

In derselben Weise wie die eben beschriebene Methylverbindung kann auch das entsprechende Derivat des Äthyl-carbylamins,  $[\text{Pt} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$ , dargestellt werden. Es besitzt auch ganz ähnliche Eigenschaften. Auf dessen nähere Beschreibung sei deshalb in dieser kurzen Mitteilung verzichtet.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurden Verbindungen des Cyanplatins,  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ , mit Carbylaminen dargestellt und näher untersucht.

2. Vom *tert.*-Butylcarbylamin lassen sich zwei isomere Verbindungen ableiten, von welchen die eine ( $\alpha$ ) monomer ist und der Formel  $[\text{Pt} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$ , die andre ( $\beta$ ) dagegen dimer und bikomplex:  $[\text{Pt} \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}] \text{Pt}(\text{CN})_4$ , zu sein scheint.

3. Die monomere  $\alpha$ -Modifikation läßt sich in eigentümlicher Weise aus der Verbindung  $[\text{Pt} \cdot 4\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NC}] \text{Cl}_2$  erhalten, indem die beiden Cyanogruppen durch hydrolytische Aufspaltung von zwei Carbylamin-Molekülen entstehen.

4. Vom Methyl- und Äthyl-carbylamin ließen sich vorläufig mit Sicherheit nur die monomeren Formen  $[\text{Pt} \cdot 2\text{CH}_3 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$  und  $[\text{Pt} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}(\text{CN})_2]$  darstellen. Die Methylverbindung konnte auch auf dem Wege der Synthese aus Silbercyanoplatinat und Methyljodid hergestellt werden.

5. Die monomeren Formen  $[\text{Pt} \cdot 2\text{Is}(\text{CN})_2]$  leiten den elektrischen Strom fast gar nicht, womit die ihnen beigelegten Kondensationsformeln bestätigt werden.

St. Petersburg, Ende Juni 1914.

#### 379. W. Tschelinzeff und A. Terentjeff:

#### Über die Einwirkung von Estern auf Pyrrol-Magnesiumbromid.

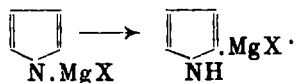
(Eingegangen am 13. Juni 1914.)

Bei der Wirkung primärer und sekundärer Amine auf Magnesiumorganische Verbindungen entstehen, wie Meunier<sup>1)</sup> zuerst bewiesen hat, Magnesiumderivate der Amine durch Substitution eines mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatoms derselben durch den Magnesiumhalogen-Rest. Im ersten Stadium reagiert vermutlich Pyrrol mit Magnesiumorganischen Verbindungen ebenso, im zweiten Stadium aber wandert, wie B. Oddo<sup>2)</sup> fand, der Magnesiumhalogen-Rest anscheinend

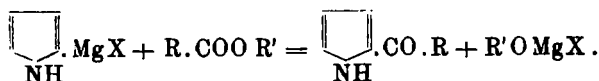
<sup>1)</sup> C. r. 136, 758 [1903]; Bl. [3] [1903] 29, 314.

<sup>2)</sup> G. 39, I, 649.

vom Stickstoff zum Kohlenstoff in die  $\alpha$ -Stellung, wodurch eine  $\alpha$ -Magnesium-organische Verbindung des Pyrrols nach dem folgenden Schema entsteht:



Durch Einwirkung von Estern auf diese Verbindung wollten wir tertiäre Alkohole mit Pyrrolradikalen gewinnen. Als Ester benutzten wir den Äthylester der  $\alpha$ -Pyrrol-carbonsäure und die homologen Fettsäureester, Essig-, Propion-, Buttersäureester usw. Aber unerwarteterweise erhielten wir statt der tertiären Pyrrolalkohole im ersten Falle die unveränderten Ausgangsprodukte in quantitativer Menge. Im Falle der Fettsäure-ester entstanden mit guter Ausbeute (50–60 %) die der oben erwähnten Magnesium-organischen Verbindung entsprechenden  $\alpha$ -Ketone, woraus zu ersehen ist, daß die Reaktion nach der folgenden Gleichung verlief:



Aus der Literatur der Pyrrolverbindungen ist zu ersehen, daß eine solche Reaktion einer Magnesium-organischen Verbindung des Pyrrols mit Estern neu ist; denn als B. Oddo Pyrrol-Magnesiumbromid auf Estergruppen-haltige Substanzen, wie z. B. den Chlorkohlensäureester und das Chloranhydrid des Monoäthylesters der Malonsäure<sup>1)</sup>, einwirken ließ, blieben diese Gruppen intakt.

Bekannt für die Herstellung der Pyrrolketone sind die folgenden Methoden: aus Pyrrol mit Anhydriden der Säuren von R. Schiff<sup>2)</sup>, aus Pyrrol-kalium mit Chloranhydriden der Säuren von G. Ciamician und Dennstedt<sup>3)</sup>, aus fetten Diketonen oder ihren Isonitrosoverbindungen von Knorr<sup>4)</sup> und endlich aus Magnesiumderivaten des Pyrrols mit Anhydriden und Chloranhydriden der Säuren von B. Oddo<sup>5)</sup> — die ersten drei Verfahren liefern die Ketone in relativ geringer Ausbeute, das letztere aber ermöglicht eine Ausbeute von 50–60 %. Somit hat unsere Methode für die Herstellung von Ketonen aus Estern eine gewisse Bedeutung.

Für die Herstellung von Ketonen nach dieser Methode wurde mit Hilfe eines Tropftrichters zu der Magnesium-organischen Verbindung, die aus Bromäthyl und Magnesium in absolutem Äther dargestellt

<sup>1)</sup> G. 41, I, 255; 42, II, 267.

<sup>2)</sup> B. 16, 2353 [1883]; G. 15, 9, 445.

<sup>3)</sup> B. 43, 1012 [1910]; G. 39, I, 649.

<sup>4)</sup> B. 10, 1500 [1877].

<sup>5)</sup> A. 336, 296.

wurde, eine Ätherlösung des Pyrrols, 1:1.5, zugegossen. Nachdem das ganze Pyrrol eingeführt war, wurde der Kolben mit dem dicken, öligen Ätherat des Pyrrol-Magnesiumbromids 10 Minuten lang unter Durchschütteln auf einem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, bis das ganze Gas entwichen war. Darauf wurde zu dem mit kaltem Wasser abgekühlten Pyrrol-Magnesiumbromid tropfenweise eine Ätherlösung des Esters zugegossen; dabei wurde eine Erhitzung des Reaktionsgemisches und eine allmähliche Verdunkelung beobachtet. Das Endprodukt wurde 14 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann wiederum 10 Minuten lang auf einem Wasserbade bis zum Sieden des Äthers erwärmt und endlich mit eiskaltem Wasser und Ammoniumchlorid zersetzt. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem, schwefelsaurem Natrium und nach dem Abdestillieren des Äthers und des unveränderten Esters und Pyrrols wurde die Substanz mit Wasserdämpfen abdestilliert, wobei das erhaltene Keton als eine ölige Schicht, die beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, gesammelt wurde. Ausbeute 50—60 %.

Die erhaltenen  $\alpha$ -Ketone wurden mit den bekannten Pyrrolverbindungen dieser Klasse durch ihre Schmelzpunkte und ihre Umwandlungen in Hydrazone und Semicarbazone identifiziert; die Hydrazone dieser Verbindungen sind schon bekannt. Semicarbazone aber wurden von uns aus den nach unserer und nach einer oben erwähnten Methode erhaltenen Ketonen gewonnen. Weiter unten sind die Analysen der letzteren angeführt.

#### Herstellung des $\alpha$ -Acetyl-pyrrols, $C_4H_4N.CO.CH_3$ .

Acetyl-pyrrol wird in Form feiner, farbloser und geruchloser Nadelchen erhalten. Schmp.  $90^\circ$ , Sdp.  $220^\circ$ .

Das Phenylhydrazon wird als ein hellgelbliches Pulver erhalten. Schmp.  $147^\circ$ . Das Semicarbazon erstarrt in Form seidenartiger Nadelchen, die anfangs violette Farbe haben und dann nach fünf Krystallisationen aus heißem Wasser farblos werden. Schmp.  $190^\circ$ .

Analyse des Semicarbazons,  $[NH:C_6H_5].C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$ .

0.0665 g Sbst.: 20.2 ccm N ( $20.5^\circ$ , 754 mm). — 0.1068 g Sbst.: 31.8 ccm N ( $19.5^\circ$ , 751 mm).

$C_7H_{10}N_4O$ . Ber. N 33.78. Gef. N 34.14, 33.65.

#### Herstellung des $\alpha$ -Propionyl-pyrrols, $C_4H_4N.CO.C_2H_5$ .

Propionyl-pyrrol wird auch in Form von farblosen und geruchlosen Nadelchen erhalten. Schmp.  $52^\circ$ , Sdp.  $224^\circ$ .

Das Phenylhydrazon wird anfangs als ein gelbes Pulver erhalten, nach einigen Krystallisationen bildet es feine, lange Nadeln in Form eines krystallinischen Filzes. Schmp.  $105-106^\circ$ .

Das Semicarbazon des Propionyl-pyrrols wird anfangs als Öl erhalten, das nach einiger Zeit beim Stehen grüne Krystalle bildet, aus denen nach 5 Krystallisationen aus heißem Wasser das Semicarbazon in Form von silberschimmernden, glänzenden, farblosen Tafelchen ausfällt. Schmp. 181°.

Analyse des Semicarbazons,  $[\text{NH}:\text{C}_4\text{H}_7].\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5):\text{N}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$ .

0.0583 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 746 mm). — 0.0735 g Sbst.: 20.4 ccm N (19°, 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4\text{O}$ . Ber. N 31.16. Gef. N 31.19, 31.33.

Herstellung des Butyryl-pyrrols,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$ .

Butyryl-pyrrol wird in Form von farb- und geruchlosen Tafelchen erhalten vom Schmp. 48°, die beim Stehen an der Luft allmählich zerfließen. Sdp. 235°.

Phenylhydrazon, gelbliches Pulver vom Schmp. 80.5°. Semicarbazon, lange, dunkelgrüne Nadeln, die nach 5 Krystallisationen aus heißem Wasser farblos werden. Schmelzpunkt 131°.

Analyse des Semicarbazons,  $[\text{NH}:\text{C}_4\text{H}_7].\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$ .

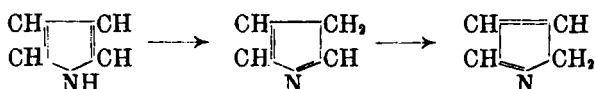
0.0705 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 751 mm). — 0.0540 g Sbst.: 13.7 ccm N (18.5°, 749 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ . Ber. N 28.92. Gef. N 29.14, 28.67.

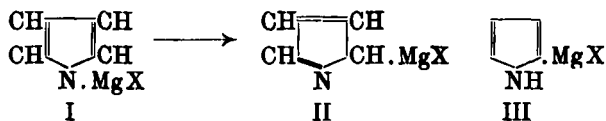
Außer diesen Estern ließen wir auf Pyrrol-Magnesiumbromid noch Ester von Säuren mit Halogen und Cyan einwirken, sowie Oxy- und Ketosäuren usw. Von den Resultaten dieser Versuche wird in den nächsten Abhandlungen die Rede sein.

### Schl u ß.

Die beschriebene Gewinnung von Ketonen aus Pyrrol-Magnesiumbromid zeigt uns, daß die Einwirkung dieser Magnesium-organischen Verbindung sich beschränkt auf die erste der zwei Phasen, die bei derselben Reaktion mit den Verbindungen der fetten und aromatischen Reihe hintereinander verlaufen. Es ist bemerkenswert, daß diese Reaktion sogar beim Überschuß von Pyrrol-Magnesiumbromid, z. B. bei der Einwirkung von 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Ester, nicht weiter geht. Die Erklärung dieses Umstandes ist unserer Meinung nach in den Eigentümlichkeiten der Pyrrolverbindungen zu suchen. Wenn man die Isomerisationsmöglichkeit des Pyrrolringes berücksichtigt:



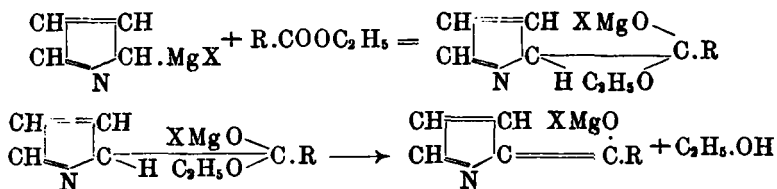
kann man vermuten, daß bei der Bildung des Pyrrol-Magnesiumbromids eine Umlagerung nach dem Schema:



sich vollzieht.

Nach diesem Schema ist es verständlich, weshalb die zweite Molekel Äthyl-Magnesiumbromid auf Pyrrol-Magnesiumbromid keine Wirkung hervorbringt, das Schema von B. Oddo (III) läßt dieses aber unaufgeklärt.

Bei einer solchen Struktur des Magnesiumderivats des Pyrrols ist es erklärlich, warum die Reaktion nach der Bildung der Ketone durch Abspaltung von Alkohol von den intermediär gebildeten Verbindungen, einerseits auf Kosten der Äthoxylgruppe der Ester, andererseits des beweglichen Wasserstoffatoms des Pyrrolringes nach dem Schema:



stehen bleibt. Dadurch entstehen nach der Zersetzung mit Wasser Pyrrolketone in ihrer Enolform, in welcher sie unter gewissen Bedingungen vielleicht reagieren können, unter andren dagegen in die entsprechenden reinen Ketonformen übergehen:



Die Wahrscheinlichkeit der Enolform für die Pyrrolketone wird durch ihre Löslichkeit in Alkalien und durch die rote Färbung bei der Einwirkung von Eisenchlorid bestätigt.

Die von B. Oddo festgestellte Unmöglichkeit, aus den Pyrrolketonen durch die Wirkung eines zweiten Mol. der magnesiumorganischen Verbindung oder der Chloranhydride der Säuren Diketone zu gewinnen und endlich der langsame Verlauf der Bildung der Hydrazone und Semicarbazone beweisen uns das Nämliche.

Parallelversuche der Ketongewinnung aus Estern nach unserer Methode und aus Chloranhydriden der Säuren nach B. Oddo zeigen

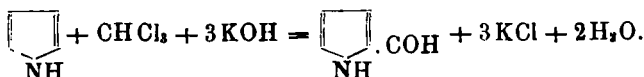
uns, daß unsere Methode sowohl in qualitativer, wie auch in quantitativer Beziehung der Methode von B. Oddo nicht nachsteht, ihr in manchen Fällen vielleicht sogar überlegen ist.

Laboratorium f. Organ. Chem. d. K. Univ. Moskau.

**380. W. Tschelinzeff und A. Terentjeff:  
Neue Darstellungsmethode des  $\alpha$ -Pyrrol-aldehyds.**

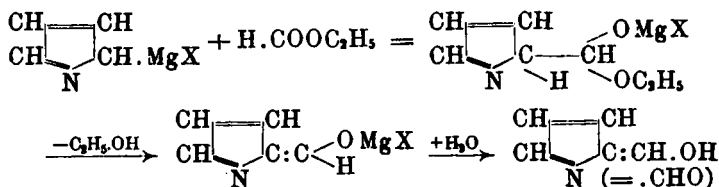
(Eingegangen am 13. Juni 1914.)

Die einzige, bis jetzt angewandte Methode für die Herstellung des  $\alpha$ -Pyrrol-aldehyds ist von E. Bamberger und Djerdjian<sup>1)</sup> vorgeschlagen worden; sie besteht in der Einwirkung von Chloroform auf Pyrrol bei Vorhandensein von Ätzkali:



Es war die einzige Methode, nach der auch andre Forscher, wie z. B. Angeli und Marchetti<sup>2)</sup> bei den Versuchen, aus Aldehyden Hydroxamsäuren zu bilden, E. Fischer<sup>3)</sup> bei der Gewinnung von Pyrrolderivaten usw., diesen Aldehyd hergestellt haben.

Nachdem wir durch Einwirkung von Essig-, Propion- und Buttersäureestern auf Pyrrol-Magnesiumbromid mit guter Ausbeute Pyrrolketone gewonnen haben, machten wir den Versuch, diese Reaktion auch für die Herstellung des Aldehyds des Pyrrols anzuwenden. Anfänglich haben wir Ameisensäure-äthylester benutzt. Diese Reaktion muß auf Grundlage unserer voranstehenden Abhandlung<sup>4)</sup> nach dem Schema:



verlaufen.

<sup>1)</sup> B. 38, 538 [1900].

<sup>2)</sup> R. A. L. [5] 17, II, 360—366.

<sup>3)</sup> B. 46, 2504 [1913].

<sup>4)</sup> W. Tschelinzeff und A. Terentjeff, Über die Einwirkung der Ester auf Pyrrol-Magnesiumbromid.