

Umsetzung mit 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium zum Trisoxybenzylcarbamid II reagiert. Nach dieser Ansicht wäre der auf übliche Art und Weise erhaltene Dimethylolharnstoff als ein Gemisch von Di- und Trimethylolharnstoff anzusehen. Hierzu steht die Tatsache in Analogie, daß die Kondensation von einem Mol Carbamid und einem Mol Formaldehyd nicht zu einem einheitlichen Monomethylolharnstoff, sondern zu einem Gemisch von Mono- und Dimethylolharnstoff führt.

2. Der im Gegensatz zur Auffassung von Punkt 1 bei Kondensation von einem Mol Carbamid und zwei Molen Formaldehyd einheitlich entstehende Dimethylolharnstoff reagiert unter Einfluß des Alkali zu Verbindungen mit tertiärem Stickstoff weiter, welche dann im sauren Medium in der schon früher diskutierten^{1, 2} Weise durch 2,4-Dimethylphenol zum Trioxybenzylcarbamid II gespalten werden.

3. Der Dimethylolharnstoff wird erst durch bei der Kondensation wirksam werdende Einflüsse (Säure, Wärme usw.) zu Produkten mit tertiärem Stickstoff verändert. Diese reagieren mit 2,4-Xylenol zum Trisoxybenzylcarbamid II weiter.

4. Weiters ist möglich, daß der Dimethylolharnstoff unter Einfluß der bei der Spaltung angewendeten Ameisensäure Formaldehyd abspaltet. Der letztere kann, wie unsere Versuche zeigen, mit Bisprodukt I und 2,4-Xylenol zum Trisprodukt II kondensieren.

Wie die obige kurze Diskussion zeigt, ist zur Aufstellung endgültiger Aussagen über die Ursache des Auftretens von Trisoxybenzylcarbamid II bei Umsetzung des Dimethylolharnstoffes mit 2,4-Xylenol noch eine Reihe experimenteller Beweise notwendig. Zur Erbringung derselben werden derzeit am hiesigen Institut umfassende Untersuchungen durchgeführt.

Über das β -(Pyrrol- α)-äthylamin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Eiter.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

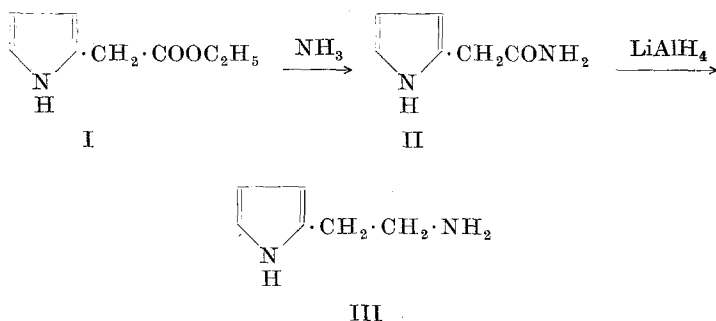
(Eingelangt am 9. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. Kutscher und O. Klamerth¹ wurde über Versuche zur Darstellung von histaminähnlichen Substanzen aus der Pyrrolreihe berichtet. Die Autoren hatten zuerst die Synthese des β -(Pyrrol- α)-äthylamins durchzuführen versucht; der von ihnen eingeschlagene Syntheseweg führte jedoch nicht zum Ziele.

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **286**, 190 (1951).

Da am hiesigen Laboratorium seit einiger Zeit Synthesen von Äthylaminen, welche in β -Stellung durch einen heterocyklischen Rest substituiert sind, aus anderen Gründen, über die in Kürze berichtet werden wird, durchgeführt wurden, war bereits im Zuge dieser Arbeiten das β -(Pyrrol- α)-äthylamin in guter Ausbeute erhalten worden.

Die Synthese ging von dem schon bekannten Pyrrol- α -essigsäureäthylester² (I) aus; durch Umsatz dieses Esters mit wäßrigem Ammoniak entstand in quantitativer Ausbeute das gut kristallisierte Pyrrol-essigsäureamid (II) vom Schmp. 121° (korr.). Dieses Säureamid, das in Äther



schwer löslich ist, wurde in ätherischer Lösung mit Lithium-Aluminiumhydrid reduziert. Die von uns zur LiAlH_4 -Reduktion schwer löslicher Amide verwendete improvisierte Apparatur werden wir gelegentlich der oben angekündigten Arbeiten kurz beschreiben. Bei der Reduktion entstand in guter Ausbeute das β -(Pyrrol- α)-äthylamin (III) als farbloses, destillierbares Öl, welches mit Pikrinsäure ein orangegelbes Pikrat vom Schmp. 156° (korr.) u. Zers. lieferte.

Experimenteller Teil.

Pyrrol- α -essigsäureamid (II). 1,0 g Pyrrol- α -essigsäureäthylester, der durch Kondensation von Pyrrol mit Diazoessigester erhalten wurde, blieb nach dem Übergießen mit 20 ml konz. wäßr. Ammoniak über Nacht stehen. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks im Vak. kristallisierte das Säureamid alsbald aus der wäßr. Lösung aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus wenig Methanol umgelöst; weiße, graustichige Kristalle, die nach nochmaligem Umlösen aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle rein weiß wurden und den Schmp. 121° (korr.) besaßen. Bei der Destillation im Hochvak. zersetzt sich das Amid.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2$. Ber. C 58,04, H 6,50. Gef. C 57,93, H 6,40.

β -(Pyrrol- α)-äthylamin (III). 0,162 g Pyrrol- α -essigsäureamid, über P_2O_5 getrocknet, wurden in ätherischer Lösung mit 0,149 g LiAlH_4 solange reduziert, bis das gesamte Amid vom rückfließenden Äther gelöst worden war. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige LiAlH_4 tropfenweise

² H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I, S. 262.

mit Wasser gelöscht, filtriert und Kolben und Filtrerrückstand mehrmals mit Äther ausgewaschen. Sobald das Lösungsmittel abdestilliert war, verblieb ein farbloses Öl, das bei der anschließenden Destillation bei 0,1 Torr und 80° Luftbadtemp. als wasserhelles Öl überging. Ausbeute 75 mg.

Pikrat des β -(Pyrrol- α)äthylamins. Zur Charakterisierung des bei der LiAlH_4 -Reduktion entstandenenamins wurde dieses mit benzolischer Pikrinsäure in üblicher Weise in das Pikrat überführt. Erst nach längerem Kochen mit überschüssiger benzolischer Pikrinsäure beginnt das Basenpikrat zu kristallisieren. Nach dem Umlösen aus Methanol erhält man orangegelbe Kristalle vom Schmp. 156° (korr.) u. Zers.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 42,48, H 3,86. Gef. C 42,29, H 3,42.

Die thermische Zersetzung von Benzoylperoxyd in Cyclohexenlösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und E. Kindl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Bei unseren orientierenden Versuchen über die Hemmung des Benzoylperoxydzerfalles durch Benzochinon in verschiedenen Lösungsmitteln fielen die Ergebnisse an Cyclohexen etwas aus dem Rahmen¹. Die Geschwindigkeit der ungehemmten Zersetzung war etwa nur halb so groß wie die der gehemmten in anderen Lösungsmitteln, ein Verhalten, das mit den dort entwickelten Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus der Zersetzung nicht gut vereinbar war.

Es stand uns damals nur eine kleine Menge eines Cyclohexens unbekannter Herkunft zur Verfügung; um die Ergebnisse zu überprüfen, haben wir Cyclohexen aus Cyclohexanol mit Kaliumbisulfat hergestellt und nach entsprechender Reinigung für unsere Versuche verwendet. Es wurden Zersetzungsversuche bei 80° C mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd auf 1 Mol Cyclohexen unter Zusatz verschiedener Mengen von Benzochinon ausgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1.

$2 \cdot 10^{-3}$ Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol Cyclohexen bei 80°.

Benzochinon, Mole/Mol Cyclohexen	0		$1,13 \cdot 10^{-4}$		$2,65 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-4}$
	Reaktionsdauer, Stdn.	0,5	1	0,5	1	1
Peroxydumsatz, % . . .	6,35	12,6	7,06	14,16	15,68	16,62
	6,18	12,9	7,48	14,22	15,98	16,66

¹ J. W. Breitenbach und E. Kindl, Mh. Chem. 81, 1145 (1950).