

getrocknet wurde. Die Analyse der trocken erscheinenden Verbindung ergab  $\text{Br} = 11.5; 10.9; 10.8; 11.1$ , also, nicht ganz konstante Werte, die aber mit dem für die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2)_7, \text{HBr}$  berechneten Wert  $\text{Br} = 10.68$  einigermaßen stimmen. Bei längerem Trocknen verliert das Salz langsam Anilin. Auf einen Versuch, die Verbindung ganz rein zu erhalten, wurde verzichtet.

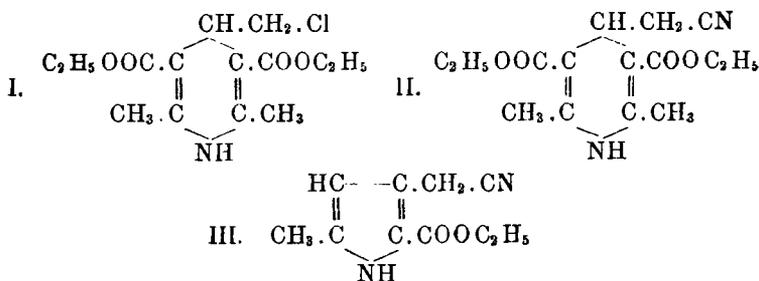
Upsala, Universitätslaboratorium, September 1920.

### 257. Erich Benary: Eine Synthese von Pyrrol-Verbindungen aus Dihydro pyridin-Derivaten

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 29. September 1920.)

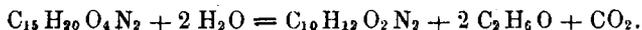
Während Übergänge von Pyrrol- zu Pyridinkörpern schon mehrfach beobachtet worden sind, wie z. B. bei der Einwirkung von Chloroform auf Pyrrole, ist der umgekehrte Vorgang einer Umwandlung von Pyridin- in Pyrrol-Verbindungen meines Wissens bisher nicht festgestellt worden. Eine solche Reaktion unter Ringverengung wurde nun bei dem Versuch beobachtet, in dem von mir früher beschriebenen und bereits näher untersuchten 4<sup>1</sup>-Chlor-dihydro-kollidin-dicarbon säureester<sup>1)</sup> (I.) das Halogen gegen die Cyangruppe auszutauschen. Beim Kochen des Esters in alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid resultierte ein Reaktionsprodukt, das sich als Gemisch zweier Substanzen herausstellte; von ihnen war die eine der zu erwartende 4<sup>1</sup>-Cyan-dihydro-kollidin-dicarbon säureester (II), die andere dagegen erwies sich als ein Pyrrolderivat der Konstitution (III).



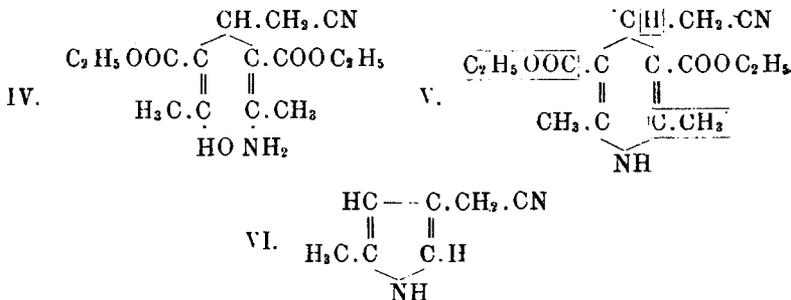
Bei der Bildung des letzteren ist der Cyan-dihydro-ester als Zwischenprodukt anzusehen, denn die Pyrrolverbindung entsteht auch aus diesem beim Kochen mit alkoholischem Kali. Die Umwandlung

<sup>1)</sup> B. 44, 489 [1911]; 51, 567 [1918].

der Pyridin- in die Pyrrol-Verbindung vollzieht sich wahrscheinlich gemäß der Gleichung:



Es findet also neben der Eliminierung einer Estergruppe unter Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung Ringverengerung, wahrscheinlich unter Austritt von 1 Mol. Alkohol aus dem Molekül, statt. Zur Erklärung des Umwandlungsprozesses könnte man versucht sein, eine intermediäre Aufspaltung des Dihydro pyridin-Ringes anzunehmen, dessen geringe Widerstandsfähigkeit sich verschiedenen Agenzien gegenüber ergeben hat<sup>1)</sup>. Dabei müßte man aber annehmen, daß das Zwischenprodukt (IV.) unter Abspaltung von Essigsäure und Wasserstoff in die Pyrrol-Verbindung überginge, ein jedenfalls abnormer Vorgang. Hinfällig wäre die Annahme, daß in diesem Fall ein Oxydationsprozeß auf Kosten eines Teils der Dihydroverbindung vor sich ginge, die dabei zum hydrierten Pyridinderivat reduziert werden könnte; denn die Pyrrolverbindung entsteht in einer Menge von über 70 % aus dem Cyan-dihydro-ester. Es bleibt daher nur übrig, eine intramolekulare Spaltung des Moleküls bei der Reaktion gemäß Schema (V.) anzunehmen, die ebenso merkwürdig ist, wie etwa die Indol-Bildung aus Hydrazonen unter Ammoniak-Austritt.



Die Konstitution der erhaltenen Pyrrolverbindung ergab sich beim Verseifen; dabei resultierte eine Monocarbonsäure, die sich beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung zersetzt und dabei in das Nitril (VI.) übergeht. Dessen Struktur ergab sich daraus mit Sicherheit, daß es beim Destillieren über Ätzkali zu dem bekannten 2.4-Dimethyl-pyrrol abgebaut wird. Das Nitril zeigt die Fichten-span-Reaktion sehr intensiv, während die Probe beim Pyrrolester und der Carbonsäure negativ ausfällt, was die Erkenntnis, daß es sich hier um Pyrrol-derivate handele, erschwerte. Das Nitril ist durch

<sup>1)</sup> Vergl. l. c. Hantzsch, A. 215, 11 [1882]; Skraup, A. 419, 1 [1919].

große Beweglichkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffs ausgezeichnet, verbindet sich daher leicht z. B. mit Formaldehyd zu einem Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Nitril.

In dem aus dem Cyan-dihydro-kollidin-dicarbonssäureester entstehenden Pyrrol-carbonsäureester könnte an sich die Carboxäthylgruppe ebensogut in  $\beta$ -Stellung in Nachbarschaft zur Methylgruppe befindlich sein wie in  $\alpha$ -Stellung, wie angenommen. Gegen die Substitution in  $\beta$  Stellung spricht aber das Fehlen eines beweglichen  $\alpha$ -Wasserstoff-Atoms in dem Ester und der Carbonsäure, wie es das Nitril, wie eben erwähnt, aufweist. Um womöglich den Beweis für die  $\alpha$ -Stellung der Carboxylgruppe in der Carbonsäure zu erbringen, wurde ihre Fähigkeit zur Anhydridbildung geprüft. Bekanntlich sind nur Pyrrol-carbonsäuren mit  $\alpha$ -ständiger Carboxylgruppe imstande, bimolekulare Anhydride, Pyrokolle, zu liefern. In diesem Falle wurde mit Essigsäure-anhydrid ein gemischtes Anhydrid aus der Carbonsäure mit Essigsäure erhalten; beim Erhitzen ging dieses unter Abspaltung von Essigsäure in ein Anhydrid über, das den Analysen zufolge 1 Mol.  $H_2O$  mehr enthielt, als das erwartete Pyrokoll, demnach lediglich das normale Anhydrid der Pyrrol-carbonsäure war.

Ob der hier beschriebene Fall eines Überganges vom Dihydropyridin zum Pyrrol allgemeinerer Natur ist, bleibt weiter zu untersuchen. Wesentlich für das Stattfinden der Ringverengerung muß jedenfalls die Anwesenheit der Cyangruppe sein; denn der Dihydro-kollidin-dicarbonssäureester erfährt mit alkoholischem Kali keine ähnliche Umwandlung. Insbesondere bleibt zu prüfen, wie weit die Art der Seitenkette in  $\gamma$ -Stellung zur Imidgruppe für den Eintritt der Reaktion von Bedeutung ist.

### Versuche.

4<sup>1</sup>-Cyan-dihydro-kollidin-dicarbonssäureester (V.).

10 g 4<sup>1</sup>-Chlor-dihydro-kollidin-dicarbonssäureester (I) werden mit der gleichen Menge pulverisiertem Cyankalium in 25 ccm Alkohol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Verdünnt man nach dem Erkalten die entstandene gelbe Lösung mit Wasser, so fällt ein schweres Öl aus, das bald zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse (ca. 9 g) erstarrt. Sie besteht aus einem Gemisch von zwei verschiedenen Substanzen; von diesen ist die eine, der 4<sup>1</sup>-Cyan-dihydro-kollidin-dicarbonssäureester, in Alkohol schwerer löslich und bei wiederholtem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus starkem Alkohol isolierbar. Er bildet farblose, glänzende Blättchen, die bei 106—107° schmelzen.

0.1496 g Sbst.: 0.3354 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O. — 0.1494 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 761 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.60, H 6.84, N 9.61.  
Gef. » 61.15, » 6.81, » 9.66.

[2-Methyl-5-carboxäthyl-pyrrol-4]-essigsäurenitril (III).

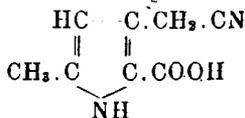
Die Pyrrolverbindung ist die zweite der bei der Umsetzung des 4'-Chlor-dihydro-kollidin-dicarbonsäureesters mit Cyankalium entstehenden Substanzen. Sie ist in Alkohol leicht löslich und daher in den alkoholischen Mutterlaugen enthalten, die beim Reinigen des Cyan-dihydro-kollidin-dicarbonsäureesters erhalten werden. Am besten gewinnt man sie, indem man das bei der oben beschriebenen Umsetzung entstehende Rohprodukt kurze Zeit mit alkoholischem Kali kocht, die Lösung auf dem Wasserbade verdampft und Wasser zusetzt. Bei dieser Behandlung wird dann vorher vorhandener Dihydrokollidin-cyanester vollständig in die Pyrrolverbindung übergeführt. Letztere fällt dabei fast rein aus. Man gewinnt sie beim Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol in weichen Nadeln, die bei 150° schmelzen.

0.1100 g Sbst.: 0.2512 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1502 g Sbst.: 18.8 ccm N (17°, 750 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.46, H 6.31, N 14.58.  
Gef. » 62.28, » 6.28, » 14.67.

Die Substanz ist mäßig löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, nicht merklich in Wasser. Die Fichten-span-Reaktion zeigt sie nicht. Aus reinem Cyan-dihydro-kollidin-dicarbonsäureester entsteht die Pyrrol-Verbindung gleichfalls bei kurzem Kochen mit alkoholischem Kali. Da die Ausbeute dabei von theoretischem Interesse war, wurde ein quantitativer Versuch ausgeführt. Dabei lieferten 0.32 g reine Cyanverbindung 0.15 g Pyrrolester, das sind 70 % der Theorie.

2-Methyl-4-[cyan-methyl]-pyrrol-5-carbonsäure,



Kocht man den eben beschriebenen Ester mehrere Stunden mit alkoholischem Kali unter Rückfluß, so erfolgt Verseifung zur entsprechenden Säure. Am einfachsten gelangt man zu ihr, wenn man das bei der Reaktion des 4'-Chlor-dihydro-kollidin-dicarbonsäureesters

mit Cyankalium erhaltene Rohprodukt längere Zeit mit alkoholischem Kali kocht. Nach dem Verdampfen zur Trockne wird nach Zugabe von Wasser etwa unverseifter Ester abfiltriert. Aus der Lösung fällt Mineralsäure die entstandene Säure als krystallinischen Niederschlag aus. Nach dem Auskochen mit Benzol wurde die Substanz aus viel Eisessig umkrystallisiert. Daraus scheidet sie sich in mikroskopisch kleinen Nadeln ab, die sich im Capillarrohr bei 250° braun färben und gegen 264° unter Verkohlungs zersetzen.

0.1509 g Sbst.: 0.3244 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 22.1 ccm N (19°, 762 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.50, H 4.92, N 17.08.

Gef. » 58.63, » 4.86, » 16.94.

Die Säure ist in den üblichen organischen Solvenzien sehr schwer löslich. Bei der Titration mit 1/10-n. Natronlauge verbrauchten 0.1164 g Sbst.: 7.10 ccm (ber. 7.09 ccm).

#### Anhydrid der Säure mit Essigsäure.

Kocht man die Pyrrol-carbonsäure 12 Stdn. mit der 12-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß, so gewinnt man eine dunkelbraune Lösung. Nach dem Eingießen in eisgekühlte Sodalösung scheidet sich ein grauer krystallinischer Niederschlag ab; die Substanz krystallisierte aus Chloroform in vierseitigen Prismen, die zur Analyse mit Sodalösung fein zerrieben und gewaschen wurden. Sie schmilzt dann bei 149—150° zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die aber fast sofort wieder erstarrt, danach gegen 250° sich bräunt und gegen 290° verkohlt. Sie erwies sich als gemischtes Anhydrid der Carbonsäure mit Essigsäure.

0.1579 g Sbst.: 0.3368 g CO<sub>2</sub>, 0.0698 g H<sub>2</sub>O. — 0.1556 g Sbst.: 18.4 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.22, H 4.90, N 13.59.

Gef. » 58.17, » 4.94, » 13.67.

Das Anhydrid ist schwer löslich in Benzol, kaum in Äther. Daß in der Substanz das *N*-Acetat der Pyrrolcarbonsäure vorliegen könnte, ist wegen der fehlenden sauren Eigenschaften ausgeschlossen. Beim Stehen mit Alkohol wird die Pyrrol-carbonsäure regeneriert, desgleichen in Berührung mit Ammoniak.

Das Anhydrid verändert sich, wie oben erwähnt, beim Schmelzen. Erhitzt man es im Vakuum auf 160—180°, so entweicht Essigsäure, und es bleibt eine feste, grau gefärbte Masse zurück, die erst mit Chloroform ausgekocht, dann mit verd. Ammoniak gewaschen und schließlich zur Analyse mit Essigäther extrahiert wurde, da sie sich in organischen Solvenzien nicht löste. Im Capillarrohr beginnt die

Substanz gegen 260° sich zu bräunen und zersetzt sich völlig gegen 290°.

0.1468 g Sbst.: 0.3320 g CO<sub>2</sub>, 0.0591 g H<sub>2</sub>O. — 0.1546 g Sbst.: 23.6 ccm N (21°, 759 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 61.90, H 4.56, N 18.08.

Gef. » 61.78, » 4.55, » 17.71.

Den Analysen zufolge ist die Substanz demnach das normale Anhydrid der Pyrrol-carbonsäure, entstanden aus 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Seine Bildung wird also in diesem Fall durch den Eintritt des Essigsäure Restes vermittelt.

[2-Methyl-pyrrol-4]-essigsäurenitril (VI).

Destilliert man die oben beschriebene Pyrrol-carbonsäure mit der doppelten Menge Ätzkali vermischt, so geht neben etwas Ammoniak ein gelblich gefärbtes Öl über, das rasch zu einer Krystallmasse erstarrt, der ein wenig eines basisch riechenden Öles anhaftet. Die Masse wurde scharf abgesaugt, mit verd. Salzsäure gewaschen und aus wenig Alkohol durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht. Das Nitril krystallisiert prächtig in farblosen Nadeln, die bei 87—89° schmelzen.

0.1664 g Sbst.: 0.4284 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O. — 0.1374 g Sbst.: 27.0 ccm N (15°, 762 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.94, H 6.73, N 23.33.

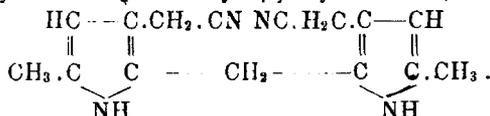
Gef. » 70.21, » 6.74, » 23.35.

Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, nicht in Petroläther. Es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rotviolett.

Ebensogut wie beim Erhitzen mit Kalk gewinnt man das Nitril, wenn man die Pyrrol-carbonsäure allein, oder besser noch mit Sand vermischt, destilliert.

Nimmt man die Destillation des Nitrils vor, nachdem man es mit pulverisiertem Ätzkali gut gemischt hat, so gehen Wasser, Ammoniak und ein gelblich gefärbtes Öl über. Dieses Öl ging nach Abtrennung des Wassers beim Destillieren farblos mit einem Siedepunkt von 165—167° über; es erwies sich als identisch mit dem 2.4-Dimethyl-pyrrol.

5.5'-Methylen-bis-[2-methyl-pyrrol-4-essigsäurenitril],



Läßt man 1 g des eben beschriebenen Nitrils mit 1 ccm Form-  
aldehyd-Lösung in Alkohol nach Zusatz von ein paar Tropfen

konz. Salzsäure einige Zeit stehen, so findet Ausscheidung kleiner farbloser Nadeln statt, die sich aus viel Alkohol umkrystallisieren lassen. Das Kondensationsprodukt beginnt bei 310° sich zu bräunen und ist gegen 330° völlig geschmolzen.

0.1496 g Sbst.: 0.3922 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 71.73, H 6.40.

Gef. » 71.50, » 6.35

Die Substanz ist in den üblichen organischen Solvenzien sehr schwer löslich. Die Fichtenspan-Reaktion gibt sie nicht mehr.

### 258. K. A. Hofmann: Trennung und Nachweis der Milchsäure als komplexes Eisen(3)-Natriumlactat.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1920.)

Bei der im kriegswirtschaftlichen Interesse ausgeführten Untersuchung von Gärungsrückständen beobachtete ich die Bildung eines in Wasser unlöslichen, blaßgrünlich-weißen Niederschlages, der sich als das Natriumferri-Salz der Milchsäure erwies. Angesichts der großen technischen Bedeutung, welche die Milchsäure neuerdings<sup>1)</sup> erlangt hat, erscheint es mir angebracht, diese zur Charakteristik der genannten Säure sehr geeignete Verbindung näher zu beschreiben.

Die Darstellung ist zwar an sich sehr einfach, aber sie erfordert wegen der dabei eintretenden inneren Komplexbildung verhältnismäßig lange anhaltendes Erwärmen der Komponenten, woraus sich wohl auch der Umstand erklären mag, daß dieses seinen Eigenschaften nach sehr auffallende Salz bisher nicht beobachtet worden ist.

Darstellung: 30 g reines Eisenpulver werden in verd. Salzsäure (= 60 g HCl) gelöst, mit verd. Salpetersäure (= 11 g NO<sub>3</sub>H) oxydiert und auf dem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft. Dieses Ferrichlorid wird in 500 ccm Wasser gelöst, filtriert mit Milchsäure<sup>2)</sup> (= 90 g C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>) versetzt und mit Sodalösung (= 125–130 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) annähernd neutralisiert. Wird nun die anfangs trübe, braune Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingedunstet, so scheidet sich ein pulveriger, grünlich-weißer Niederschlag in allmählich zunehmender Menge ab, den man in 1 l Wasser aufschwemmt, filtriert und nochmals mit Wasser wäscht. Nach dem Trocknen im Filter auf porösem Ton erhält man 150 g lufttrockene Substanz.

<sup>1)</sup> Es sei hierüber auf die Mitteilung von C. Neuberg und Elsa Rein-furth, B. 53, 1783 [1920] verwiesen.

<sup>2)</sup> Diese Milchsäure war das Kahlbaumsche Präparat D. A. B. 5, spez. Gew. 1.20, also Gärungsmilchsäure von schwacher Rechtsdrehung: 0.4° bei 24° in 20 cm langer Schicht.