

### 575. O. Kühling und L. Frank: Über Ketone der Pyrrolidonreihe.

(Eingegangen am 11. Oktober 1909.)

Im unterzeichneten Institut sind seit einigen Jahren in größerer Anzahl Produkte der Reaktion zwischen Lävulinsäure-äthylester, Blausäure und primären Aminen hergestellt und untersucht worden. Die erhaltenen Verbindungen stellen entweder Glutarsäurederivate der allgemeinen Formel  $\text{CH}_3 > \text{C} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{R} \\ \text{CN} < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{matrix}$ , teils durch intramolekulare Alkohol-Abspaltung aus diesen entstehende Abkömmlinge des Pyrrolidons der Zusammensetzung

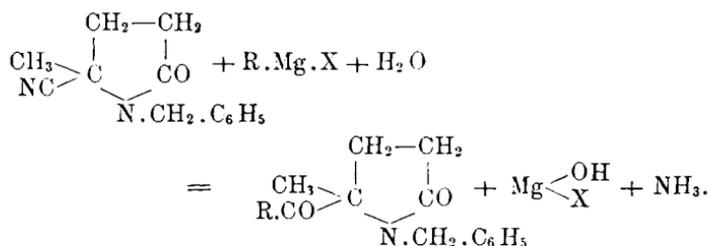


dar. Beim Behandeln der Verbindungen mit Mineralsäuren entstehen Amide und Säuren, welche sich mit einer Ausnahme sämtlich als Pyrrolidon-Abkömmlinge erwiesen haben. Wurden die primär erhaltenen Körper mit Schwefelammonium behandelt, so entstanden Thioamide, zum Teil Pyrrolidon-, zum Teil Glutarsäurederivate, in einigen Fällen in ziemlich guter Ausbeute, häufig aber unter gleichzeitiger weitgehender Zerstörung der Molekel. Hydroxylamin wirkte in den meisten Fällen zersetzend, so daß die entsprechenden Amidoxime nur ausnahmsweise aus den primär gewonnenen Nitrilen direkt erhalten werden konnten; in einigen Fällen gelang es, sie auf dem Umweg über die Thioamide zu gewinnen, häufig konnten sie aber überhaupt nicht dargestellt werden. Verbindungen, welche am Pyrrolidon- oder Glutarsäurerest andere Substituenten, als die für die genannten Gruppen charakteristischen enthalten, sind bisher nicht erhalten worden; bei den zahlreichen, zu diesem Zweck unternommenen Versuchen wurden die Ausgangsmaterialien entweder unverändert zurückgewonnen, oder es trat vollständige Aufspaltung der Molekel ein.

Es ist uns endlich mit Hilfe der von Blaise<sup>1)</sup> angegebenen Modifikation der Grignardschen Synthese gelungen, zu neuartigen Pyrrolidonderivaten zu gelangen. Es kam uns dabei zustatten, daß wir in dem aus Lävulinsäureester, Blausäure und Benzylamin entstehenden, unten eingehender beschriebenen 1-Benzyl-2-methyl-pyrrolidon-2-nitril ein leicht zu reinigendes Ausgangsmaterial fanden, welches in beliebigen Mengen erhalten werden konnte. Wenn diese Verbindung in benzolischer Lösung — in Äther ist sie wenig löslich — zu der absolut-ätherischen Lösung von Alkyl- bzw. Arylmagnesiumhaloiden getropft und das entstandene magnesiumhaltige Produkt mit verdünnten Säuren

<sup>1)</sup> Compt. rend. **132**, 38, 478; **133**, 1217.

zersetzt wird, so bilden sich im Sinne folgender Gleichung Ketone, in welchen der Rest R.CO. (R = Alkyl- bzw. Aryl) mit dem einwertigen Rest des Benzylmethylpyrrolidens verbunden ist:



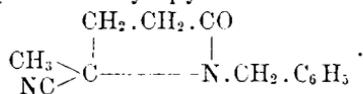
Die mittels Methyl- und Äthylmagnesiumhaloid entstehenden Verbindungen, Benzyl-methyl-acetyl- bzw. -propionyl-pyrrolidon wurden in krystallisierter Form, das mittels Phenylmagnesiumhaloid gebildete Benzyl-methyl-benzoyl-pyrrolidon nur als Öl erhalten. Die Verbindungen erwiesen sich als sehr beständig; sie konnten stundenlang mit starken Alkalien am Kühler oder mit verdünnten Mineralsäuren im Rohr (auf 150°) erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Die gewöhnlichen Ketonreaktionen zeigen sie nur in beschränktem Maße, sehr wahrscheinlich infolge sterischer Behinderung, welche die Ketoncarbonylgruppe dadurch erfährt, daß eins der benachbarten Kohlenstoffatome dem voluminösen Pyrrolidonkern angehört und zugleich eine Methylgruppe bindet. Es gelang nicht, die Verbindungen in Phenylhydrazone und Semicarbazone zu verwandeln. Auch die entsprechenden Oxime wurden bei der Einwirkung von freiem und salzsaurem Hydroxylamin selbst bei Temperaturen von 150° nur in minimalen Ausbeuten gewonnen. Erst als die Komponenten nach dem Vorgang von Auwers und V. Meyer<sup>1)</sup> bei Gegenwart eines großen Überschusses von Ätzalkali erhitzt wurden, wurden die Verbindungen in größeren Mengen erhalten. Ihre Natur kann angesichts ihrer Entstehung, der Analysenwerte und der Möglichkeit, sie durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren im Rohr in die zugrunde liegenden Ketone zurück zu verwandeln, nicht zweifelhaft sein. Die Oxime sind gut krystallisierende, ziemlich hoch schmelzende Substanzen. Bemerkenswert ist, daß sie nur durch zum Teil sehr große Überschüsse von Ätzalkalien gelöst werden<sup>2)</sup>. Die Versuche, die Verbindungen in Acylderivate zu verwandeln, sind bisher erfolglos geblieben. — Die Darstellung und Untersuchung anderer Ketone der Pyrrolidonreihe und ihre Umwandlung in zu anderen Klassen gehörende Verbindungen bleibt vorbehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 604 [1889].

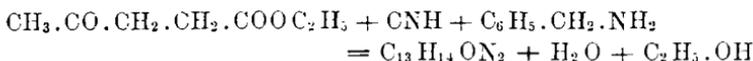
<sup>2)</sup> Dieses Verhalten zeigen auch andere Ketoxime, z. B. das des Benzophenons.

## Experimentelles.

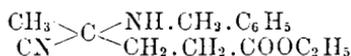
## 1-Benzyl-2-methyl-pyrrolidon-2-nitril.



20 g Lävulinsäureäthylester, 14.9 g Benzylamin und 4 g wasserfreie Blausäure — etwas mehr als die entsprechend der Gleichung



berechnete Menge — wurden in absolut-alkoholischer Lösung — Gesamtvolumen ca. 140 ccm — 6 Stunden lang in der Druckflasche im Wasserbad erhitzt. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewichtszustand, der durch längeres Erhitzen der Lösung anscheinend nicht mehr geändert wird. Die Mischung enthält dann neben ziemlich geringen Mengen von unverändertem Ester, Amin und der im Überschuß angewendeten Blausäure das oben formulierte Nitril, sowie eine Verbindung von basischen Eigenschaften, welche sowohl durch Erhitzen für sich nach Abtrennung von den übrigen Bestandteilen der Reaktionslösung, wie auch in Mischung mit diesen nach Verjagen des Lösungsmittels in 1-Benzyl-2-methylpyrrolidon-2-nitril übergeht. Die Verbindung stellt demnach sehr wahrscheinlich das diesem entsprechende Glutarsäurederivat der Formel



dar. In analysenfähigem Zustand konnte sie, da sie nicht krystallisiert und auch durch Destillation nicht gereinigt werden kann, nicht erhalten werden. Wird auf ihre Isolierung verzichtet — andernfalls schüttelt man die Ätherlösung der vom Alkohol befreiten Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure aus, alkalisirt mit Soda und nimmt das abgeschiedene Öl wieder in Äther auf —, so entfernt man aus der in der Druckflasche erhitzten Lösung das Lösungsmittel durch Addampfen und erhitzt den Rückstand noch 2—3 Stunden im Wasserbad. Behandelt man die Masse nun mit Äther, so erstarrt die Hauptmenge zu weißen, würfelförmigen Krystallen des 1-Benzyl-2-methylpyrrolidonitrils, das so unmittelbar in reinem Zustand erhalten wird. Der Rest dieses Nitrils wird aus der ätherischen Lösung nach dem Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure, welche unverbrauchtes Benzylamin entfernt, Verjagen des Lösungsmittels und Umlösen des Rückstandes aus siedendem Ligroin bezw. Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroin gewonnen. Die Verbindung schmilzt bei 76—77°. Sie ist

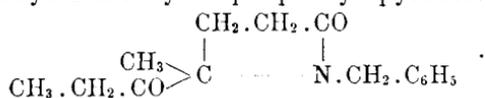
sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform.

0.1603 g Sbst.: 0.4289 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1251 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 761 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 72.89, H 6.55, N 13.05.

Gef. » 72.97, » 6.67, » 13.03.

1-Benzyl-2-methyl-2-propionyl-pyrrolidon,



30 ccm wasserfreier Äther, 1.708 g Magnesium und 10.9 g Äthyljodid — je 2½ Mol. — werden bis zur Lösung am Kühler erhitzt, dann noch 70 ccm wasserfreier Äther zugegeben und die Mischung unter häufigem Schütteln tropfenweise mit der Lösung von 6 g (1 Mol.) Benzylmethylpyrrolidonnitril in 70 ccm (inkl. der zum Nachspülen benutzten Menge) trockenem Benzol versetzt. Dann wird noch 1 Stunde am Kühler gekocht, der weiße, feinpulvrige Niederschlag abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Lösung liefert beim sofortigen Ausschütteln mit Äther eine geringe (ca. 0.6 g), nach mehrtägigem Stehen eine weitere größere Menge (3.4 g) des oben formulierten Ketons. Zur Reindarstellung des letzteren wird der ätherische Extrakt mit Thiosulfat entfärbt, getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in siedendem Ligroin gelöst. Diese Lösung scheidet die neue Verbindung allmählich in weißen, zu Aggregaten vereinigten, säulenförmigen Prismen ab, welche bei 66—67° schmelzen. Das Keton löst sich schwer in Ligroin und siedendem Wasser (krystallisiert aus diesem aber nur schwierig); es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton.

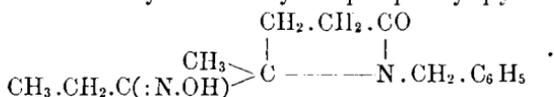
0.1607 g Sbst.: 0.432 g CO<sub>2</sub>, 0.1144 g H<sub>2</sub>O. — 0.2396 g Sbst.: 12.0 ccm N (22°, 768 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 73.47, H 7.50, N 5.70.

Gef. » 73.32, » 7.96, » 5.76.

Beim Erhitzen mit Semicarbazid in alkoholisch-wäßriger Lösung blieb die Verbindung sowohl bei gewöhnlichem wie bei verstärktem Druck (5-stündiges Erhitzen in der Druckflasche) unverändert; auch ein Phenylhydrazon wurde nicht erhalten.

Oxim des 1-Benzyl-2-methyl-2-propionylpyrrolidons,



1.225 g Keton, 0.4 g salzsaures Hydroxylamin und 50 ccm ¼-Natronlauge wurden in alkoholisch-wäßriger Lösung — Gesamtvolumen ca. 100 ccm —

4 Stunden am Kühler gekocht. Die Lösung wird dann durch Abdampfen vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Wasser und einer neuen Menge möglichst kohlenstofffreier Natronlauge behandelt, filtriert und das Filtrat angesäuert. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so längliche, sechsseitige Blättchen mit parallelen Endflächen, welche bei 135—136° schmelzen. Die Verbindung löst sich in Äther und Eisessig, schwer in heißem Wasser, kaum in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol und heißem Benzol, leicht in Aceton.

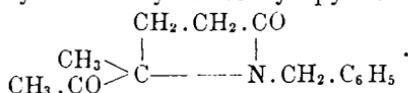
0.1721 g Sbst.: 0.4374 g CO<sub>2</sub>, 0.1185 g H<sub>2</sub>O. — 0.163 g Sbst.: 15.05 ccm N (17°, 768 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.23, H 7.69, N 10.70.

Gef. » 69.31, » 7.70, » 10.86.

Zur Rückverwandlung in 1-Benzyl-2-methyl-2-propionylpyrrolidon wurden 3 g des Oxims mit 25 ccm 12-prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt. Das Rohr öffnete sich ohne Druck. In der Flüssigkeit war ein hellgelbes Öl suspendiert, das mit Äther aufgenommen wurde. Der Rückstand dieser Lösung wurde in siedendem Ligroin gelöst; aus der Ligroinlösung krystallisierten prismatische Säulen, welche für sich bei 66°, in Mischung mit reinem 1-Benzyl-2-methyl-2-propionylpyrrolidon bei 66—67° schmolzen.

1-Benzyl-2-methyl-2-acetyl-pyrrolidon,



Diese Verbindung wird aus 1.708 g Magnesium, 9.95 g Methyljodid und 6 g Benzylmethylpyrrolidonitril in derselben Weise gewonnen wie das homologe Propionylderivat. Sie bildet weiße, prismatische Krystalle, welche bei 67—68° schmelzen. Eine Mischprobe mit der entsprechenden Propionylverbindung (Schmp. 66—67°) war bei 55° vollständig geschmolzen.

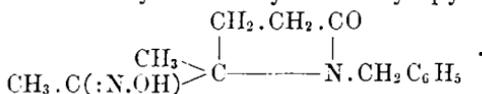
0.1566 g Sbst.: 0.4184 g CO<sub>2</sub>, 0.1064 g H<sub>2</sub>O. — 0.1868 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 772 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 72.72, H 7.36, N 6.06.

Gef. » 72.87, » 7.60, » 6.41.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Oxim des 1-Benzyl-2-methyl-2-acetyl-pyrrolidons,



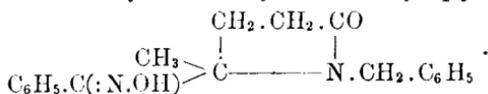
Entsteht aus dem vorstehend beschriebenen Keton. Hydroxylamin und überschüssiger Natronlauge in der früher beschriebenen Weise. Zur Reinigung

krystallisiert man entweder aus verdünntem Methylalkohol, oder man erhitzt die Verbindung mit Ligroin und läßt so lange Benzol zutropfen, bis Lösung eingetreten ist. So werden weiße, büschelförmig vereinigte Nadeln erhalten, welche bei 141° schmelzen. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, löslich in Äther, Eisessig, Alkohol und Benzol, leicht in Aceton.

0.1742 g Sbst.: 0.4353 g CO<sub>2</sub>, 0.1165 g H<sub>2</sub>O. — 0.1457 g Sbst.: 14.95 ccm N (24°, 769 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.29, H 7.32, N 11.38.  
Gef. » 68.15, » 7.48, » 11.71.

Oxim des 1-Benzyl-2-methyl-2-benzoyl-pyrrolidons.



1-Benzyl-2-methyl-2-benzoylpyrrolidon bildet sich, wenn die Lösung von 6 g Benzylmethylpyrrolidonitril in 60 ccm trockenem Benzol in die mit wasserfreiem Äther auf 120 ccm verdünnte Grignard-Lösung aus 6.6 g Brombenzol bzw. 8.6 g Jodbenzol und 1.025 g Magnesium unter Schütteln eingetropt und die Mischung noch ca. 1 Stunde gekocht wird. Das in üblicher Weise isolierte Produkt wurde zur Reinigung in siedendem Ligroin gelöst, schied sich aber aus dieser Lösung stets in Form eines hellgelben Öls ab, welches auch bei längerem Stehen nicht krystallisierte. Ein wohl charakterisiertes Derivat, das oben formulierte Oxim, entstand beim Kochen der alkoholisch-wäßrigen Lösung der Verbindung mit Hydroxylamin und überschüssiger Natronlauge. Das aus der angesäuerten Lösung abgetrennte Produkt löst sich nur in sehr großen Überschüssen wäßriger Ätzalkalieu annähernd vollständig. Zur Reinigung kann man auf die Umwandlung in ein lösliches Alkalisalz verzichten; mehrmaliges Umkrystallisieren aus 96-prozentigem Alkohol, aus dem die in der Hitze gelöste Verbindung sich allmählich in zu Büscheln vereinigten, kleinen Nadeln abscheidet, genügt, um ein konstant bei 218—219° schmelzendes Produkt zu erhalten. Das Oxim ist löslich in Aceton, heißem Alkohol, heißem Benzol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Als ca. 1.4 g mit 25 ccm 12-prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt wurden, wurde neben noch unzersetztem Oxim ein in heißem Ligroin lösliches Produkt erhalten, welches sich aus dieser Lösung in Form eines nicht krystallisierenden, hellgelben Öls abschied, das offenbar mit der aus 1-Benzyl-2-methylpyrrolidon-2-nitril und Phenylmagnesiumhaloid primär erhaltenen Substanz identisch war.

0.168 g Sbst.: 0.4559 g CO<sub>2</sub>, 0.102 g H<sub>2</sub>O. — 0.1762 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 759 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.02, H 6.49, N 9.09.

Gef. » 74.01, » 6.79, » 9.04.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

### 576. Lothar Wöhler und F. Martin: Die Oxydationsstufe dreiwertigen Platins.

[I. Mitteilung, aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 11. Oktober 1909.)

Während vom Iridium, Ruthenium, Osmium und Rhodium schon lange die Oxydationsstufe des dreiwertigen Metalls bekannt ist, die vom Palladium durch L. Wöhler und F. Martin<sup>1)</sup> jüngst gefunden und untersucht wurde, war über ihre Existenz beim Platin bis vor kurzem nicht mehr als eine Vermutung von Magnus<sup>2)</sup> bekannt, welcher nach Erhitzen von Platinchlorwasserstoffsäure auf 220—250° mit Wasser eine dunkelrote Auflösung bekam — PtCl<sub>2</sub> ist unlöslich —, in welcher er PtCl<sub>3</sub> als Produkt der Dissoziation von PtCl<sub>4</sub> vermutete.

Berzelius<sup>3)</sup> versuchte erfolglos, Platinesquioxyd herzustellen durch Erhitzen von Platinpulver mit Salpeter und Kali. Seine Produkte enthielten immer mehr Sauerstoff, als dem Sesquioxyd zukommt; er kam zu dem Schluß, daß Sesquioxyd nicht erhältlich ist, sein Oxyd nur ein Gemisch von Oxydul, PtO, und Dioxyd, PtO<sub>2</sub>, war. Dudley<sup>4)</sup> Platinesquioxydhydrat, Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, durch Schmelzen von Platinschwamm mit Natriumsuperoxyd und Behandlung der Schmelze mit Wasser, Essigsäure und Schwefelsäure erhalten, erwies sich nach L. Wöhler<sup>5)</sup> als Dioxyd, dessen Sauerstoffgehalt von Dudley infolge unrichtiger Analysenmethode zu niedrig bestimmt war. Dissoziationsversuche von Platin-dioxyd<sup>6)</sup> lieferten schließlich das wichtige Resultat, daß Sesquioxyd, wenigstens wasserfrei, ein instabileres Produkt, d. h. ein solches mit höherer Sauerstofftension als Dioxyd ist, so daß seine Darstellung aus diesem, und bei der großen Sauerstofftension dieses letzteren wahrscheinlich überhaupt, ausgeschlossen ist.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. **57**, 398 [1908].

<sup>2)</sup> Berzelius Lehrbuch, V. Aufl., Bd. **3**, S. 971 [1844].

<sup>3)</sup> Jahrb. **9**, 110 [1830]. <sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. **25**, 59 [1902].

<sup>5)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. **40**, 423 [1904].

<sup>6)</sup> L. Wöhler u. Frey, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 129 [1909].