

Der freie Ester wurde aus dem Chlorhydrat nach E. Fischer gewonnen. Schon ohne Destillation, durch bloßes Verdampfen der ätherischen Lösung über Schwefelsäure, wird er fast rein erhalten.

0.3150 g Sbst.: 30.2 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{12}H_{21}N_2O_4$. Ber. N 10.77. Gef. N 11.23.

Der Ester ist krystallinisch, schmilzt scharf bei 39–40°, Sdp._{ss} 170°. Auch bei Luftdruck kann er, wenigstens teilweise, unzersetzt destilliert werden.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. N. Zelinsky. Es ist mir ein dringendes [Bedürfnis, meinem hochgeehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine beständige Güte mir gegenüber auszusprechen.

Petersburg, 20. Mai alt. St. 1914.

340. Th. Zerewitinoff: Über Pyridin als Lösungsmittel bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen mittels Methylmagnesiumjodid. V.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1914.)

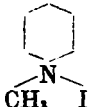
A. P. Tanberg bezweifelt neuerdings¹⁾ die Möglichkeit der Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel bei der Bestimmung der Hydroxylgruppen mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid. Er hat ein technisches Pyridin als Lösungsmittel bei Bestimmung der Hydroxylgruppen im α -Naphthol benutzt und dabei ein doppelt so großes Gasvolumen bekommen, als die Theorie verlangt. Ferner hat der genannte Forscher blinde Versuche mit 3 verschiedenen Marken Pyridin angestellt (zwei dieser Präparate wurden von Kahlbaum, eins von Baker & Adamson Company bezogen); er fand, daß nach Zusammenbringen von Pyridin (10–15 ccm) mit einer Lösung des Methylmagnesiumjodids (5–10 ccm) in allen drei Fällen (bei gewöhnlicher Temperatur) sich sofort ein Gas in sehr beträchtlichen Mengen (27.6–60.9 ccm) zu entwickeln anfängt.

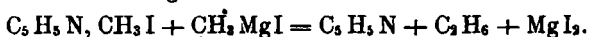
Diese Gasentwicklung konnte auf zweierlei Weise erklärt werden: 1. von der amyliätherischen Lösung des Methylmagnesiumjodids könnte das überschüssige Jodmethyl nicht vollständig entfernt sein;

¹⁾ Am. Soc. 86, 335 [1914].

2. das Pyridin könnte Wasser, bezw. irgend eine andere Substanz enthalten, die mit Methylmagnesiumjodid Gas entwickelt.

Im ersten Falle geht Jodmethyl mit Pyridin folgende Verbindung

ein,  , die mit Methylmagnesiumjodid wohl unter Bildung von Äthan weiter reagiert:



Dieser Fall kann in der Tat eintreten; wir führten zur direkten Bestätigung den folgenden Versuch aus: 15 ccm Pyridin, welches mit Methylmagnesiumjodid weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen Gas entwickelte, wurden mit 5 ccm einer Lösung von Methylmagnesiumjodid, der zuvor 2 Tropfen Jodmethyl beigemischt waren, zusammengebracht. Nun tritt zwar keine sofortige Gasentwicklung bei Zimmertemperatur ein, beim Stehen erfolgte sie aber langsam; Erwärmen bis auf 85° bewirkte in 5 Minuten die Bildung von 6 ccm Gas. Deshalb ist es notwendig, überschüssiges Jodmethyl aus der Lösung des Methylmagnesiumjodids auf einem Wasserbade abzudestillieren, oder es ist zu empfehlen, diese Lösung auf freier Flamme bis zum Sieden zu erwärmen.


Gehen wir jetzt zum zweiten Falle über: In unseren früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir eine sehr ausführliche Vorschrift veröffentlicht, wie man das Pyridin für unsere Methode von Wasser vollständig befreien muß. Das Pyridin ist nämlich sehr hygroskopisch, es gibt das Wasser an Bariumoxyd sehr langsam ab; deshalb ist es notwendig, es mit Bariumoxyd²⁾ bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen zu lassen; gewöhnlich behandeln wir das Pyridin mit Bariumoxyd ca. 7—10 Tage. Dann gießt man das Pyridin vom Bariumoxyd ab, fügt dazu eine neue Quantität Bariumoxyd und destilliert es vorsichtig über letzterem ab, indem man das Ganze vor Luftfeuchtigkeit peinlich schützt. Das auf diese Weise erhaltene Präparat ist naturgemäß mit Methylmagnesiumjodid in unserem Apparate zu prüfen: beim Zusammenbringen der Reagenzien soll bei gewöhnlicher Temperatur kein Gas entwickelt werden; ist das Gegenteil der Fall, d. h. wird ein Gas, wenn auch in geringer Menge, entwickelt, so ist das Pyridin für unsere Zwecke unbrauchbar; es ist dann nochmals mit Bariumoxyd zu trocknen und über Bariumoxyd zu destillieren. Das richtig hergestellte Pyridin gibt, mit Methylmagne-

¹⁾ B. 40, 2025 [1907], und besonders in Fr. 50, 683.

²⁾ Wir verwenden Bariumoxyd von Kahlbaum.

siumjodid behandelt, nur bei längerem Stehen eine unbedeutende Menge Gas; auch beim Erwärmen von 15 ccm Pyridin mit 5 ccm Methylmagnesiumjodid-Lösung bis auf 85° werden in 5 Minuten nur etwa 0—4 ccm des Gases gebildet, indem die Menge des letzteren nur von dem angewandten Pyridin-Präparat abhängt.

Aus der oben zitierten Tanbergschen Abhandlung¹⁾ ist zu ersehen, daß das Pyridin vom Autor nicht nach der von uns vorgeschlagenen Methode getrocknet wurde; er hat nämlich das vorher fraktionierte und das mit Bariumoxyd versetzte Pyridin 25 Stunden gekocht. Nun werden bei längerem Kochen von Pyridin mit Bariumoxyd nach unseren speziell angestellten Versuchen Substanzen gebildet, die mit Methylmagnesiumjodid unter Gasentwicklung reagieren. Höchst wahrscheinlich ist dies dadurch zu erklären, daß dem Bariumoxyd reduzierende Eigenschaften zukommen, wie es schon früher von Hrn. J. Ostromisslensky und von mir²⁾ bewiesen worden ist; so wird z. B. Nitrobenzol beim Kochen mit Bariumoxyd zum Teil in Nitrosobenzol übergeführt; man kann auch das Nitrobenzol mit Hilfe von Bariumoxyd zu Azobenzol, Anilin, Phenazin und dergl. reduzieren. In unserem Falle könnte das Bariumoxyd in Gegenwart von Wasser (bezw.

Bariumhydroxyd) das Pyridin in Dihydro-pyridin,  (oder dergl.)

überführen, das schon ein »aktives« Wasserstoffatom enthält. Es sind aber hier auch die parallel verlaufenden Oxydationsvorgänge wohl nicht ausgeschlossen; auf diese Weise könnte z. B. das Dihydro-pyridin (mittels BaO₂) zu Oxy-pyridin und Pyridon oxydiert werden. Dihydro-pyridin (C₅H₆:NH), Oxy-pyridin und Pyridon müssen mit Methylmagnesiumjodid unter Gasentwicklung reagieren.

Daß das Pyridin beim längeren Kochen mit Bariumoxyd Substanzen bildet, die sich gegen Methylmagnesiumjodid aktiv verhalten, das heißt damit ein Gas entwickeln, beweisen unsere folgenden Versuche:

1. Das Kahlbaumsche, über Bariumoxyd getrocknete und destillierte Pyridin (»Pyridin I«) verhielt sich gegen Methylmagnesiumjodid sowohl bei gewöhnlicher, als auch bei erhöhter Temperatur vollkommen passiv; das Präparat wurde während 20 Stunden mit Bariumoxyd gekocht und destilliert: 15 ccm dieses Pyridin-Destillates gaben bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 ccm Methylmagnesiumjodid-Lösung behandelt 0.8 ccm Gas; beim Erwärmen bis 85° bildeten sich in 5 Minuten aus demselben Pyridin 1.2 ccm. Bei diesem Versuche läßt sich die geringe Menge des gebildeten Gases höchstwahrscheinlich dadurch erklären, daß das Pyridin mit einem frischen hydratfreien Präparate des Bariumoxydes vor dem Versuche behandelt wurde.

¹⁾ Am. Soc. 36, 336 [1914].

²⁾ B. 44, 2402 [1911].

2. Pyridin (Marke »Kahlbaum«) wurde wie das erste Präparat über BaO getrocknet und abdestilliert, es verhält sich zu Methylmagnesiumjodid sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur passiv, d. h. es bildet sich hier kein Gas. Dieses Pyridin wurde mit 1 ccm Wasser gemischt, um die Bildung des Bariumhydroxyds zu befördern; dann wurde es innerhalb 20 Stunden mit Bariumoxyd gekocht und abdestilliert: 15 ccm dieses Präparates gaben mit 5 ccm Methylmagnesiumjodid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 8.7 ccm Gas; bei 85° aber bildeten sich aus derselben Menge Pyridin in 5 Minuten 11.5 ccm.

3. Technisches Pyridin von Kahlbaum (»Pyridin gereinigt«) wurde mit Bariumoxyd 5 Tage stehen gelassen; die Hälfte davon wurde dann abgegossen, mit einer neuen Portion von Bariumoxyd versetzt und abdestilliert; das erhaltene Pyridin reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Methylmagnesiumjodid, gibt aber beim Erwärmen 1.95 ccm Gas (es wurden zu 15 ccm Pyridin 5 ccm Methylmagnesiumjodid-Lösung zugesetzt). Die andre Hälfte des ursprünglichen Pyridins, die in dem Kolben (vergl. oben) mit Bariumoxyd geblieben war und die jetzt auch Bariumhydroxyd enthielt, wurde 22 Stunden gekocht. Auf diese Weise behandeltes Pyridin reagiert mit Methylmagnesiumjodid schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar gaben 15 ccm Pyridin, mit 5 ccm Methylmagnesiumjodid-Lösung behandelt, 6.6 ccm Gas; bei 85° wurden von uns 10.2 ccm erhalten.

4. Kahlbaumsches technisches Pyridin (»Pyridin gereinigt«) wurde genau nach den Tanberg'schen Angaben entwässert und gereinigt. Zuerst wurde das Pyridin der fraktionierten Destillation unterworfen: das Destillat 115—116° (746 mm) wurde gesondert aufgefangen und dann 24 Stunden lang mit Bariumoxyd gekocht: 15 ccm dieses Pyridins gaben mit 5 ccm Methylmagnesiumjodid bei gewöhnlicher Temperatur 6 ccm, bei 85° 8 ccm Gas¹⁾.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß beim Kochen des Pyridins mit Bariumhydroxyd enthaltenden Bariumoxyd sich Substanzen bilden, die mit Methylmagnesiumjodid unter Gasentwicklung reagieren. Für unsere Versuche ist somit das mit Bariumoxyd gekochte Pyridin unbrauchbar. Um ein wasserfreies Pyridin zu erhalten, muß es einige Tage mit Bariumoxyd stehen gelassen werden. Dann gießt man das Pyridin in einen andren Kolben über, versetzt es mit einer neuen Portion Bariumoxyd und destilliert es über dem letzteren ab, indem man es vor Luftfeuchtigkeit sorgfältig schützt. Das Pyridin ist auch weiterhin immer über Bariumoxyd aufzubewahren.

¹⁾ Auch in diesem Falle bildet sich unvergleichbar weniger Gas, als es nach Tanberg entstehen müßte. Wir haben weiter gefunden, daß das sogar fraktionierte, aber mit Bariumoxyd gar nicht behandelte Pyridin bedeutend weniger Gas entwickelt, als Tanberg aus derselben Menge erhalten haben will: wir erhielten in diesem Falle nur 30 ccm Gas, d. h. nur halb soviel, als Tanberg für das mit Bariumoxyd behandelte und gekochte Pyridin angibt (bis 60 ccm).

Bei unseren früheren, schon veröffentlichten Versuchen haben wir immer das technische Pyridin (»Pyridin gereinigt«) als Lösungsmittel mit Vorteil benutzt. Dieses Kahlbaumsche Präparat erwies sich für die Bestimmungen des aktiven Wasserstoffes tatsächlich als sehr geeignet, und wir schlagen den Fachgenossen dieses Präparat auch jetzt wieder vor.

Weiter unten sind unsere Bestimmungen der Hydroxylgruppe in α -Naphthol und der Aminogruppe in Urethan angeführt (s. Tabelle I und II); bei diesen Bestimmungen wurden verschiedene Marken des Pyridins angewandt. Auch sind von uns alle 3 Marken des Kahlbaumschen Pyridins untersucht worden und zwar: 1. Pyridin »Kahlbaum«, 2. »Pyridin I« und 3. »Pyridin gereinigt«. Alle diese 3 Marken sind genau nach unserer früheren Vorschrift behandelt worden. Pyridin »Kahlbaum« und »Pyridin I« gaben mit Methylmagnesiumjodid weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 85° ein Gas. Das »Pyridin gereinigt« wurde in 2 Proben untersucht: die erste wurde mit Bariumoxyd 2 Wochen lang stehen gelassen, sie entwickelte dann mit Methylmagnesiumjodid weder bei normaler noch bei erhöhter Temperatur Gas; die zweite Probe, die mit Bariumoxyd nur 5 Tage behandelt war, gab mit Methylmagnesiumjodid bei gewöhnlicher Temperatur kein Gas, aber bei 85° haben wir daraus in 5 Minuten 1.95 ccm Gas erhalten (0° und 760 mm). Hieraus folgt, daß bei Anwendung dieses Präparates für die Bestimmung der NH₂-Gruppe eine spezielle Korrektion¹⁾ notwendig ist. Natürlich ist außerdem in allen Fällen eine Korrektion für Tension der Pyridindämpfe²⁾ anzubringen.

Aus den Tabellen I und II geht deutlich hervor, daß das technische Pyridin (»Pyridin gereinigt«) dem Pyridin »Kahlbaum« und »Pyridin I« nicht nachsteht. Die Anwendung des technischen Pyridins bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes mittels Methylmagnesiumjodid ist wegen seiner Billigkeit besonders zu empfehlen.

Wir überzeugten uns weiter, daß die spezielle Behandlung des technischen Pyridins für unsere Zwecke ein Präparat auf einem sehr einfachen Wege herzustellen erlaubt, das mit Methylmagnesiumjodid nicht nur bei gewöhnlicher, sondern auch bei erhöhter Temperatur nicht reagiert.

Es ergibt sich weiter, daß die Reaktion zwischen Pyridin und Methylmagnesiumjodid, bei welcher sich Gas bildet, nicht vom Pyridin selbst herrührt, wohl aber von Beimischungen, die sich gegen Methylmagnesiumjodid aktiv verhalten.

¹⁾ B. 41, 2239 [1908]. ²⁾ B. 40, 2028 [1907].

Tabelle I.

	Lösungsmittel	Gewicht der Substanz g	Barometerdruck (nach Abrechnung der 16 mm) mm	Temperatur °	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm ccm	Volumen des Methans bei 760 mm ccm	Prozentgehalt an Hydroxylen		Hydroxylzahl im Molekül
							gefunden	berechnet	
α -Naphthol	Pyridin \rightarrow Kahlbaum \leftarrow	0.1130	732	22	18.5	16.5	11.15	11.80	0.95
"	"Pyridin I \leftarrow	0.0672	738	23	12.4	11.1	12.62	11.80	1.07
"	1. Probe \rightarrow Pyridin gereinigt \leftarrow	0.0936	732	23	16.4	14.5	11.83	11.80	1.00
"	2. " \rightarrow " \leftarrow	0.0680	738	22	12.2	10.9	12.31	11.80	1.04

Tabelle II.

	Lösungsmittel	Gewicht der Substanz g	Barometerdruck (nach Abrechnung der 16 mm) mm	Temperatur °	Volumen des Methans		Volumen des Gases beim Erwärmen von 15° ccm Pyridin mit 5 ccm Methylmagnesiumjodid-Lösung bis 85° in 5 Min.	Volumen des Methans bei 0° u. 760 mm		Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff gefunden		Die Zahl der Wasserstoffatome im Molekül		
					bei gewöhnlicher Temperatur ccm	beim Erwärmen ccm		bei gewöhnlicher Temperatur ccm	beim Erwärmen ccm	bei gewöhnlicher Temperatur o/o	beim Erwärmen o/o	bei gewöhnlicher Temperatur o/o	beim Erwärmen o/o	
Urethan	Pyridin \rightarrow Kahlbaum \leftarrow	0.0476	730	23	15.4	26.4	0	13.6	23.4	1.28	2.21	2.25	1.14	1.97
"	"Pyridin I \leftarrow	0.0467	738	23	15.0	26.8	0	13.4	24.0	1.27	2.31	2.25	1.13	2.05
"	1. Probe \rightarrow Pyridin gereinigt \leftarrow	0.0400	738	21	13.2	22.8	0	11.9	20.6	1.34	2.31	2.25	1.19	2.05
"	2. " \rightarrow " \leftarrow	0.0486	730	22	14.2	27.8	1.95	12.6	22.8	1.29	2.34	2.25	1.15	2.09

Es sei zum Schlusse betont, daß die Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel durch Bestimmungen einer Anzahl von OH-, SH-, NH₂- und NH-Gruppen in vielen organischen Verbindungen der verschiedensten Klassen von uns mehrere Male geprüft wurde, es wurde für den vorliegenden Zweck immer als geeignet und empfehlenswert gefunden. Auch andere Forscher haben wie bekannt das Pyridin öfters für Bestimmungen der Hydroxylgruppen mit Hilfe des Methylmagnesiumjodids nach unserer Methode mit vollem Erfolge angewandt.

341. Hugh Ryan und J. M. Dunlea: Über die Kondensation von Aldehyden mit β -Diketonen.

[Aus dem University College, Dublin.]

(Eingegangen am 29. Juni 1914.)

Vor ungefähr einem Jahr¹⁾ beschrieben wir einige ungesättigte β -Diketone, die hergestellt waren in der Absicht, die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution der Glieder dieser damals fast unbekanntem Klasse zu erforschen, und auch in der Hoffnung, daß ihr Studium einiges Licht auf die Konstitution des natürlichen Farbstoffs Curcumin werfen würde.

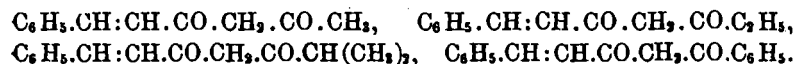
In jener Mitteilung wurde berichtet, daß die Synthese ungesättigter β -Diketone auf zwei verschiedenen Wegen versucht worden ist:

1. Kondensation eines ungesättigten Säureesters mit einem gesättigten Keton oder eines gesättigten Säureesters mit einem ungesättigten Keton bei Gegenwart von metallischem Natrium oder von Natriumamid;

2. Kondensation eines alkylierten β -Diketons mit einem Aldehyd bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels.

Auch wurden damals experimentelle Einzelheiten über die erste Methode angegeben.

Während es uns nicht gelang, die Produkte der Kondensation von Zimt- oder Benzoesäureestern mit Benzyliden-aceton in kristallisiertem Zustande zu erhalten, fanden wir, daß Zimtsäureester bei Gegenwart von Natrium oder Natriumamid leicht mit Aceton, Methyl-äthyl-keton, Methyl-isopropyl-keton und Acetophenon reagierte und gut kristallisierte ungesättigte β -Diketone lieferte:



¹⁾ Proc. Royal Irish Acad. 32, B. 1.