

versetzt und am Luft-Kühler 60 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorsilbers wurde das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert und mit Chlorcalcium versetzt usw., wobei 3,0 g Malat mit 21.08% Ca erhalten wurden; die aus dem Ca-Salz isolierte Äpfelsäure zeigte $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -233^0$.

Versuch 53: Wie Versuch 52, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure und einer Erhitzungszeit von 5 Stdn. Malat 3.15 g mit 21.12% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -240^0$.

Versuch 54: Wie Versuch 52, die Säure aber zur Hälfte mit 2.9 g Soda neutralisiert und nur 9-stdg. Erhitzen. Bei dem Zusatz der Silber-Lösung entstand eine kräftige Fällung von weißem, krystallinischem Silber-Chlor-succinat, welches dann schnell verschwand und durch Bromsilber ersetzt wurde. Malat 3.2 g mit 20.72% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -137^0$.

Versuch 55: Wie Versuch 54, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure und einer Erhitzungszeit von 4 Stdn. Malat 3.2 g mit 20.98% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -196^0$.

Versuch 56: Wie Versuch 52 oder 54, die Säure aber vollständig mit 5.7 g Soda neutralisiert. Die Silber-Lösung gab eine sehr kräftige Fällung, welche beim Erhitzen schnell in Chlorsilber überging. Erhitzt wurde 5 Stdn. Malat 3.3 g mit 20.92% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -167^0$.

Versuch 57: Wie Versuch 56, aber mit *d*(-)-Brom-bernsteinsäure. Malat 3.3 g mit 20.99% Ca und Äpfelsäure von $UO_2\text{-}[\alpha]_D = -153^0$.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, August 1927.

391. Bruno Emmert und Friedrich Brandl: Über innere Komplexsalze des α -[α' -Pyridyl]-pyrrols und Picolinsäure-amids.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

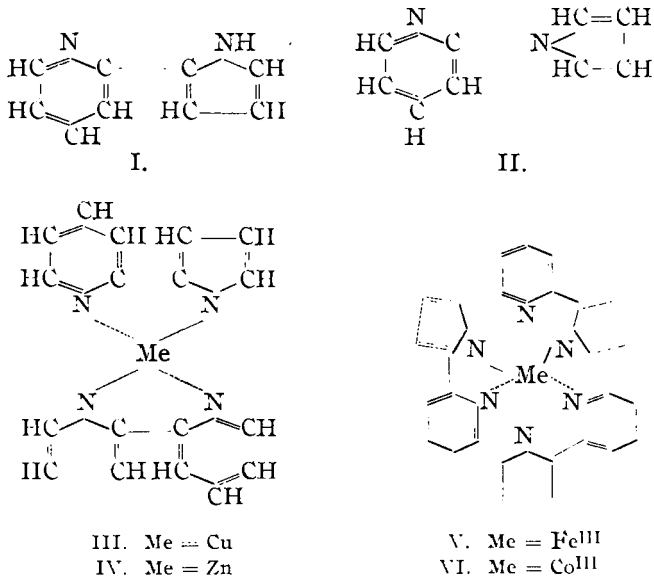
(Eingegangen am 7. September 1927.)

Im Ätiophyllin steht nach den grundlegenden Arbeiten Willstätters, das Magnesium zwischen vier Pyrrol-Stickstoff-Atomen. Von diesen sind zwei sekundär. Sie sind unter Ersatz ihrer Wasserstoff-Atome mit dem Magnesium-Atom durch Hauptvalenzen verbunden. Zwei weitere Stickstoff-Atome sind durch Umlagerung der Pyrrolkerne in die Methylenform tertiär und binden das Magnesium durch Nebervalenz. Vom rein komplex-chemischen Standpunkt aus betrachtet, mußten voraussichtlich ähnliche Verbindungen entstehen, wenn die beiden letzteren Pyrrolkerne durch Pyridinkerne ersetzt wurden. Wir legten uns daher die Frage vor, ob das α -[α' -Pyridyl]-pyrrol (I) nicht besonders zur Bildung innerkomplexer Salze geeignet ist.

Das Pyridyl-pyrrol ist nach den Vorschriften von Tschitschibabin und Bylinkin¹⁾, sowie von Wibaut und Dingemans²⁾ ziemlich leicht zugänglich. Wir stellten es anfänglich nach einer etwas anderen Methode her, nämlich durch Einwirkung von α -Chlor-pyridin auf Pyrrol-Kalium, wobei zunächst das *N*-[α -Pyridyl]-pyrrol (II) entstand, dessen Pyrrolkern durch Überhitzen — ähnlich wie von Tschitschibabin angegeben — in α -Stellung gedreht wurde (I).

¹⁾ B. 56, 1745 [1923]. ²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 42, 1033 [1923].

Wir erhielten aus dem α -[α' -Pyridyl]-pyrrol Innerkomplexsalze des Kupfers, des Zinks, des 3-wertigen Eisens und Kobalts³⁾ (III, IV, V und VI). Die Darstellung gelang unter anderem so, daß wir das Metall oder



dessen Oxyd auf Pyridyl-pyrrol in der Hitze eventuell unter Zusatz eines hochsiedenden Verdünnungsmittels einwirken ließen. Die Verbindungen erwiesen sich schon durch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, z. B. Benzol und ihre Unlöslichkeit in Wasser als innere Komplexsalze. Die Lösungs-farbe der Kupfer-Verbindung ist grün, die der Eisen-Verbindung rot, die der Kobalt-Verbindung rotbraun. Die Zink-Verbindung und deren Lösungen sind grünlichgelb; sie fluorescieren nach blau. Die Fluorescenz hat nichts Befremdliches, denn das Pyridyl-pyrrol selbst fluoresciert schwach. Daß aber die Fluorescenz durch Komplexbildung stark gesteigert werden kann, zeigt sich auch bei den Chlorophyll-Abkömmlingen. Zur Erklärung der Farbe läßt sich vielleicht sagen: Wie die Anlagerung von Salzsäure beim an sich farblosen Pyridyl-pyrrol Gelbfärbung hervorbringt, so kann hier auch die Beanspruchung der Nebervalenz des Pyridyl-Stickstoff-Atoms durch Zink eine Verschiebung der Absorption in das sichtbare Spektrum hervorrufen. Ähnlich wie die Chlorophyll-Derivate sind auch die Metall-Verbindungen des Pyridyl-pyrrols sehr beständig gegen (alkoholisches) Alkali. Durch Säuren werden die alkoholischen Lösungen des Zink- und Kupfersalzes rasch, die des Eisensalzes etwas langsamer zerstört. Die Zink-Verbindung ist auch schon gegen Wasser recht unbeständig. Von wäßriger Salzsäure wird das feste Pyridyl-pyrrol-Eisen wohl wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nur langsam angegriffen. Die Lösung enthält dann alles Eisen in der Ferri-

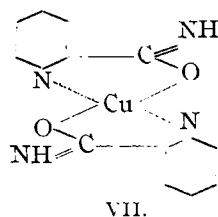
³⁾ Zum mindesten die Eisen- und Kobalt-Verbindung müßten ein asymmetrisches Metall-Atom enthalten. Doch konnten enantiomorphe Krystalle bisher nicht beobachtet werden.

form. Es liegt also eine Komplexverbindung des drei- und nicht des zweiwertigen Eisens vor. An sich wäre es ja auch möglich gewesen, daß das Eisen nur die stickstoff-ständigen Wasserstoff-Atome von zwei Pyridyl-pyrrolen ersetzt, das dritte aber nur durch Nebenvalenzen bindet, und es ist sogar eine recht merkwürdige Tatsache, daß das metallische Eisen nicht im zwei-, sondern im dreiwertigen Zustand vom Pyridyl-pyrrol gelöst wird⁴⁾.

Kunz⁵⁾ erhielt durch Einwirkung von metallischem Kupfer und Zink auf Indigo Innerkomplexsalze, in denen nach seiner Annahme das Metall durch vier Nebenvalenzen (ohne Hauptvalenz) an zwei Indigo-Moleküle gebunden ist. Die Pyrrol-Wasserstoff-Atome sind also nicht durch das Metall ersetzt. Bei unseren Verbindungen sind sie mit Sicherheit verdrängt. Dafür spricht zunächst schon die Analyse. Dann entweicht bei der Einwirkung von Zink und Eisen auf Pyridyl-pyrrol Wasserstoff. Wenn dieser nicht in der berechneten Menge auftritt und beim Kupfer, wo ohne Verdünnungsmittel gearbeitet wurde, die Entwicklung ausblieb, so kann das darauf zurückgeführt werden, daß Wasserstoff überschüssiges Pyridyl-pyrrol reduzieren kann; auch enthalten die verwendeten Metalle stets Oxyde als Verunreinigung. Ferner entstand bei Anwendung von Zinkoxyd die gleiche Verbindung wie mit metallischem Zink. Dagegen blieb die Einwirkung z. B. von Kupfer aus, als das am Pyrrol-Stickstoff stehende Wasserstoff-Atom durch die Methylgruppe ersetzt wurde.

Versuche, auch aus dem von Wibaut⁶⁾ aufgefundenen β -[α' -Pyridyl]-pyrrol Innerkomplexsalze zu erhalten, mißlangen. Wir führen das Ausbleiben dieser Reaktion auf sterische Gründe zurück.

Ähnliche Metall-Verbindungen wie aus dem α -[α' -Pyridyl]-pyrrol mußten sich voraussichtlich aus dem Picolinsäure-amid bilden, da hier die Anordnung und Art der Stickstoff-Atome eine ähnliche ist. Tatsächlich erhielten wir ein gegen Alkali beständiges, gegen Säuren empfindliches Kupfersalz. Doch sind dessen Lösungsverhältnisse und Farbe so verschieden von denen der oben besprochenen Salze, daß man fast an eine von den Pyrrol-Salzen prinzipiell verschiedene Struktur, z. B. nach Formel VII, denken möchte. Im übrigen ist die Neigung des Picolinsäure-amids zur Bildung von Innerkomplexsalzen relativ klein, so daß bei unseren Versuchen mit anderen Metallen bisher nur Einlagerungs-Verbindungen entstanden.



Innerkomplexsalze des Pyrrol- α -carbonsäure-amids herzustellen, gelang nicht. Wir vermuten daher, daß das Stickstoff-Atom des Pyrrol-Kerns im allgemeinen nur dann eine Nebenvalenz zu äußern vermag, wenn er in die Methylene-Form umgelagert ist.

Beschreibung der Versuche.

N-[α -Pyridyl]-pyrrol.

18 g Pyrrol-Kalium wurden im Einschlußrohr mit einer Lösung von 12 g α -Chlor-pyridin in 20 ccm Benzol durch kräftiges Schütteln ver-

⁴⁾ Ob hierbei Oxydationsvorgänge durch geringe Luftmengen eine Rolle spielen, muß noch näher untersucht werden.

⁵⁾ B. **55**, 3688 [1922], **56**, 2027 [1923], **58**, 1860 [1925], **60**, 367 [1927].

⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 1033 [1923]; C. **1926**, II 1754.

mischt und 24 Stdn. lang auf 160° erwärmt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer benzolischen Lösung und einer gelblich-weißen Masse, die noch mehrmals mit Benzol ausgekocht wurde. Die gesamten benzolischen Lösungen wurden verdunstet und das zurückbleibende Öl bei 16 mm Druck fraktioniert. Es ging erst Chlor-pyridin, dann zwischen 140° und 145° 4.2 g fast reines *N*-[α -Pyridyl]-pyrrol (II) über. Durch Überhitzen der Dämpfe wurde dieses in α -[α' -Pyridyl]-pyrrol (I) verwandelt.

α -[α' -Pyridyl]-pyrrol-Kupfer.

Eine Lösung von 1 g Pyridyl-pyrrol in 10 ccm Alkohol wurde mit einer eiskalten Lösung von 2 g Tetrammin-cupri-sulfat in 25 ccm Wasser versetzt. Die neue Verbindung schied sich in grünen Flocken aus. Um sie von mitgefälltem Tetrammin-cupri-sulfat zu befreien, wurde mit Eiswasser verdünnt und häufig mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen im Vakuum 1 g. Die Substanz wurde aus trockenem Ligroin (Sdp. 100–110°) umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen. Schmp. 149–150°.

0.1818 g Sbst.: 0.4107 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.4538 g Sbst.: 0.1013 g Cu₂S.
C₁₈H₁₄N₄Cu. Ber. C 61.78, H 4.03, Cu 18.18. Gef. C 61.61, H 4.24, Cu 17.83.

Das gleiche Produkt entsteht in schönen Krystallen, wenn man 1 g Pyridyl-pyrrol, in 10 ccm Alkohol gelöst, mit einer heiß gesättigten Lösung von 1 g Kupferacetat versetzt, sofort stark abkühlt und stehen läßt.

Nach einer weiteren Darstellungs-Methode wurde 1 g Pyridyl-pyrrol mit 7 g Naturkupfer im zugeschmolzenen Präparatenglas unter wiederholtem Schütteln auf 145° einige Stunden erhitzt. Beim Öffnen des Glases unter Ligroin wurde festgestellt, daß keinerlei Wasserstoff-Entwicklung stattgefunden hatte. Es wurde mehrmals mit Ligroin ausgekocht und die Lösung zur Krystallisation auf ein kleines Volumen eingengt. Ausbeute 0.7 g. Bei einem ähnlichen Versuch wurde im Kohlensäure-Strom gearbeitet. Auch hier mischte sich der Kohlensäure kein Wasserstoff bei.

Das Pyridyl-pyrrol-Kupfer krystallisiert in oft mehrere Millimeter langen, dünnen, vierseitigen Prismen von stahlblauem Oberflächenglanz. Strich und Lösungsfarbe sind grün. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, auch in heißem Alkohol. Schwer löslich in Äther und Petroläther.

Pyridyl-pyrrol-Zink.

1 g Pyridyl-pyrrol wurde in einem Reagensglas in 2 g geschmolzenem Naphthalin gelöst. Nach Zugabe von 1 g Zinkpulver wurde zum schwachen Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich zunächst grüngelb, später gelb. Nach Entfernen der Flamme konnte man gut die Wasserstoff-Entwicklung beobachten. Nach 5 Min. wurde noch 1 g Zinkpulver zugegeben, da das zuerst zugegebene fest zusammengebacken war. Es wurde erhitzt, bis die Lösung schwach bräunliche Farbe angenommen hatte. Nun wurde öfters mit über Natrium getrocknetem Benzol ausgekocht, filtriert und die gelbe Lösung unter Feuchtigkeits-Abschluß auf ca. 8 ccm eingedampft. Beim Versetzen mit der 3-fachen Menge Petroläther (Sdp. 20–30°) erfolgt beim Stehen über Nacht recht vollständige Krystallisation. Ausbeute 0.5 g. Die Krystallisation wurde nochmals wiederholt. Waschen mit Petroläther.

0.1695 g Sbst.: 0.3844 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.0980 g Sbst.: 0.0492 g Zn(NH₄)PO₄.
C₁₈H₁₄N₄Zn. Ber. C 61.45, H 4.02, Zn 18.60. Gef. C 61.85, H 4.30, Zn 18.39.

Ein ganz ähnlicher Versuch mit 1 g Zink wurde im Kohlensäure-Strom ausgeführt. Nach deren Absorption im Kali-Eudiometer hinterblieben 15 ccm Wasserstoff. Auf Zusatz eines weiteren Gramms Zink entwickelte sich noch mehr Wasserstoff.

Noch bequemer erhält man die Zink-Verbindung durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen eines Gemenges von 1 g Pyridyl-pyrrol, 1 g Zinkoxyd und 2 g Naphthalin. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 0.8 g.

Das Pyridyl-pyrrol-Zink krystallisiert in kurzen, verwachsenen Prismen von gelber, etwas grünstichiger Farbe. Es schmilzt unt. Zers. unscharf über 260° . Die Substanz ist mäßig löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Einmal abgeschieden, geht es nur langsam wieder in Lösung. Die Fluoreszenz ist am stärksten in einem Gemisch von Ligroin und Petroläther. Die Verbindung ist recht empfindlich gegen Wasser. Ein Tropfen, zu 4 ccm einer absolut-alkohol. Lösung gegeben, bringt die gelbe Farbe und die Fluoreszenz unter Erzeugung eines Niederschlags von Zinkhydroxyd zum Verschwinden.

Pyridyl-pyrrol-Eisen(III).

Die Substanz wurde analog wie die Zink-Verbindung unter Verwendung von Eisenpulver D. A. B. 5 hergestellt. Die Lösung färbt sich beim Sieden alsbald tiefrot und zeigt anfangs deutliche blaue Fluoreszenz. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit trockenem Benzol am Rückflußkühler öfters ausgekocht. Die weitere Aufarbeitung ließ sich hier nicht wie beim Zinksalz gestalten, da die Gegenwart von Naphthalin die Löslichkeit des Eisensalzes im Benzol-Petroläther-Gemisch stark erhöht. Nach dem Verdampfen der benzolischen Lösung wurde daher das Naphthalin bei Wasserbad-Temperatur unter einem Druck von 50–60 mm im Wasserstoff-Strom möglichst absublimiert. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst, die Lösung auf 8 ccm eingengt und mit der 5-fachen Menge niedrig siedenden Petroläthers versetzt, worauf das Eisensalz innerhalb weniger Stunden auskrystallisiert. Läßt man zu lange stehen, so scheidet sich auch etwas Pyridyl-pyrrol ab. Die Umkrystallisation wurde nochmals wiederholt. Ausbeute 0.35 g.

Bei einem weiteren Versuch wurden während der Einwirkung von 1 g Eisen auf das Pyridyl-pyrrol 12.5 ccm Wasserstoff aufgefangen.

5.865 mg Subst.: 14.375 mg CO_2 , 2.320 mg H_2O , 0.939 mg Fe_2O_3 .

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Fe}$. Ber. C 66.81, H 4.36, Fe 11.51. Gef. C 66.82, H 4.43, Fe 11.20.

Man gelangt zur gleichen Substanz, wenn man 1 g Pyridyl-pyrrol, gelöst in 1.5 ccm heißem absol. Alkohol, mit 1 ccm einer gesättigten alkoholischen Lösung von sublimiertem Ferrichlorid versetzt und sofort stark abkühlt. Die Ausfällung wurde mit Benzol ausgekocht, wobei ein amorpher Rückstand hinterblieb, der Eisen in komplexer Bindung enthielt. Er wurde nicht näher untersucht. Die benzolische Lösung enthielt 0.6 g Pyridyl-pyrrol-Eisen.

Das Pyridyl-pyrrol-Eisen krystallisiert in kleinen, rhombenförmigen, schwarzen Tafeln. Es ist in Benzol und Toluol mäßig, in Ligroin schwer, in Petroläther sehr schwer löslich. Nicht zu verdünnte Lösungen sind tiefrot. Im Gegensatz zum Rohprodukt fluorescieren die Lösungen der reinen Substanz nicht. Die 0.01-proz. benzolische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen, der, im Gelb beginnend, das ganze kurzwellige sichtbare Spektrum auslöscht und nur im Blaugrün eine Lücke läßt.

Pyridyl-pyrrol-Kobalt(III).

(Mit Fritz Gollwitzer.)

Eine Mischung von 1 g Pyridyl-pyrrol, 2–3 g Naphthalin und $\frac{1}{2}$ g Kobaltioxyd wurde $\frac{1}{2}$ Stde. zum gelinden Sieden erhitzt, dann wurde

noch $\frac{1}{2}$ g des Oxyds zugesetzt. Nach 1 Stde. wurde das Reaktionsprodukt mit 20–30 ccm Benzol ausgekocht und die filtrierte Lösung mit der 3-fachen Menge Petroläther (Sdp. 40–50°) gefällt. Der Niederschlag wurde mit heißem Ligroin gewaschen und aus heißem Benzol unter stufenweisem Einengen umkrystallisiert. Ausbeute 0.6 g.

Rhombenförmige, rotbraune Krystalle, löslich in Chloroform, Äther und Alkohol, kaum löslich in Ligroin und Petroläther.

0.1580 g Sbst.: 0.3836 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

C₂₇H₂₁N₆Co. Ber. C 66.40, H 4.34. Gef. C 66.22, H 4.33.

Picolinsäure-amid-Kupfer.

Eine Lösung von 1 g Picolinsäure-amid in 10 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 2 g Tetrammin-cupri-sulfat in 10 ccm Wasser vermischt und abgekühlt. Nach wenigen Minuten begann die neue Verbindung, in rötlich-violetten, sehr lang gestreckten, verfilzten Prismen sich auszuscheiden. Waschen mit ammoniakalischem Wasser, Umkrystallisation aus heißem Wasser.

0.2245 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.3934 g Sbst.: 0.1010 g Cu₂S.
C₁₂H₁₀N₄O₂Cu. Ber. C 47.10, H 3.30, Cu 20.79. Gef. C 46.92, H 3.53, Cu 20.51.

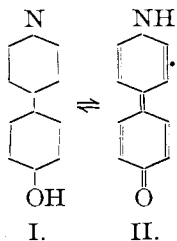
Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem; wenig löslich in Alkohol. Beständig gegen alkoholisches Kali, unbeständig gegen Säuren.

392. Bruno Emmert, Ernst Diefenbach und Reinhard Eck: Über *p*-Oxy- und *p*-Amino-phenyl-lutidine.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. September 1927.)

Bei den bisher noch unbekanntenen *p*-Oxy- und *p*-Amino-phenyl-pyridinen liegt die Möglichkeit einer Tautomerie¹⁾ vor, welche durch das folgende Schema ausgedrückt wird:



Bei unseren Versuchen mit diesen Substanzen ergab sich zwar noch kein bestimmter Anhaltspunkt für die Existenz der zweiten Form, dafür konnten wir aber bei den *p*-Amino-phenyl-pyridinen eine merkwürdige Halochromie-Erscheinung beobachten, über die wir hier kurz berichten wollen.

Zunächst beschäftigten wir uns mit den 4-[*p*-Amino-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (III). Zu seiner Gewinnung wurde 4-Phenyl-lutidin-dicarbonsäure-ester nitriert, wobei zwei Nitroprodukte erhalten wurden, deren höher schmelzendes durch Reduktion das gesuchte Amin ergab. Zur Identifizierung wurde es durch Diazotieren und Verkochen in den 4-[Oxy-phenyl]-lutidin-dicarbonsäure-ester (V) übergeführt. Da wir die letztere Substanz auch aus *p*-Oxy-benzaldehyd, Acetessig-ester und Ammoniak nach der Hantzschschen Synthese aufbauen

¹⁾ Ähnlich wie sie bei den Pyridonen und Amino-pyridinen beobachtet wurde; vergl. Haitinger und Lieben, Monatsh. Chem. **6**, 299 [1885]; v. Pechmann und Baltzer, B. **24**, 3144 [1891]; Tschitschibabin und Mitarbeiter, B. **54**, 814 [1921], **58**, 1708 [1925].