

salz als helloliv-grüner, flockiger Niederschlag aus; er ist in den üblichen organischen Mitteln sowie Wasser unlöslich, ein wenig in Alkohol, in Säure leicht. Das Salz zersetzt sich bei etwa 220° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung.

0,3215 g Sbst.: 0,0648 g CuO. —  $C_{18}H_{16}O_6N_2Cu$ . Ber. Cu 16,39. Gef. Cu 16,10.

Beim Zerlegen in Äther mit Schwefelsäure resultierte ein gelbes Öl; es roch ähnlich, nur stechender als das 2-Methyl-5-acetyl-pyridin. Anscheinend lag die freie Oxymethylenverbindung vor. Das Öl ist rasch veränderlich und scheidet an der Luft harzige, dunkelbraune Flocken aus. Mit Pikrinsäure oder Quecksilberchlorid in Alkohol entstand keine Fällung.

Anil des 2-Methyl-5-[oxymethylen-acetyl]-pyridins,  
 $CH_3 \cdot N C_5 H_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot NH \cdot C_6 H_5$ .

Versetzt man eine wäßrige Lösung von 1,2 g des eben beschriebenen Natrium-salzes mit einer solchen von 1,3 g Anilin-Chlorhydrat, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, den man nach einiger Zeit absaugt. Aus heißem Alkohol gewinnt man feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 154–155°.

0,0962 g Sbst.: 0,2660 g  $CO_2$ , 0,0527 g  $H_2O$ . — 0,1456 g Sbst.: 14,5 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{15}H_{14}ON_2$ . Ber. C 75,60, H 5,92, N 11,76. Gef. C 75,43, H 6,13, N 11,50.

Das Anil ist unlöslich in Wasser, leicht in warmem, wenig in kaltem Alkohol.

#### 164. Angelo Angeli:

##### Über die Nitro-pyrrole und die Pyrrol-aldehyde.

(Eingegangen am 11. März 1921.)

In den beiden Arbeiten, die Hans Fischer<sup>1)</sup> vor kurzem in diesen »Berichten« über die Nitro-pyrrole und Pyrrol-aldehyde veröffentlicht hat, finden sich einige Bemerkungen, die durch ihre ein wenig unklare Fassung Zweifel an der Richtigkeit der von mir früher erhaltenen Resultate erwecken können; ich sehe mich deshalb zu folgenden Feststellungen veranlaßt:

In der ersten dieser Veröffentlichungen (von H. Fischer und W. Zerweck) heißt es: »Angeli und Alessandri haben mit Äthylnitrat bei Gegenwart von Natrium gearbeitet und das Natriumsalz eines Mononitro-pyrrols gewonnen, das mit Kohlendioxyd in das freie Mononitro-pyrrol übergeführt wurde«. Hierzu möchte ich ergänzend bemerken, daß die Richtigkeit der Formel des auf diese Weise gewonnenen Nitro-pyrrols erst kürzlich von Hale und Hoyt<sup>2)</sup> durch eine elegante Synthese bestätigt worden ist.

Nach dem Satze: »Nach Angeli werden Pyrrol und seine Homologen durch Salpetersäure so weitgehend verändert, daß man auf diesem Wege nicht zu Nitroderivaten gelangen kann«, fahren Fischer und Zerweck fort: »Wider Erwarten nun gelang die Nitrierung der alkylierten Pyrrole überaus glatt, und wir erhielten eine Reihe schön krystallisierter Nitro-körper«. Das entspricht jedoch nicht den tatsächlichen Verhältnissen; denn Fischer und Zerweck haben Carbonsäure-ester von Ketonen und Aldehyden der Pyrrol-Reihe, ferner Ester von Dicarbonsäuren u. dgl. mit Salpetersäure behandelt; dies sind aber Substanzen, die man ebensowenig als alkylierte Pyrrole bezeichnen kann, wie etwa die Toluylsäuren als Alkylderivate des Benzols. Nur wenn die beiden Autoren bei der Einwirkung

<sup>1)</sup> B. 55, 1950 [1922], 56, 2368 [1923].

<sup>2)</sup> Am. 37, 2538 [1915].

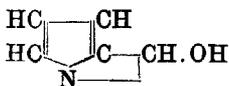
von Salpetersäure auf eigentliche Alkyl-, d. h. die Methyl-, Äthyl- usw. -Derivate des Pyrrols die entsprechenden Nitroderivate erhalten hätten, könnten sie behaupten, daß die Nitrierung der alkylierten Pyrrole »überaus glatt« verläuft. Andererseits ist schon vor ca. 40 Jahren Ciamician<sup>3)</sup> die Darstellung von Nitroderivaten des Pyrrols gelungen, als er Salpetersäure auf Ketone der Pyrrol-Reihe einwirken ließ.

Was nun den Sonderfall des Pyrrols selbst betrifft, so habe auch ich schon vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß diese Substanz durch Permanganat rasch oxydiert wird, während sich das Pyrrol-methyl-keton diesem Agens gegenüber, d. h. also bei der Baeyerschen Reaktion, als beständig erweist.

Im Zusammenhang hiermit möchte ich noch bemerken, daß die Autoren in ihrer ersten Arbeit über die Pyrrol-aldehyde verabsäumt haben, eine Synthese dieser Substanzen, sowie der entspr. Indol-aldehyde zu erwähnen, die bereits vor mehreren Jahren in meinem Laboratorium mittels Ameisensäure-ester in Gegenwart von Natriumalkylat ausgeführt worden ist<sup>4)</sup>. Diese Synthese macht es sehr wahrscheinlich, daß Substanzen dieser Art sich in freiem Zustande und auch als Salze vorwiegend wie Oxymethylen-Derivate und nicht wie normale Aldehyde verhalten. Diese Anomalie hat dann bald darauf auch die Aufmerksamkeit Emil Fischers<sup>5)</sup> erregt, der, allerdings ohne meine Arbeiten über die Pyrrol-aldehyde genauer zu kennen, sich wie folgt äußerte: »Man kann sich vorstellen, daß im Pyrrol-aldehyd eine Beziehung zwischen Imid- und Aldehydgruppe besteht, die in der jetzigen Formel nicht zum Ausdruck kommt«.

Ich unterließ es nicht, die Aufmerksamkeit Fischers darauf hinzu lenken, daß ich schon vor ihm zu derselben Auffassung gekommen war, worauf er mir am 18. Oktober 1913 antwortete: »Ihre Arbeit war mir wohl bekannt aus dem »Chemischen Zentralblatt«, aber darin ist die Formel nicht erwähnt, ich würde sie sonst in meiner Publikation angeführt haben. Ich selbst habe keine neue Strukturformel für die Pyrrol-aldehyde publiziert, obschon ich viel an nebenstehendes Schema gedacht habe. Jedenfalls war für mich der Unterschied zwischen dem Pyrrol-aldehyd und seinem Methylkörper, über den ich keine Notiz in der Literatur gefunden habe, recht überraschend«<sup>6)</sup>.

Der Pyrrol-aldehyd gibt keine Reaktion mit dem von O. Baudisch<sup>7)</sup> als »Stickstoffsäure«,  $\text{H}\{\text{NO}$ , bezeichneten Dioxy-ammoniak, während der *N*-Methyl-pyrrol-aldehyd von Emil Fischer diese Reaktion zeigt.



<sup>3)</sup> B. 18, 1461 [1885], 19, 1078 [1886].

<sup>4)</sup> Angeli und Alessandri, R. A. L. [5] 23, II, 93 [1914], 24, II, 194 [1915].

<sup>5)</sup> B. 46, 2510 [1913].

<sup>6)</sup> Über den *N*-Methyl-pyrrol-aldehyd sagt Emil Fischer: »Bemerkenswert ist seine große Unbeständigkeit. Das unmittelbar nach der Destillation farblose Öl färbt sich sehr rasch gelb, dann purpurn, und auch bei Abschluß der Luft wird es im Laufe von 24 Stdn. tief dunkelrot, dickflüssig und scheidet allmählich dunkle, feste Massen ab«. Dazu muß ich jedoch bemerken, daß Emil Fischers Aldehyd durch Methylierung mit Dimethylsulfat gewonnen worden ist, während Alessandri Methyljodid verwendete und so zu einem sehr beständigen Produkt kam. Wahrscheinlich enthielt Emil Fischers Präparat aus dem Dimethylsulfat stammende Verunreinigungen.

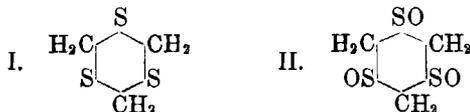
<sup>7)</sup> B. 54, 410 [1921].

Ich habe seinerzeit schon darauf hingewiesen, daß auch der *N*,  $\alpha$ -Dimethyl-indol-aldehyd die in Rede stehende Reaktion nicht gibt, und zwar wahrscheinlich aus dem Grunde, weil es sich hier um einen di-*o*-substituierten Aldehyd handelt. Wenn man nun die Struktur der verschiedenen *N*-Methylpyrrol-aldehyde von H. Fischer und K. Smeykal überprüft, bei welchen die obige Reaktion gleichfalls versagt, so wird man finden, daß es sich in allen diesen Fällen ebenfalls um di-*o*-substituierte Aldehyde handelt. Ausnahmslos ist mithin eine sterische Hinderung die Ursache für das Nicht-eintreten der Reaktion; das äußerst unbeständige Dioxy-ammoniak zerfällt unter diesen Umständen alsbald unter Bildung von Stickoxydul.

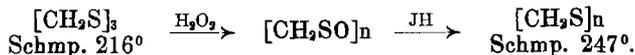
### 165. O. Hinsberg: Über Trimethylen-trisulfide (II).

(Eingegangen am 8. April 1924.)

Das Trimethylen-trisulfid vom Schmp. 247°, welches nach meinen Untersuchungen ein Raumisomeres der stabilen Verbindung vom Schmp. 216° darstellt<sup>1)</sup>, ist von Fromm sowohl bezüglich seiner Zusammensetzung, wie seiner Molekulargröße angezweifelt worden<sup>2)</sup>. Fromm und Soffner<sup>3)</sup> haben nun kürzlich die Angriffe bezüglich des ersten Punktes zurückgenommen, beharren aber dabei, daß die Substanz ein anderes, größeres Molekulargewicht als der Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° (I) habe.



Zur Stütze für ihre Auffassung bringen die beiden Autoren die folgende Hypothese vor. Tri-thioformaldehyd vom Schmp. 216° geht beim Behandeln mit Hydroperoxyd unter Ringerweiterung und Sauerstoffaufnahme in das Sulfoxyd  $[\text{CH}_2\text{SO}]_n$  über, welches demnach den aus 3 C- und 3 S-Atomen zusammengesetzten Ring der Ausgangsverbindung nicht mehr enthält. Diese Ringerweiterung bleibt bei der Reduktion des Sulfoxyds zu der Verbindung vom Schmp. 247° erhalten.



Es läßt sich leicht nachweisen, daß diese Annahmen unzutreffend sind. Oxydiert man nämlich das in Frage stehende Sulfoxyd mit Permanganat in schwach saurer Lösung, so erhält man in vollkommen glatt verlaufender Reaktion Trimethylen-trisulfon. Die Reaktionsfolge ist hier:



Anfangs- und Endglied der Reihe enthalten den aus 3 C- und 3 S-Atomen bestehenden Ring, daraus folgt, daß auch das mittlere Glied ihn enthalten muß. Das Trimethylen-trisulfoxyd hat demnach die seinem Namen ent-

1) J. pr. [2] 85, 337, 88, 53, 800, 89, 547; B. 56, 1850 [1923].

2) B. 56, 937 [1923].

3) B. 57, 37 [1924].