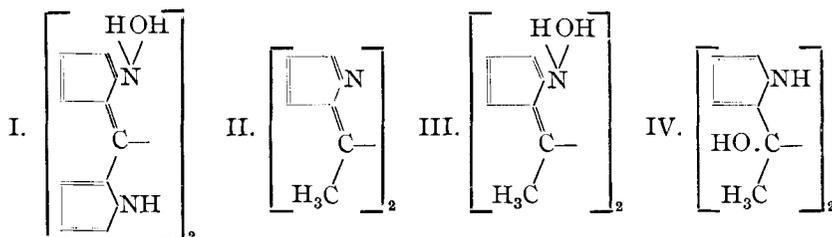


344. N. A. Naryschkin:
Über die Einwirkung von Diacetyl auf Magnesyl-pyrrol.

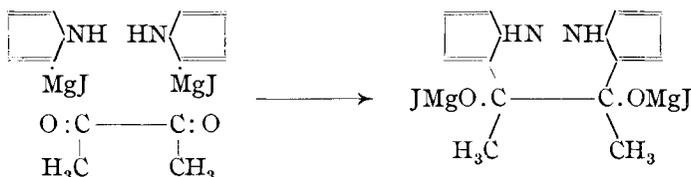
(Eingegangen am 26. Juli 1927.)

In unseren beiden voraufgegangenen Mitteilungen¹⁾ sprachen wir die Vermutung aus, daß bei der Wechselwirkung von Magnesyl-pyrrol und Oxalsäure-diäthylester sich über das Diketon von B. Oddo²⁾ (Dipyrryl-glyoxal) als Zwischenstufe das Mg-Haloid-Alkoholat des Tetra- α -pyrryl-äthylenglykols bildet, welches dann Mg(OH)-Haloid abspaltet und bei der Zersetzung durch Wasser eine farbige Verbindung (I) mit fünfwertigem Stickstoff ergibt. Um die Richtigkeit dieses Standpunktes zu prüfen und



den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären, ferner auch weil die Wechselwirkung von Magnesyl-pyrrol mit den Diketonen an und für sich großes Interesse bietet, beschlossen wir, diese letztere Reaktion einer experimentellen Untersuchung zu unterziehen. Wir wählten in erster Linie Diacetyl, als das einfachste der Diketone.

Bei normalem Verlauf der Reaktion müssen wir nach den Angaben von N. Zelinsky³⁾ folgenden Verlauf erwarten:



Nach den Arbeiten von Tschelinzeff, Tronoff und Terentieff⁴⁾ läge jedoch, analog der Einwirkung von Magnesyl-pyrrol auf Benzophenon, auch folgende Annahme im Bereich der Möglichkeit:



und weiterhin müssen wir hier, und zwar dieses Mal mit noch besserer Begründung, den Übergang des Pyrrol-Stickstoffs in den fünfwertigen Zustand voraussehen; denn die Stabilität des Mg-Haloid-Alkoholats ist so gering, daß es schon im Moment seines Entstehens das Mg(OH)-Haloid verliert und in die farbige Verbindung II übergeht. Bei Zersetzung des Produktes durch Wasser tritt dann die obenerwähnte Verwandlung des Stickstoffs in den fünfwertigen Zustand unter Bildung der Verbindung III ein. Entsprechende Verbindungen dieser Art kann man bei unstabilen echten Farb-

¹⁾ B. 58, 2703 [1925], 59, 2897 [1926].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 41, I 248 [1911].

³⁾ B. 35, 2138 [1902].

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1211 [1915].

basen aus der Reihe der Triphenyl-methan-Farbstoffe beobachten. Träte dagegen ein ganz analoger Reaktionsverlauf wie bei Tschelinzeff⁵⁾ ein, so würde *symm.* Di- α -pyrryl-dimethyl-äthylenglykol (IV) entstehen müssen, welches von Dennstedt und Zimmermann⁶⁾ durch Reduktion von Methyl- α -pyrryl-ke-ton mit Natrium-amalgam erhalten worden ist.

Unsere Versuche, *symm.* Tetra- α -pyrryl-dimethyl-äthan analog dem Di-pyrryl-diphenyl-methan⁷⁾ durch Behandlung von Diacetyl mit einem Überschuß von Pyrrol zu erhalten, haben nicht zu den erhofften Resultaten geführt.

Beschreibung der Versuche.

Zu Pyrryl-magnesiumjodid, welches nach B. Oddo aus 13.5 g Pyrrol, 4.8 g Magnesium und 30 g Methyljodid (in ca. 100 ccm Äther) dargestellt worden war, wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre tropfenweise eine ätherische Lösung (1:2) von 8.3 g Diacetyl hinzugefügt. Beim Zugeben der ersten Tropfen Diacetyl bildet sich ein orangeroter Niederschlag, die Lösung aber zeigte eine eigenartige Fluorescenz, welche gegen das Ende der Reaktion wieder verschwand. Ungeachtet der äußerst langsamen Zugabe des Diacetyls konnte man eine bedeutende Erhitzung der Reaktionsmasse beobachten. Nach Hinzufügen des gesamten Diacetyls wurde das Gemisch in einer Stickstoff-Atmosphäre 3 Std. auf dem Wasserbade auf 40–45° erhitzt. Hierbei veränderte, im Gegensatz zu dem, was beim Arbeiten in einer Luft-Atmosphäre beobachtet wird, die Reaktionsmasse ihre Färbung nur unbedeutend.

Nach äußerlicher Abkühlung durch Eis wurde die komplexe organische Magnesium-Verbindung unter Zusatz von Ammoniumchlorid mit Eiswasser zersetzt. Daraufhin wurde die Substanz wiederholt mit Äther extrahiert; der Auszug (insgesamt ca. 1.5 l von braunroter Farbe) wurde mit Wasser gewaschen und durch geglühtes Natriumsulfat getrocknet.

Die ätherische Lösung wurde konzentriert und in den Krystallisator eines Vakuum-Exsiccators gestellt. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene, dickflüssige, ölige, schwarzbraune Masse wurde in Chloroform gelöst, die Lösung filtriert, konzentriert und mit dreifach destilliertem Petroläther gefällt. Diese Operation wurde vielmals wiederholt. Bei den ersten Fällungen wurde eine Masse von nur wenig dickflüssigerer Konsistenz als die ursprüngliche erhalten; bei den folgenden aber verwandelte sich das Produkt in ein amorphes, schwarzbraunes Pulver. Dieses letztere wurde wiederum in Chloroform gelöst und durch absol. Äther gefällt. Nach einige Male wiederholtem Ausfällen wurde ein helles, graubraunes Pulver, mit einer Ausbeute von ca. 2.5–3 g, erhalten.

0.1082 g Sbst.: 0.2588 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1106 g Sbst.: 12.25 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₂H₁₀O₂N₂. Ber. C 65.46, H 7.27, N 12.73. Gef. C 65.24, H 7.21, N 12.50.

Das Produkt ist sehr löslich in Chloroform, Pyridin, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

⁵⁾ l. c., S. 1220. ⁶⁾ B. 19, 2205 [1886].

⁷⁾ Tschelinzeff, Terentief und Tronoff, l. c., S. 1211.

Bei Einwirkung von mineralischen und organischen Säuren bilden sich farbige Salze, welchen man nach dem Voraufgegangenen die Formel III geben kann, unter Ersatz des $\overset{\vee}{-NH.OH}$ durch $\overset{\vee}{-NH.X}$ ($X =$ Anion der betreffenden Säure).

Das Chlorwasserstoffsalz wurde beispielsweise auf folgende Weise dargestellt: In eine alkoholische Lösung der Base wurde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Unter merkbarer Wärme-Abgabe ging die ursprünglich braune Lösung in eine intensiv rotviolette über. Aus der abfiltrierten und konzentrierten Lösung läßt sich das Chlorhydrat leicht durch absol. Äther fällen. Nach Reinigung durch wiederholtes Fällen erhält man ein blauschwarzes Pulver, welches leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Pyridin, aber unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther ist.

Die rötlich-violette alkohol. Lösung des Chlorhydrats verändert bei Einwirkung von Ätzlaugen und Ammoniak ihre Farbe und nimmt eine braune Färbung an, offenbar infolge entstehender freier Base. Bei erneutem Ansäuern erscheint wieder die ursprüngliche Farbe. Bei Reduktion in alkohol. Lösung durch Wasserstoff in statu nascendi verschwindet die Färbung, wahrscheinlich infolge Bildung der Leukoverbindung.

Ebenso wie das Produkt von Tschelinzeff⁸⁾ und das von uns früher gewonnene HCl-Salz des Tetra- α -pyrryl-äthylenglykols, ist auch dieses Chlorhydrat sehr unbeständig und verliert allmählich den Chlorwasserstoff. Schon die kurz nach seiner Ausscheidung vorgenommenen Analysen ergaben einen zu kleinen Prozentgehalt an Chlor.

Hrn. Prof. T. N. Godnew spreche ich für seine Mitarbeit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Iwanowo-Wosnessensk, Laborat. für Organ. Chemie d. Polytechn. Instituts.

345. Hans Werner: Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, II.: Quantitative Bestimmung von Kolloiden mit Hilfe der Klärungs-Geschwindigkeit.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 9. August 1927.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich Stärke durch Schütteln in ähnlicher Weise inaktivieren läßt wie manche Fermente. Die Erscheinung der Schüttel-Inaktivierung läßt sich daher an einem einfachen Modell studieren, wenn es möglich ist, Stärke in Konzentrationen auch unter 0.0005% quantitativ sicher zu bestimmen. Derartige niedrige Stärke-Konzentrationen sprechen aber nicht einmal mehr auf Jodlösung au.

Es mußte also ein neuartiger Weg beschritten werden. Wie ich zeigte, ist eine Suspension dispergierter grober Teilchen in einer Salzlösung ein besonders feines Reagens auf Stärke und andere kolloid dispergierte Stoffe, z. B. Eiweiß. Dieses Reagens läßt sich auch zur quantitativen Bestimmung verwenden. Denn die Klärungsgeschwindigkeit der Suspension ist unter geeigneten Bedingungen ein Maß für die Konzentration der kolloid dispergierten Stoffe.

⁸⁾ l. c., S. 1211.

¹⁾ B. 60, 1040—1045 [1927].