenen 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyrrol, daß wir es für identisch mit diesem halten.

Es ist weniger empfindlich gegen den Luftsauerstoff als das isomere 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, liefert wie das synthetische 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyrrol kein charakteristisches Pikrat, läßt sich mit salpetriger Säure nicht in ein Maleinimidderivat überführen und kuppelt mit Diazosulfanilsäure zu einem charakteristischen Azofarbstoff, wie H. Fischer und E. Bartholomäus²⁾ schon gezeigt haben.

In allen diesen Eigenschaften stimmt die Substanz mit dem 2-Äthyl-3.5-dimethyl-pyrrol von Knorr und Heß³⁾ überein.

In diesem Falle ist also nicht wie beim Ketazin des 2-Acetyl-pyrrols das Alkyl an die Stelle des Acetyls getreten, sondern es ist offenbar der β -Acetylrest eliminiert worden und dann das Äthyl in α -Stellung sekundär eingetreten.

345. Jakob Meisenheimer: Über Methyl-glyoxal.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

Methylglyoxal, CH₃.CO.CHO, ist zuerst von H. v. Pechmann⁴⁾ und später auch von anderen⁵⁾ in verdünnter, wäßriger Lösung erhalten worden. C. Harries und H. Türk⁶⁾ gewannen es durch Spaltung des Mesityloxyd-ozonids mit Wasser; beim Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum und langem Trocknen über Schwefelsäure hinterblieb eine glasige Masse, die zwar die erwartete Zu-

¹⁾ Ein höher siedender Nachlauf deutet darauf hin, daß bei der Zersetzung des Ketazins als Nebenprodukt ein höheres Homologes, also vermutlich ein tetraalkyliertes Pyrrol, gebildet wird.

²⁾ B. 44, 3316 [1911].

³⁾ B. 44, 2763 [1911].

⁴⁾ B. 20, 2543 [1887].

⁵⁾ G. Pinkus, B. 31, 36 [1898]; A. Kling, C. r. 129, 219 [1899].

⁶⁾ B. 38, 1630 [1905]; vergl. auch Ann. 374, 339 [1910].