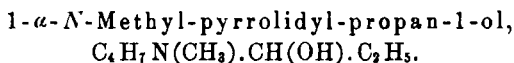


chenförmig angeordneten Krystallnadelchen, die an der Luft bald zerfließen. Sie hat einen starken, narkotischen Geruch, gibt als Nitrosamin die Liebermannsche Reaktion und hat ausgeprägte basische Eigenschaften.



Die Methylierung wurde in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, ausgeführt. Auch hier war die Ausbeute nur mäßig. Aus 4 g sekundärer Base wurden 1.2 g Methylbase erhalten. Zurzeit sind Versuche im Gange, die sekundären Basen mit Formaldehyd zu methylieren. Die Base siedet bei 92—95° (Ölbad 105—110°) und 17 mm. Sdp. 190—195° (mit freier Flamme) und 757 mm.

0.1233 g Sbst.: 0.3019 g CO<sub>2</sub>, 0.1298 g H<sub>2</sub>O. — 0.1307 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO (143.15). Ber. C 67.06, H 11.97, N 9.79.

Gef. » 66.78, » 11.78, » 9.88.

Die Base ist sehr hygroskopisch, beginnt bei 45° zu schmelzen. Aus dem Schmelzfluß erstarrt sie in feinen Nadelchen.

#### 410. Kurt Heß: Zur Kenntnis der Allyl-pyrrole.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

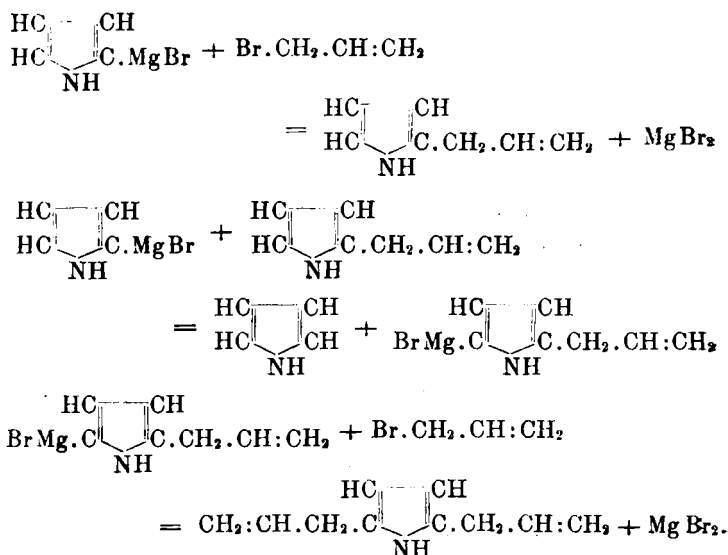
(Eingegangen am 25. September 1913.)

Für synthetische Zwecke wurde das  $\alpha$ -Allyl-pyrrol benötigt, das das Kohlenstoff-Isomere des von G. Ciamician und M. Dennstedt<sup>1)</sup> schon beschriebenen *N*-Allyl-pyrrols ist. Aus den schönen Arbeiten Claisens<sup>2)</sup> über die auffallend leichte Verschiebbarkeit der Allylgruppe vom Phenol-Sauerstoffatom an das benachbarte Kohlenstoffatom konnte bei der mit Recht betonten großen Ähnlichkeit des Pyrrol- und Phenol-Kerns gefolgert werden, daß das gewünschte  $\alpha$ -Allyl-pyrrol durch eine ähnliche Umlagerung aus seinem Stickstoff-Isomeren entsteht. Doch zeigte sich das *N*-Allyl-pyrrol bei seiner großen Empfindlichkeit gegen brutalere Eingriffe für diese Zwecke nicht geeignet. Ein anderer Weg führte zum Ziel. Bringt man zu der ätherischen Lösung des Pyrrol-magnesiumbromids Allylbromid, so erfolgt unter ziemlich heftiger Reaktion die Bildung

<sup>1)</sup> B. 15, 2581 [1882].

<sup>2)</sup> B. 45, 3157 [1912].

zweier neuer Pyrrol-Homologen, von denen das eine die gewünschte Verbindung ist. Merkwürdigerweise entsteht neben diesem in ungefähr gleicher Ausbeute das entsprechende  $\alpha, \alpha'$ -Diallyl-pyrrol. Der Reaktionsverlauf dieser Umsetzung bietet nun ein gewisses Interesse. Für die Erklärung der Bildung des  $\alpha, \alpha'$ -Diallyl-pyrrols konnte einmal die oben erwähnte Claisensche Beobachtung zugezogen werden, indem das Monoallyl-pyrrol durch Wanderung einer Allyl-Gruppe in Pyrrol und Diallyl-pyrrol zerfällt. Diese Wanderung wurde indessen bei dem Versuch am Allyl-pyrrol selbst bei höheren Temperaturen nicht beobachtet. Dagegen konnte folgender Reaktionsmechanismus experimentell bewiesen werden:



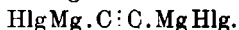
Läßt man nämlich Monoallyl-pyrrol auf Pyrrolmagnesiumbromid einwirken und bringt diese Mischung mit Kohlensäure zusammen, so entsteht gemäß dieses Reaktionsschemas  $\alpha$ -Allyl-pyrrol- $\alpha'$ -carbonsäure, wodurch mithin auch die Bildung des Diallyl-pyrrols erklärt ist. Diese Beobachtung lehrt also, daß die Basizität des Pyrrolkerns von seinem Substituenten abhängt, und zwar besitzt in diesem Fall das  $\alpha$ -Allyl-pyrrol saurere Eigenschaften als das Pyrrol. Die Beobachtung mag bei der Art der Bindung des Magnesiums in den aus verschiedenartig substituierten Pyrrolkernen zusammengesetzten Chlorophyll- und Blutfarbstoff-Komponenten<sup>1)</sup> Interesse beanspruchen, weshalb sie hier mitgeteilt sei.

<sup>1)</sup> R. Willstätter und L. Forsén, A. **396**, 180 [1913]. J. Zaleski, B. **46**, 1687 [1913].

Ähnlich wie bei den sauren Wasserstoffatomen des Pyrrolkerns liegen die Verhältnisse bei denen des Acetylens. Jotsitch<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Acetylen auf Halogenmagnesiummalkyl eine Acetylen-Magnesiumverbindung erhalten, die durch Einwirkung von Aldehyden und Ketonen zu sekundären bzw. tertiären Glykolen der Acetylenreihe führten. Jotsitch schloß vom entstandenen Typus des

resultierenden Acetylderivates,  $\text{OH} \begin{array}{c} \text{R} \backslash \\ \text{---} \text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{R} / \\ \text{---} \end{array} \text{OH} \end{array}$ , auf eine ur-

sprüngliche Bildung des Dimagnesiumsalzes des Acetylens,



B. Oddo<sup>2)</sup> konnte durch Einwirkung von Acetylen auf Phenylmagnesiumbromid eine Acetylenverbindung erhalten, die bei der Einwirkung von Benzaldehyd ein Acetylderivat ergab, das eine nur einseitig substituierte Acetylengruppe enthielt. Demgemäß schloß Oddo auch auf die Bildung eines entsprechenden Monomagnesiumsalzes des Acetylens.

Im Lichte der eben erörterten Verhältnisse, bei der Bildung der Allylpyrrole erscheint jetzt sowohl die Bildung der Jotsitschen Glykole als auch die Oddosche Beobachtung hinreichend verständlich. Die ätherischen Lösungen von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenid liefern nach dem Umsatz mit Acetylen nur das Monomagnesiumsalz des Acetylens,  $\text{HlgMg} \cdot \text{C} : \text{CH}$ , wie dies auch völlig der verschiedenen Bildungsweise des Mononatrium- und Dinatriumsalzes des Acetylens entspricht<sup>3)</sup>. Die Entstehung von Mono- oder Disubstitutionsprodukten des Acetylens hängt nun völlig von dem Charakter der Komponenten ab, die auf das Acetylen Salz zur Einwirkung gebracht werden, indem das resultierende Acetylderivat je nach seiner Basizität mit Acetylenmagnesiumhalogenid eine Umsetzung erfährt oder nicht. So konnten auch bei bestimmten aliphatischen Komponenten vorwiegend Derivate vom Oddoschen Typus erhalten werden. Hierüber wird des weiteren bald berichtet werden.

#### $\alpha$ -Allyl-pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ .

In eine Pyrrolmagnesiumbromid-Lösung, die aus 12 g Magnesium, 60 g Bromäthyl und 33 g Pyrrol bereitet war, wurde unter Turbinieren die auf 1 Mol. berechnete Menge (38 g) Allylbromid allmählich eingetragen. Es trat eine lebhaftere Reaktion ein, die durch Kühlung nicht gemäßigt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückfluß erwärmt. Das mit Wasser zersetzte Reaktionsprodukt wurde

<sup>1)</sup> Bl. [3] 28, 922 [1902]; 30, 208, 209, 210 [1903].

<sup>2)</sup> R. A. L. [5] 13, II, 187; C. 1904, II, 943.

<sup>3)</sup> Berthelot, A. ch. [4] 9, 385.

mit Wasserdampf abgeblasen und nach dem Trocknen des ätherischen Anteils mit Pottasche und vorsichtigem Abtreiben des Äthers das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. So ließ sich zunächst Monoallyl-pyrrol isolieren, das bei 82–83° und 24 mm siedet.  $d_4^{24} = 0.9376$ . Die Ausbeute betrug 7 g.

0.1093 g Sbst.: 0.3134 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O. — 0.1521 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N (107.08). Ber. C 78.44, H 8.47, N 13.08.

Gef. » 78.20, » 8.70, » 12.76.

Das  $\alpha$ -Allyl-pyrrol ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die sich an der Luft sehr schnell gelb, dann rot färbt und bald vollkommen in eine rote, amorphe Masse übergeht. In kaltem Wasser löst sich die Base schlecht, etwas besser in heißem Wasser und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther löst sie sich leicht auf. Mit ätherischer Pikrinsäurelösung bildet das Pyrrolderivat eine rote Färbung. Doch ließ sich kein charakteristisches Pikrat erhalten. Im übrigen zeigt die Base die Pyrrol-Eigenschaften. Gegen chemische Eingriffe ist der Körper sehr empfindlich. So gelang es bisher nicht, ihn für weitere synthetische Zwecke zu benutzen.

$\alpha, \alpha'$ -Diallyl-pyrrol, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Das  $\alpha, \alpha'$ -Diallyl-pyrrol entstand in ungefähr der gleichen Menge wie das Monoderivat. Es siedete bei 110–115° und 17 mm.  $d_4^{24} = 0.9321$ .

0.1126 g Sbst.: 0.3342 g CO<sub>2</sub>, 0.0894 g H<sub>2</sub>O. — 0.1525 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 764 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N (147.11)<sup>1)</sup>. Ber. C 81.57, H 8.90, N 9.50.

Gef. » 80.95, » 8.89, » 9.40.

Das Pyrrolderivat zeigt in seinen Eigenschaften große Verwandtschaft mit dem Monoallyl-pyrrol. Auch hier konnte kein charakteristisches Pikrat erhalten werden.

$\alpha$ -Allyl-pyrrol- $\alpha'$ -carbonsäure,  
[C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>)(COOH)].

In eine Pyrrolmagnesium-Lösung, bereitet aus 0.96 g Magnesium, 5 g Bromäthyl und 2.86 g Pyrrol wurden unter Umrühren 4.28 g Mono-

<sup>1)</sup> Die Analyse zeigt einen zu hohen Kohlenstoffgehalt. Da mehrere Präparate in gleicher Weise abweichende Werte ergaben, so kann ich mir diese Unstimmigkeit nur durch die Gegenwart eines kohlenstoffreicheren Derivates erklären; da bei dem hohen Kohlenstoffgehalt die Verunreinigung nur sehr gering sein kann, habe ich mich mit der Reinheit des Präparates begnügt.

allylpyrrol zugegeben. Hierbei trat ein auffallender Farbumschlag von Grau nach Dunkelgrün ein. Das Reaktionsgemisch blieb unter Luftabschluß  $\frac{1}{2}$  Stunde sich selbst überlassen und wurde nun während einer weiteren halben Stunde mit einem kräftigen Strom trockner Kohlensäure behandelt. In bekannter Weise aufgearbeitet, mit Eis und Wasser zerlegt, schwach angesäuert und mehrmals ausgeäthert, ergab der Ätherrückstand die  $\alpha$ -Allylpyrrol- $\alpha'$ -carbonsäure in fester Form, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp.  $90^\circ$ ) rein erhalten werden konnte. Die Krystalle waren selbst unter dem Mikroskop nur undeutlich. Die Säure zeigt in ihrem Aussehen den Charakter der bekannten höher homologen Carboxypyrrolsäuren<sup>1)</sup>. Sie beginnt bei  $108-109^\circ$  zu sintern und schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei  $117-118^\circ$ . Für die Analyse wurde die Substanz bei 15 mm Druck über Schwefelsäure getrocknet.

0.1973 g Sbst.: 0.4609 g  $\text{CO}_2$ , 0.1058 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1941 g Sbst.: 15.8 ccm N ( $22^\circ$ , 763 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$  (151.08). Ber. C 63.54, H 6.01, N 9.27.  
Gef. » 63.71, » 6.00, » 9.31.

Wenn sich auch schon die Carboxypyrrolsäure beim Umlösen aus heißem Wasser nicht unbedeutend zersetzt, so gilt dies für die Allylpyrrol-carbonsäure in noch höherem Maße. Schon beim Kochen der Säure in Ligroin tritt eine teilweise Zersetzung unter Bildung rosavioletter Farbstoffe ein. Im Glühröhrchen zerfällt die Substanz beim Erhitzen in Kohlensäure und Allylpyrrol, das durch seinen Geruch deutlich zu erkennen war.

#### 411. H. Pauly und Ernst Waltzinger: Über Stickkohlenstoffe.

[Aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

Es gab bisher nur vereinzelte Verbindungen, die ihre Existenz der ausschließlichen Vereinigung von Stickstoff mit Kohlenstoff verdanken, und erst vor kurzem hat Darzens<sup>2)</sup> dem altbekannten Dicyan und dessen Begleiter bei der Gewinnung des Cyans aus Cyanquecksilber, dem sogenannten Paracyan, als dritten Vertreter das interessante »Kohlenstoffpernitrid«,  $\text{N}:\text{C}:\text{N}_2$ , angereicht.

<sup>1)</sup> L. Knorr und K. Heß, B. **44**, 2761 [1911].

<sup>2)</sup> C. **1912**, II, 16.