

Eine mit Soda versetzte wäßrige Lösung der Verbindung färbt sich durch Sauerstoff-Absorption braungelb, dann grün.

Das recht schwer lösliche Bariumsalz ist noch in siedendem Wasser löslich und krystallisiert daraus in moosartig gruppierten Säulchen.

Organisches Laboratorium der Technisch. Hochschule zu Berlin.

**157. Bernardo Oddo: Synthesen mittels Magnesium-Pyrrol-Verbindungen.**

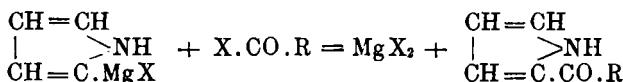
**II. Mitteilung: Alkyl-Pyrryl-Ketone.**

(Eingegangen am 10. März 1910.)

Ich habe kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt, daß durch Einwirkung Grignardischer magnesiumorganischer Verbindungen auf Pyrrol Körper der Formel  MgX entstehen. Sie geben nämlich bei der

Einwirkung von Kohlendioxyd Pyrrol- $\alpha$  carbonsäure, bei derjenigen von Chlorkohlensäureester den entsprechenden Äthylester.

Ich betonte ferner, wie leicht und ergiebig diese Reaktion vor sich geht, während bei Verwendung des bisher gebrauchten Pyrrolkaliums das Gegenteil der Fall ist. Jene neuen Pyrrylmagnesiumverbindungen versprachen daher, sehr geeignet zu sein für Synthesen von Pyrrolkörpern mit Seitenketten in  $\alpha$ -Stellung. Die Resultate, welche ich nun in dieser Abhandlung über die Einwirkung von Säurechloriden mitteile, haben diese Vermutung durchaus bestätigt. Diese reagieren so heftig mit den Halogenmagnesium-Derivaten des Pyrrols, daß man die Reaktion durch Zusatz von wasserfreiem Äther als Verdünnungsmittel und durch Kühlung mäßigen muß. Die Ausscheidung des anorganischen Reaktionsproduktes erfolgt sofort, und die beiden organischen Reste  $\text{HN:C}_4\text{H}_3$ . und  $\text{.CO.R}$  vereinigen sich leicht, indem sich, soviel ich bis jetzt bemerken konnte, ausschließlich  $\alpha$ -Alkyl-Pyrryl-Ketone bilden:



<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. **39**, I, 649 [1909] und Rendiconti del VII. Congresso internationale di Chimica applicata, Londra.

Folgende  $\alpha$ -Alkyl-Pyrryl-Ketone, deren Konstitution ich durch Darstellung der Hydrazone, in manchen Fällen auch durch Oxydation sichergestellt habe, sind von mir erhalten worden:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3 : \text{NH}$	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3 : \text{NH}$
$\alpha$ -Methyl-Pyrryl-Keton	$\alpha$ -Äthyl-Pyrryl-Keton
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3 : \text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3 : \text{NH}$
$\alpha$ -Propyl-Pyrryl-Keton	$\alpha$ -Phenyl-Pyrryl-Keton
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_3 : \text{NH}$	
	$\alpha$ -Benzyl-Pyrryl-Keton.

Die Ausbeuten erreichen 50—60 % mit aliphatischen, 80 % mit aromatischen Säurechloriden<sup>1)</sup>.

Die Wichtigkeit dieser Reaktion ist leicht ersichtlich. Von den beiden Methoden nämlich, nach welchen die Synthese von Alkyl-Pyrryl-Ketonen bisher versucht worden war, erwies sich nur die eine — Einwirkung von Säureanhydriden auf Pyrrol — manchmal als brauchbar. Jedoch lagert sich bei diesem Prozesse das Säureradikal zum Teil an den Stickstoff, zum Teil an den Kohlenstoff an, weshalb man immer die beiden Isomeren erhält, die man trennen muß; ferner sind die Ausbeuten geringer, als die von mir erhaltenen. Schon bei Anwendung von Essigsäureanhydrid, und noch mehr von anderen Anhydriden, z. B. Benzoësäureanhydrid, bildet sich in beträchtlicher Menge Harz<sup>2)</sup>.

Die andere Methode, die noch versucht worden war, bestand in der Einwirkung der Säurechloride auf Pyrrolkalium. Die Reaktion ist sehr lebhaft und verläuft augenscheinlich analog wie die vorhergehende unter gleichzeitiger Bildung der beiden Isomeren; jedoch wurde mit Acetylchlorid hauptsächlich das *N*-Derivat<sup>3)</sup> erhalten, mit Benzoylchlorid konnte kein Produkt isoliert werden<sup>4)</sup>. Andere Säurechloride sind nicht angewandt worden.

Pyrrylmagnesiumjodid bietet ferner den großen Vorteil allgemeiner Anwendbarkeit; so habe ich außer mit denjenigen Säurechloriden, über die ich hier berichten werde, auch schon mit anderen, z. B. denjenigen der Nicotinsäure und der Pikolinsäure, gute Resultate erhalten, worüber ich bald berichten werde.

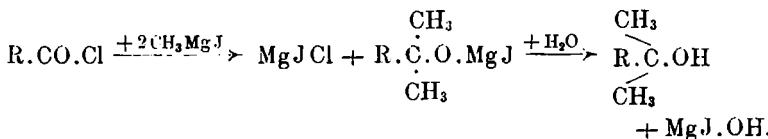
<sup>1)</sup> Um diese guten Ausbeuten zu erhalten, muß man das anzuwendende Säurechlorid völlig von Chlorwasserstoff befreien; hierzu genügt es, dasselbe kurz vor der Benutzung zu destillieren. Es ist ferner gut, frisch dargestelltes Pyrrylmagnesiumjodid anzuwenden.

<sup>2)</sup> Ciamician und Dennstedt, Gazz. chim. Ital. **15**, 9 [1885].

<sup>3)</sup> Ciamician und Dennstedt, Gazz. chim. Ital. **15**, 445 [1885].

<sup>4)</sup> Ciamician und Dennstedt, Gazz. chim. Ital. **15**, 9 [1885].

Bevor ich zu der Beschreibung des Prozesses übergehe, will ich auf das abweichende Verhalten der Organomagnesiumverbindung des Pyrrols von den gewöhnlichen Produkten der Grignardschen Reaktion aufmerksam machen. Diese reagieren ebenfalls heftig mit Säurechloriden, aber sie führen nicht zu Körpern mit Ketonfunktion<sup>1)</sup>, weil sie mit der überschüssigen Organomagnesiumverbindung unter Bildung eines tertiären Alkohols in Reaktion treten:



Dies geschieht auch, wenn man die metallorganische Verbindung in das Säurechlorid tropfen läßt.

In dieser Beziehung verhält sich die Pyrryl-Magnesiumverbindung wie die Zinkalkyle, mittels deren man nach der Methode von Freund zu Ketonen, nach derjenigen von Butleroff zu tertiären Alkoholen gelangen kann.

Bei der Fortführung meiner Untersuchungen soll die Verwendbarkeit des Pyrrylmagnesiumjodids zur Synthese von Alkaloiden und von pyrrolhaltigen Polypeptiden, in welchen sich Pyrrol als solches oder hydriert vorfindet, ferner zur Einführung von Alkylen und anderen organischen und anorganischen Radikalen in die  $\alpha$ -Stellung des Pyrrols und seiner Homologen geprüft werden.

### Experimenteller Teil.

#### I. Methyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton, $\text{CH}_3\text{CO.C}_4\text{H}_3:\text{NH}$ .

Auf Pyrrylmagnesiumjodid, welches nach den Angaben meiner ersten Mitteilung dargestellt wurde, ließ ich, unter Ausschluß von Feuchtigkeit, die berechnete Menge Acetylchlorid einwirken.

Die Reaktion ist heftig; jeder einfallende Tropfen des Säurechlorids verursacht Aufzischen, wobei sich das anorganische Reaktionsprodukt in Form eines dunkelroten Niederschlags ausscheidet. Es empfiehlt sich, das Acetylchlorid mit wasserfreiem Äther zu verdünnen und das Gefäß von außen mit einer Kältemischung zu kühlen. Nach mehrstündigem Digerieren bei gewöhnlicher Temperatur wird gestoßenes Eis hinzugefügt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Mit den Wasserdämpfen geht ein Öl über, welches beim Abkühlen zu einer schönen, weißen, krystallinischen Masse erstarrt, die bei 88—89°, nach einer einzigen Krystallisation aus Wasser bei 90° schmilzt. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Extraktion mit Äther noch eine weitere Menge der Substanz gewinnen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 132, 683.

0.1378 g Sbst.: 15.60 ccm N (15°, 748 mm).

$C_6H_7ON$ . Ber. N 12.85. Gef. N 13.04.

Die Substanz erweist sich in allen ihren Eigenschaften als Methyl-Pyrryl-Keton. Sie destilliert unzersetzt bei 218°, und ihre Lösung in kochendem Wasser gibt bei Zusatz einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat und einiger Tropfen Ammoniak nach kurzer Zeit einen weißen krystallinischen Niederschlag des Silbersalzes.



Das Phenylhydrazon, welches nach der unten zu beschreibenden Methode dargestellt wurde, schmilzt, wie bekannt, bei 146°.

0.1650 g Sbst.: 29.61 ccm N (11°, 757 mm).

$C_{11}H_{13}N_3$ . Ber. N 21.10. Gef. N 21.20.

Bei der Behandlung mit Methylmagnesiumjodid reagiert der Imid-Wasserstoff unter Entwicklung von Methan und Bildung des entsprechenden Halogen-Magnesium-Derivates, das ein feines, weißes Pulver darstellt; bei der Zersetzung mit Wasser liefert es das ursprüngliche Keton zurück. Analog verhalten sich die weiter unten beschriebenen höheren Homologen, weshalb ich unterlassen werde, bei jedem einzelnen darauf einzugehen.

Methyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton wurde zuerst von R. Schiff<sup>1)</sup> erhalten, doch nahm dieser an, daß der Säurerest an den Stickstoff gebunden sei. Einige Jahre später zeigten Ciamician und Dennstedt<sup>2)</sup>, daß in der Schiffschen Verbindung Acetyl am Kohlenstoff haftet, und nannten sie deshalb Pseudoacetylpyrrol. Sie erhielten auch das isomere *N*-Acetyl derivat, welches sich gleichzeitig bildet.

## II. Äthyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton, $C_2H_5.CO.C_4H_3:NH$ .

Propionylchlorid reagiert ebenso heftig mit der Pyrrylmagnesiumverbindung wie sein niederes Homologes. Das Reaktionsprodukt — Äthyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton — habe ich isoliert, indem ich das von Äther befreite Reaktionsgemisch einige Male mit Wasser in Gegenwart von Tierkohle aufkochte und dann die verschiedenen erhaltenen wäßrigen Lösungen mit Äther auszog. Nach Entfernung des Lösungsmittels scheiden sich farblose Nadeln aus, die bei 52.5° schmelzen und bei 225° unzersetzt destillieren. Das Keton löst sich unverändert in kochender Kalilauge und scheidet sich daraus beim Abkühlen krystallinisch ab. Die heiße ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat das Silbersalz.

0.1684 g Sbst.: 0.0786 g Ag.

$C_7H_9ONAg$ . Ber. Ag 46.92. Gef. Ag 46.66.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1500 [1877].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 13, 445 [1883]; 15, 11 [1885].

$\alpha$ -Propionyl-Pyrrol wurde von Dennstedt und Zimmermann<sup>1)</sup> auch durch Erhitzen eines Gemisches von Pyrrol, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat dargestellt. Auch in diesem Falle bilden sich die beiden Isomeren *N*- und *C*-Propionyl-Pyrrol.

Entgegen den Angaben dieser beiden Chemiker ist das Keton mit Wasserdampf destillierbar. Ich habe mich dieser Eigenschaft bei der Darstellung und Reinigung des Ketons bedient. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation scheidet bei Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser in der Wärme nach mehrtagigem Stehen eine aus kleinen Klümpchen bestehende Substanz vom Schmp. 72—73° ab; möglicherweise liegt in ihr Äthyl- $\beta$ -Pyrryl-Keton vor (*N*-Propionyl-Pyrrol sollte niedriger schmelzen und leichter mit Dampf destillieren als Äthyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton); doch genügte die geringe Menge der Substanz bisher nicht zur Untersuchung.

**Phenylhydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2 \text{H} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5) \cdot \text{C}_4 \text{H}_3 \cdot \text{NH}$ .**

Dieses war noch nicht bekannt. Es wurde erhalten durch Hinzufügen von Phenylhydrazinacetat zur kochenden, alkoholischen, mit wenig Wasser verdünnten Lösung des Ketons und einige Minuten währendes Erhitzen bis fast zur Siedetemperatur. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der zum Teil ölig ist und sich beim Abkühlen in eine weinrote Masse verwandelt. Aus einer Mischung etwa gleicher Teile Alkohol und Wasser krystallisiert das Phenylhydrazon in langen, fast weißen Nadeln, die nach dem Trocknen schwach strohfarben werden. Aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert, schmelzen sie bei 111—112°.

0.1120 g Sbst.: 18.64 ccm N (12°, 760 mm).

$\text{C}_{13} \text{H}_{15} \text{N}_3$ . Ber. N 19.71. Gef. N 19.75.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, selbst in der Kälte, weniger in Benzol und in Petroläther. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure werden Phenylhydrazin und Äthyl-Pyrryl-Keton zurückgebildet.

**III. Propyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4 \text{H}_3 \cdot \text{N}_1$ .**

Diese Verbindung war noch nicht bekannt. Ich erhielt sie analog den beiden vorstehend beschriebenen Alkyl-Pyrryl-Ketonen unter Verwendung von Buttersäurechlorid.

Der Reaktionsverlauf ist der gleiche. Die Isolierung erfolgte durch Destillation mit Wasserdampf; es gingen zuerst einige Tropfen Pyrrol über, alsdann eine dicke Flüssigkeit, welche bei der Abkühlung mit Wasser zu schönen borsäureähnlichen Blättchen erstarrte. Zur Reinigung krystallisierte man ein- bis zweimal aus kochendem Wasser um. Im Destilliergefäß verblieb eine geringe Menge harziger Substanz, welche bei Extraktion mit Wasser oder mit Wasser und Alkohol nichts abgab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1760 [1887]

0.2506 g Sbst.: 0.6441 g CO<sub>2</sub>, 0.1886 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 70.07, H 8.02.  
 Gef. > 70.09, > 8.14.

Das Propyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton schmilzt bei 48.5° und destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 235.37° unzersetzt als eine farblose Flüssigkeit, welche alsbald zu einer Masse weißer Nadeln erstarrt. Es löst sich schon in der Kälte in Alkohol, Benzol, Petroläther und Äthyläther. Der Geruch ist schwach buttersäureartig. Das chemische Verhalten gleicht demjenigen der niederen Homologen: das Keton löst sich in siedenden Ätzalkali-Lösungen und krystallisiert beim Erkalten unverändert aus. Seine Lösung in siedendem Wasser gibt auf Zusatz von Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak sofort das Silbersalz als weißen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag; in überschüssigem Ammoniak ist das Salz löslich.

0.1246 g Sbst.: 0.0583 g Ag.  
 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON Ag. Ber. Ag 42.50. Gef. Ag 42.69.

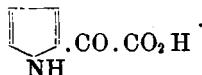
Das Phenylhydrazon, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C(N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>:NH, wird analog den vorhergehenden Hydrazonen erhalten. Man erhitzt die alkoholische Lösung des Ketons mit der wäßrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin. Die sich ausscheidenden Tröpfchen erstarrten beim Abkühlen; gleichzeitig krystallisierten lange Nadeln aus; diese zeigen denselben Schmelzpunkt wie der amorphe Anteil. Man reinigt beide zusammen durch wiederholte Krystallisation aus Petroläther in Gegenwart von Tierkohle und erhält so schwach strohgelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 80.5°.

0.1704 g Sbst.: 27.3 ccm N (16°, 747 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.49. Gef. N 18.30.

Die Verbindung löst sich in der Wärme in Benzol und Petroläther, viel leichter in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet sie sich in Phenylhydrazin und Propyl-Pyrryl-Keton.

Oxydation des Propyl- $\alpha$ -Pyrryl-Ketons. Um nachzuweisen, daß die Kondensation in der  $\alpha$ -Stellung erfolgt ist, habe ich das Keton der Oxydation unterworfen. Wie das C-Acetyl-pyrrol lieferte es die Ketocarbonsäure der Konstitution<sup>1)</sup>



0.50 g C-Butyryl-pyrrol wurden in 50 ccm Wasser, das mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht war, in der Wärme gelöst und nach und nach mit der Lösung von 2.30 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser versetzt. Die Reaktion tritt sofort ein; es wurde nur 10 Minuten lang erhitzt, dann filtriert, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert. Nach dem völligen Verdunsten des Äthers blieben an den

<sup>1)</sup> Ciamician und Dennstedt, Gazz. chim. Ital. 13, 455 [1883].

Wänden des Gefäßes lange Nadeln, am Boden Nadelbüschel zurück. Sie schmelzen unter Aufschäumen bei 80—83°, lösen sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und werden durch Säuren bei genügender Konzentration der Lösung wieder ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum und zweimaliger Krystallisation aus siedendem Benzol in Gegenwart von Tierkohle schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 112.5° (Ciamician und Dennstedt geben 113—115° an). Beim Erhitzen mit Salzsäure tritt eine intensiv carminrote Färbung auf; beim Hinzufügen einer Base wird die Färbung grünlichgelb und bei abermaligem Ansäuern wieder rot<sup>1)</sup>.

#### IV. Phenyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton, $C_6H_5.CO.C_4H_3:NH$ .

Das Phenyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton war schon in ähnlicher Weise wie das Methyl- und Äthyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton<sup>2)</sup> erhalten worden: man erhitzte Pyrrol, Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat etwa 8 Stunden im Ölbad unter Rückfluß auf 200—240°. Diese Reaktion verläuft jedoch nicht glatt; es bilden sich beträchtliche Mengen harziger Substanz, auch entstehen die beiden Isomeren von denen die *N*-Benzoyl-Verbindung nicht rein erhalten werden konnte, neben einander.

Zu erwähnen ist auch, daß Benzoylchlorid mit Pyrrolkalium kaum reagiert, sehr leicht hingegen mit der Magnesiumverbindung; es ergibt noch bessere Ausbeuten als die aliphatischen Säurechloride. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyrrylmagnesiumjodid erhielt ich aus 6 g Pyrrol 8 g fast reines *C*-Benzoyl-pyrrol.

Die wie in den vorher beschriebenen Fällen ausgeführte Reaktion verläuft weniger heftig als mit Acetylchlorid; zur Regulierung genügt Kühlung mit fließendem Wasser und Verdünnung mit wasserfreiem Äther. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch mit Eisstücken und mit Natriumbicarbonat versetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und die wässrige Schicht mit frischem Äther völlig extrahiert. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein braunes Öl, welches sich bald in Krystallbüschel verwandelt. Aus siedendem Wasser krystallisiert die Substanz in teilweise sehr langen und fast farblosen Nadeln; nach abermaliger Krystallisation aus Alkohol und Wasser in Gegenwart von Tierkohle werden sie ganz farblos.

Die Verbindung schmilzt bei 78° und ist unter gewöhnlichem Druck bei 305.07° unzersetzt destillierbar.

0.2761 g Sbst.: 0.7692 g  $CO_2$ , 0.1317 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_9ON$ . Ber. C 77.19, H 5.26.

Gef. » 77.29, » 5.49.

Auch dieses Keton gibt unter den angeführten Bedingungen ein Silbersalz und reagiert mit Grignardschen Verbindungen. Dagegen konnten weder Phenylhydrazon, noch Oxim, welche noch unbe-

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Ciamician und Dennstedt, Gazz. chim. Ital. 15, 9 [1885].

kannt sind, erhalten werden. Die Phenylgruppe dürfte die Behinderung der Kondensation in diesen Fällen verursachen. Ich unterwarf auch dieses Keton der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung. Zum Eintritt der Entfärbung ist längeres Erhitzen erforderlich. Von den beiden, im Molekül des Ketons enthaltenen Kernen wird der Pyrrolkern zuerst oxydiert, und es konnte nur Benzoësäure erhalten werden.

V. **Benzyl- $\alpha$ -Pyrryl-Keton**,  $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_4H_3\cdot NH$ .

Dieses Keton war noch nicht bekannt. Ich erhielt es mittels Phenylsäurechlorids in analoger Weise wie die anderen Ketone.

Nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Natriumbicarbonat lieferte die ätherische Lösung beim Verdunsten ein dickes, gelbes Öl, welches mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist. Löst man es in siedendem Wasser, so erhält man nach dem Filtrieren und Abkühlen schöne, weiße, perlmutterglänzende Krystalschuppen; man muß die Behandlung mit siedendem Wasser mehrmals wiederholen, weil die Substanz darin nur wenig löslich ist. Zusatz von Alkohol ist nicht zu empfehlen, weil sonst weniger gute Krystallisation erfolgt.

Nach der Krystallisation aus Wasser und einer zweiten aus Petroläther in Gegenwart von etwas Benzol schmilzt die Substanz bei  $95^\circ$ ; sie destilliert unter gewöhnlichem Druck bei  $335-340^\circ$ , wonach der Schmelzpunkt unverändert bleibt; bei der hohen Temperatur verkohlt indessen ein Teil.

In Alkohol und Benzol ist die Substanz leicht, in Petroläther dagegen auch in der Wärme wenig löslich. In siedender Kalilauge löst sie sich ohne Zersetzung.

0.1612 g Sbst.: 0.4581 g  $CO_2$ , 0.0913 g  $H_2O$ . — 0.1241 g Sbst.: 8.84 ccm N ( $19^\circ$ , 738 mm).

$C_{12}H_{11}ON$ . Ber. C 77.83, H 5.98, N 7.66.  
Gef. » 77.75, » 6.29, » 7.95.

Auch dieses Keton liefert unter den angeführten Bedingungen ein Silbersalz.

0.1012 g Sbst.: 0.0375 g Ag.

$C_{12}H_{10}ONAg$ . Ber. Ag 36.92. Gef. Ag 37.05.

Im Gegensatz zum vorhergehenden Keton liefert es mit Leichtigkeit ein Phenylhydrazon,  $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N_2H\cdot C_6H_5)\cdot C_4H_3\cdot NH$ .

Ich erhielt es beim Hinzufügen von etwas mehr als der berechneten Menge essigsauren Phenylhydrazins zur heißen, essigsauren Lösung des Benzylpyrrylketons; nachdem einige Minuten erhitzt worden war, entstand beim Abkühlen ein krystallinischer Niederschlag, der beim Hinzufügen von Wasser ungelöst blieb. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol in Gegenwart

von Tierkohle wurden schöne, zu Büscheln vereinigte, schwach strohgelbe Nadeln vom Schmp. 133° erhalten.

0.1348 g Sbst.: 17.94 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{18}H_{17}N_3$ . Ber. N 15.30. Gef. N 15.34.

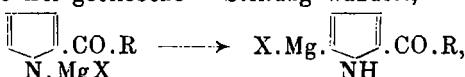
Der neue Körper ist in fast allen organischen Mitteln (Alkohol, Benzol, Ligroin, Äther, Petroläther) löslich. Beim Kochen mit Salzsäure liefert er Phenylhydrazin und Benzylpyrrylketon zurück.

In der nachfolgenden Tabelle stelle ich die physikalischen Eigenchaften der bisher bekannten, mittels der Säureanhydride dargestellten Alkyl-Pyrryl-Ketone und der von mir mittels der Pyrrylmagnesiumhalogenide erhaltenen zusammen; ferner die Schmelzpunkte der zugehörigen Hydrazone. Es geht daraus hervor, daß in der Reihe der niederen Homologen der Schmelzpunkt sinkt, während der Siedepunkt steigt.

	Durch Einwirkung von Säureanhydrid auf Pyrrol hergestellt			Nach dem in dieser Mitteilung beschriebenen Verfahren von mir hergestellt		Phenylhydrazon	
	Schmp.	Sdp.	Autor	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Autor
Methyl-Pyrryl-Keton . .	90°	220°	R. Schiff, Ciamician u. Dennstedt	90°	218°	146°	Ciamician u. Dennstedt
Äthyl-Pyrryl-Keton . .	52°	222–225°	Zimmermann	52°	225°	111–112°	B. Oddo
Propyl-Pyrryl-Keton . .	—	—	—	48.5°	235–237°	80.5°	B. Oddo
Phenyl-Pyrryl-Keton . .	77–78°	—	Ciamician u. Dennstedt	79°	305–307°	—	—
Benzyl-Pyrryl-Keton . .	—	—	—	95°	335–340°	133°	B. Oddo

Zu bemerken ist, daß die Alkyl-Pyrryl-Ketone, wie für einige Vertreter angegeben ist, ihrerseits mit den Grignardschen Verbindungen analog dem Pyrrol reagieren: der dem angewandten Alkyljodid entsprechende Kohlenwasserstoff wird eliminiert unter Entstehung einer neuen Magnesiummagnesiumverbindung, welche außer dem Reste  $MgX$  noch den Säurerest in  $\alpha$ -Stellung enthält.

Nimmt man an, daß die in das Molekül neu eingeführte Gruppe  $MgX$  in die frei gebliebene  $\alpha'$ -Stellung wandert,



daß sich also von neuem magnesiumorganische Verbindungen bilden, so müßten diese bei erneuter Einwirkung eines Moleküls Säurechlorid

disubstituierte Pyrole liefern. Versuche, welche ich mit dem Methyl- und dem Phenyl-Pyrryl-Keton ausführte, haben indessen ergeben, daß es, wenigstens bei niederer Temperatur, nicht gelingt, einen zweiten Säurerest anzulagern, weder am Kohlenstoff, noch am Stickstoff.

Bei der Einwirkung von Indol auf die Grignardschen magnesiumorganischen Verbindungen erhielt ich eine der Pyrrolverbindung analoge Magnesiumverbindung, mittels deren ich bisher die folgenden Produkte habe herstellen können: Methyl-Indolyl-Keton, Äthyl-Indolyl-Keton, Phenyl-Indolyl-Keton,  $\alpha$ -Indol-carbonsäuräthylester, Indol-N-carbonsäure, Skatol und andere Alkylinole. Einige dieser Verbindungen sind neu, und es wird darüber binnen kurzem berichtet werden.

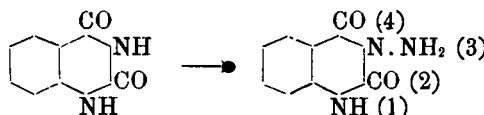
Pavia, Universitäts-Institut für allgemeine Chemie, März 1910.

**168. Franz Kunckell: Über das 3-Amino-2,4-diketo-tetrahydrochinazolin oder den N-(3)-Amino-benzoylenharnstoff.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. März 1910.)

Im Jahre 1905<sup>1)</sup> habe ich an dieser Stelle kurz angegeben, daß sich durch Erhitzen von 2,4-Diketo-tetrahydrochinazolin mit wäßrigem (50-proz.) Hydrazinhydrat das 3-Amino-2,4-diketo-tetrahydrochinazolin bildet:



Diese Reaktion führte ich wie folgt aus:

6 g Benzoylenharnstoff erhitze ich mit 10 g 50-proz. Hydrazinhydratlösung 12 Stunden im Bombenrohr auf 160–180°. Hierbei entstand eine klare Lösung. Bei dem Öffnen des Rohrs war ein starker Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen, auf dessen Bildung auch wohl der hohe Druck zurückzuführen ist, der sich stets im Rohr befand. Der Inhalt wurde in eine Schale gegossen und dann in einem Exsiccator über Chlorcalcium das Ammoniak durch Absaugen entfernt. Aus der nur noch schwach riechenden Flüssigkeit schieden sich nach kurzer Zeit kleine, weiße Nadeln aus, welche abfiltriert und einige (3) Male aus Alkohol umkristallisiert wurden. Bei den ersten Versuchen, das Ammoniak durch Verdampfen der Flüssigkeit zu ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1212 [1905]. Hier ist aus Versehen der Schmp. 268–270° angegeben. Kunckell.