

Di-[benzal-dipiperidyl] löst sich leicht in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Äther. Durch Kochen mit Wasser, in dem die Substanz kaum löslich ist, tritt nur geringfügige Zersetzung ein. Versetzt man aber mit verd. Salzsäure, so tritt alsbald völlige hydrolytische Spaltung in die Komponenten ein. Der Abdampfrückstand enthält Dipiperidyl-Chlorhydrat. Der Benzaldehyd konnte durch den Geruch nachgewiesen werden.

### Dipiperidyl und Formaldehyd.

5 g Dipiperidyl wurden in 100 ccm Wasser gelöst und tropfenweise mit 35-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt. Es schied sich sofort ein farbloser, gelatinöser Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und dann mit Alkohol und Äther ausgekocht wurde. Schmp. unscharf 285° nach vorhergehender Braunfärbung.

Verbrennung in feuchtem Sauerstoff: 0.1367 g Sbst.: 0.3674 g CO<sub>2</sub>. — 0.2280 g Sbst.: 30.6 ccm N (24°, 747 mm).

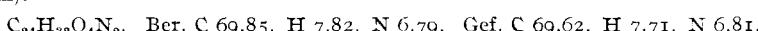


Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ebenso in schmelzendem Campher unlöslich. Beim Verdampfen mit Salzsäure, welche Lösung bewirkt, trat Hydrolyse ein. Es hinterblieb Dipiperidyl-Chlorhydrat.

### Di-[*p*-oxy-benzaldehyd]-dipiperidyl.

Die Lösungen von 10 g Dipiperidyl in 50 ccm absol. Alkohol und von 6 g *p*-Oxy-benzaldehyd in 20 ccm Alkohol wurden vermischt und am Rückflußkühler erwärmt. Nach 1 Stde. wurden ca.  $\frac{3}{4}$  des Lösungsmittels verdunstet. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab zum Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt und zunächst aus Alkohol, dann aus Alkohol-Äther-Gemisch umkristallisiert. Zu Rosetten vereinigte Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Schmp. 153°.

0.1460 g Sbst.: 0.3726 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O. — 0.1624 g Sbst.: 9.7 ccm N (18°, 739 mm).



## 273. B. Emmert, K. Diehl und F. Gollwitzer: Über innere Komplexsalze einiger Pyrrol-Derivate.

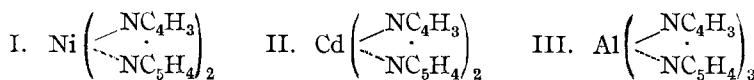
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Vor einiger Zeit haben Emmert und Brand<sup>1)</sup> Innerkomplexsalze des  $\alpha$ -[ $\alpha'$ -Pyridyl]-pyrrols, nämlich Kupfer-, Zink-, Ferri- und Kobalti-

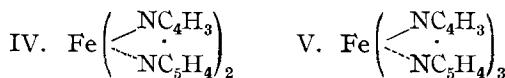
<sup>1)</sup> B. 60, 2211 [1927]. — In einer hiermit gleichzeitig erschienenen Arbeit über *p*-Oxy- und *p*-Amino-phenyl-lutidine, B. 60, 2216 [1927], machte ich irrtümlich die Bemerkung, daß *p*-Oxy- und *p*-Amino-phenyl-pyridine noch nicht bekannt seien. Die HHrn. Tschitschibabin und F. Pyman haben mich inzwischen in dankenswerter Weise darauf aufmerksam gemacht, daß solche Pyridin-Verbindungen schon von ihnen dargestellt wurden; vergl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 53, 217 [1921], C. 1923, III 1021, 1024; Journ. chem. Soc. London 128, 2912 [1926]. — Die von mir behandelten Lutidin-Derivate waren noch unbekannt.  
Emmert.

Salz, beschrieben. Wir können nun noch Nickel-, Cadmium- und Aluminium-Salz (I, II, III) hinzufügen. Auch diese Verbindungen erweisen



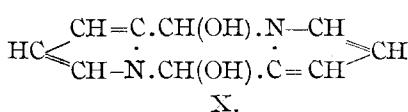
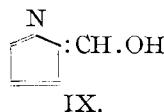
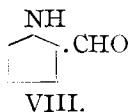
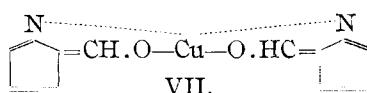
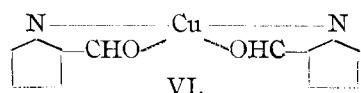
sich durch ihre anomalen Farben, ihre Löslichkeit in organischen Solventien und Unlöslichkeit in Wasser als echte innere Komplexsalze. Die Lösungen der Aluminium-Verbindung zeichnen sich, ähnlich wie die der Zink-Verbindung, durch ihre prachtvolle blaue Fluorescenz aus.

Die Existenz einer Ferro-Verbindung (IV) des Pyridyl-pyrrols konnten wir recht wahrscheinlich machen, doch gelang es bisher nicht, sie zu isolieren, was auf ihre enorme Luft-Empfindlichkeit und das Entstehen von Nebenprodukten ähnlicher Löslichkeit zurückzuführen ist.



Wird Eisenpulver in Kohlensäure- oder Stickstoff-Atmosphäre mit einer Lösung von Pyridyl-pyrrol in Naphthalin gekocht, so tritt nach einiger Zeit eine gelborange Färbung auf, die auch beim Lösen des Reaktionsproduktes, z. B. in Chloroform, bestehen bleibt. Bei Zutritt einer Spur Luft schlägt sie sofort in die rote Farbe der schon früher beschriebenen Ferri-Verbindung (V) um. Letztere lässt sich dann auch aus der Lösung isolieren. Die gelborange Färbung schreiben wir der Ferro-Verbindung zu. Der Versuch beweist zugleich, daß sich Eisen in Pyridyl-pyrrol nur unter Mitwirkung der Luft zur Ferri-Verbindung lösen kann. In einer früheren Arbeit blieb diese Frage noch unentschieden<sup>2)</sup>. Die Unbeständigkeit der Ferro-Verbindung ist umso auffallender als bei den  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-Eisen-Salzen gerade die Ferro-Stufe die bevorzugte ist<sup>3)</sup>.

Die ausgesprochene Neigung des Pyridyl-pyrrols, innere Komplexsalze zu bilden, gab Veranlassung, auch einfachere Pyrrol-Derivate nach dieser Richtung zu untersuchen. Vom  $\alpha$ -Pyrrol-aldehyd erhielten wir durch Einwirkung auf Kupferoxyd ein schön krystallisierendes Kupfersalz, für das zwei Formeln VI und VII aufgestellt werden können, ebenso wie auch für den freien Aldehyd die Aldehyd-Formel VIII und die Enol-Formel IX



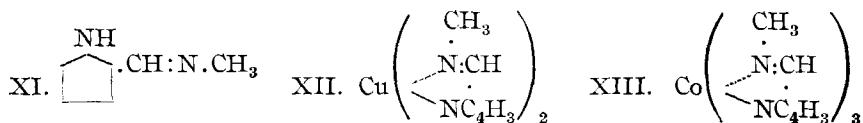
zur Diskussion stehen. Wir bevorzugen für das Kupfersalz die Aldehyd-Formel, und zwar, weil unsere Substanz gegen Wasser empfindlich ist, während andere Enolsalze, wie z. B. Kupfer-acetessigester, Salicylaldehyd-Kupfer, in wäßriger Lösung herstellbar sind. Für den Pyrrol-aldehyd selbst wird

<sup>2)</sup> B. 60, 2213 Anm. 4 [1927].

<sup>3)</sup> Blau, Monatsh. Chem. 19, 647 [1898].

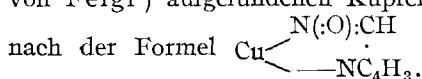
von Jacobson<sup>4)</sup> neben den obigen Formeln noch eine dimolekulare (X) zur Erwägung gestellt, welche seine vom Benzaldehyd, Furfurol und Thiophen-aldehyd abweichenden Eigenschaften — relativ hohen Schmelzpunkt, Geruchlosigkeit, Luft-Beständigkeit usw. — gut erklären würde. Durch Molekulargewichts-Bestimmungen konnten wir feststellen, daß in Lösung eine dimolekulare Form mit einer monomolekularen in einem Gleichgewicht steht, welches vom Lösungsmittel stark abhängig ist und sich mit steigender Konzentration zugunsten der dimolekularen Form verschiebt. Wir ziehen daher für den festen Zustand die Formel von Jacobson in Betracht und vermuten, daß in Lösung eine derartige Substanz mit der Aldehyd-Form im Gleichgewicht steht. Der Anwesenheit der Enol-Form wenigstens in wässriger Lösung scheint uns zu widersprechen, daß Ferrichlorid keine charakteristische Farbreaktion hervorruft<sup>5)</sup>.

Eine dem Pyridyl-pyrrol ähnliche Anordnung und Art der Stickstoffatome besitzt das Methylimid (XI) des Pyrrol- $\alpha$ -aldehyds. Dementsprechend erhielten wir daraus durch Einwirkung von Metallocyden in Xylol oder Anisol typische Innerkomplexsalze, so ein Kupfersalz (XII) und ein Kobaltsalz (XIII), von letzterem auch eine Additionsverbindung



mit 1 Mol. Anisol. Auch diese Salze sind nur in organischen Mitteln löslich. Vom Kobaltsalz müßte eine *cis*- und eine *trans*-Form<sup>6)</sup> existieren. Wir können nicht sagen, welcher Form unsere Verbindung entspricht.

$\alpha$ -Pyrrol-aldoxim gab auf Zusatz von ammoniakalischen Kupfer-, Cadmium-, Kobalt- oder Nickelsalz-Lösungen amorphe Niederschläge, die sich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht reinigen ließen. Die Analyse der allein untersuchten, grünbraunen Kupferverbindung gab daher nur schwankende Werte, doch konnte festgestellt werden, daß auf 1 Mol. Pyrrol-aldoxim ein Kupferatom trifft. Wir vermuten daher und nach den Eigenschaften (löslich in Säuren, unlöslich in Ammoniak), daß eine Verbindung vorliegt, die den von Feigl<sup>7)</sup> aufgefundenen Kupfersalzen der Acyloin-oxime ähnelt, etwa



### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -[ $\alpha'$ -Pyridyl]-pyrrol.

**Pyriddy-pyrrol-Nickel:** Zu der schwach siedenden Lösung von 1 g Pyridyl-pyrrol in 2 g Naphthalin wurde langsam 1 g Nickel-oxyd zugegeben. Nach  $1/2$  Stde. wurde das erkaltete braune Reaktions-

<sup>4)</sup> Meyer und Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. II, 3, 183 [1920].

<sup>5)</sup> Im Gegensatz dazu nehmen Rastelli und Mingozzi, Gazz. chim. Ital. 55, 549 [1925]; C. 1926, I 660, die Enol-Form auf Grund spektrochemischer Messungen als die wahrscheinlichste an.

<sup>6)</sup> Ähnliches gilt von den entsprechenden Salzen des Pyridyl-pyrrols. — Über Modellbilder derartiger *cis*- und *trans*-Verbindungen (allerdings auf andere Verbindungen bezüglich) vergl. Ley und Winkler, B. 42, 3898 [1909].

<sup>7)</sup> B. 56, 2083 [1923], 58, 2294 [1925].

produkt mit möglichst wenig Chloroform ausgekocht und die filtrierte Lösung mit Petroläther gefällt. Der amorphe Niederschlag wurde nochmals in gleicher Weise umgefällt und dann in einem Gemisch von 4 Tln. Benzol und 5 Tln. Ligroin heiß gelöst. Beim Einengen im Exsiccator unter vermindertem Druck scheidet sich das Nickelsalz in rotbraunen Nadeln ab. Schmp. 165°.

0.1497 g Sbst.: 0.3454 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O. — 2.392 mg Sbst.: 0.343 ccm N (25°, 751 mm).



Mit roter Farbe leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Ligroin und Petroläther. Beständig gegen absol.-alkoholische Natronlauge, unbeständig gegen Säuren.

**Pyridyl-pyrrol-Aluminium:** 1 g Pyridyl-pyrrol, 2 g Naphthalin wurden mit  $\frac{1}{2}$  g staubförmigem Aluminium (sog. Aluminiumbronze<sup>8)</sup>) 10 Min. zum lebhaften Sieden erhitzt. Nun wurde mit getrocknetem Benzol ausgekocht, durch ein gehärtetes Filter gegossen und mit der 3-fachen Menge Petroläther sehr langsam unter dauerndem Schütteln versetzt. Der entstehende Niederschlag wurde nach längerem Stehen krystallinisch. Die Mutterlauge zeigt starke blaue Fluorescenz. Nach Wiederholung der Umfällung wurde in Benzol gelöst und mit der doppelten Menge Ligroin versetzt. Beim langsamen Verdunsten an der Luft schieden sich schöne, an den Wänden haftende Krystalle ab, die mit Ligroin gespült und über Chlорcalcium im Vakuum getrocknet wurden.

4.981 mg Sbst.: 12.965 mg CO<sub>2</sub>, 2.310 mg H<sub>2</sub>O, 0.552 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



In der Durchsicht orangegelbe Blättchen (Strich gelb) von prachtvollem blauem Oberflächenglanz. Schmp. ca. 310°. Ziemlich löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, recht schwer in Ligroin. Die Lösungen (besonders in Ligroin) zeigen starke Fluorescenz nach blau.

**Pyridyl-pyrrol-Cadmium:**  $\frac{1}{2}$  g Cadmiumoxyd, welches mindestens  $\frac{1}{2}$  Stde. lang im Achatmörser zu feinstem Staub zerrieben war, wurde wie oben das Aluminium behandelt. Beim Erkalten scheidet sich aus dem noch flüssigen Naphthalin die Cadmium-Verbindung in gelbgrünen, langgestreckten Prismen aus. Nach wiederholtem Auskochen mit Benzol bleibt sie mit etwas Cadmiumoxyd vermischt zurück. Um letzteres unzusetzen, wurde der Rückstand fein zerrieben, nochmals mit  $\frac{1}{2}$  g Pyridyl-pyrrol und Naphthalin zum Sieden erhitzt und wieder mit Benzol ausgekocht. Die zurückbleibenden Krystalle wurden mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Substanz ist in siedendem Naphthalin löslich, in andern Lösungsmitteln unlöslich. Sie enthielt noch Spuren von Cadmiumoxyd beigemischt.

0.1215 g Sbst.: 0.2380 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1408 g Sbst.: 17.1 ccm N (19°, 755 mm).

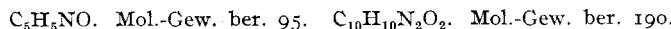


<sup>8)</sup> Bei Verwendung von größerem Aluminium tritt, da zu langes Erhitzen nötig ist, weitgehende Verharzung ein.

$\alpha$ -Pyrrol-aldehyd.

Der Aldehyd wurde nach Bamberger und Djierdjian<sup>9)</sup> aus Pyrrol und Chloroform hergestellt. Schmp. 45.5°.

Molgew.-Bestimm.: 0.0877, 0.1657, 0.2499, 0.3437 g Sbst. in 18.0 g Benzol:  $\Delta = 0.192$ , 0.360, 0.521, 0.689°. — 0.0941, 0.1777, 0.2622, 0.3322 g Sbst. in 18.4 g Naphthalin:  $\Delta = 0.296$ , 0.546, 0.791, 0.991°. — 0.2139, 0.4489, 0.6749, 0.9429 g Sbst. in 63.0 g Chloroform:  $\Delta = 0.121$ , 0.241, 0.351, 0.471°.



Mol.-Gew. Gef.: in Benzol 130, 131, 136, 141; in Naphthalin 119, 122, 124, 126; in Chloroform 109, 115, 118, 123.

$\alpha$ -Pyrrol-aldehyd-Kupfer: Erhitzt man eine Lösung von  $\alpha$ -Pyrrol-aldehyd in Xylol mehrere Stunden mit einem Überschuss von gefälltem Kupferoxyd zum schwach Sieden, so erhält man eine braungrüne Lösung, aus der sich beim langsamen Eindunsten unter verminderter Druck dunkelgrüne bis schwarze, lange Prismen abscheiden.

2.955 mg Sbst.: 5.220 mg CO<sub>2</sub>, 0.800 mg H<sub>2</sub>O. — 5.240 mg Sbst.: 0.494 ccm N (18°, 761 mm).

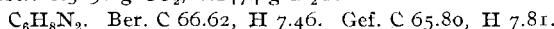


Die Verbindung ist in absolutem Alkohol, Xylol und Anisol löslich. Die alkoholische Lösung wird nach Wasser-Zusatz durch Erwärmen zersetzt. Aus der Pyridin-Lösung scheiden sich beim Verdunsten hellblaue Krystalle ab, die wahrscheinlich Pyridin enthalten. Sie wurden nicht weiter untersucht.

 $\alpha$ -Pyrrol-aldmethylimid, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N.CH:N.CH<sub>3</sub>.

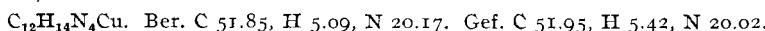
Zu  $\alpha$ -Pyrrol-aldehyd wird unter schwachem Erwärmen 33-proz. wässrige Methylamin-Lösung gegeben, bis eine klare, meist durch geringe Zersetzung etwas gelb gefärbte Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen scheidet sich das Imid als weiße, krystallinische Masse ab, die sich beim Liegen an der Luft rasch gelb, dann braun färbt. Es löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, doch konnte wegen der großen Empfindlichkeit der Substanz keine vorteilhafte Krystallisierungs-Methode gefunden werden. Schmp. der frisch dargestellten, auf Ton getrockneten Substanz 57°.

0.2113 g Sbst.: 0.5098 g CO<sub>2</sub>, 0.1474 g H<sub>2</sub>O.



$\alpha$ -Pyrrol-aldmethylimid-Kupfer: Die Darstellung gleicht der des Pyrrol-aldehyd-Kupfers. Das Pyrrol-aldmethylimid muß kurz vor jedem Versuch frisch hergestellt werden. Die Verbindung läßt sich aus Xylol oder Benzol, dem man zweckmäßig etwas Ligroin zugibt, umkrystallisieren. Schwarzglänzende, fast rechteckige Krystalle von dunkelbraunem Strich, die manchmal die Größe von mehreren Millimetern erreichen. Schmp. 163—165°. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Anisol und Chloroform mit brauner Farbe. Beständig gegen absolut-methylalkohol. Kali, unbeständig gegen Salzsäure.

0.1744 g Sbst.: 0.3322 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 0.1691 g Sbst.: 29.3 ccm N (16.5°, 744.5 mm).



<sup>9)</sup> B. 38, 536 [1900].

Pyrrol-aldmethylimid-Kobalt (III): Überschüssiges Kobaltioxyd wird mit der Lösung des Imids in Anisol bis zum schwachen Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Beim Verdunsten des Anisols im heizbaren Exsiccator unter verminderterem Druck schieden sich nach einigen Tagen rotbraune Krystalle ab, die insofern nicht ganz einheitlich waren, als sie durch verschiedenen Gehalt an Anisol teils dunklere, teils hellere Farbe zeigten. Durch Umkristallisieren aus Benzol oder Xylol erhält man einheitliche, orangefarbene Prismen, die kein Anisol mehr enthalten. Schmp. 250–252°. Beständig gegen alkohol. Kalilauge, wird langsam von Salzsäure zersetzt.

0.1740 g Sbst.: 0.3637 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>6</sub>Co. Ber. C 56.81, H 5.57. Gef. C 57.00, H 5.55.

Eine Additionsverbindung: α-Pyrrol-aldmethylimid-Kobalt (III) + 1 Anisol wurde durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Anisol unter vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels in dunkelbraunen, leicht verwitternden Prismen erhalten.

2.890 mg Sbst.: 6.495 mg CO<sub>2</sub>, 1.460 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>N<sub>6</sub>OCO. Ber. C 61.44, H 5.99. Gef. C 61.31, H 5.65.

## 274. B. Emmert und K. Diehl: Über innere Komplexsalze des Methyl-α-pyridyl-ketoxims.

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

(Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Innere Komplexsalze eines Pyridyl-ketoxims, nämlich des Phenyl-α-pyridyl-ketoxims wurden zuerst von Tschugaeff<sup>1)</sup> hergestellt. Isoliert wurden nur das Palladium- und Platinsalz; die Bildung von Verbindungen des Nickels, Kobalts(II) und Eisens(II) wurde durch das Auftreten besonderer Farben bei Einwirkung des Oxims auf die entsprechenden Metallsalze wahrscheinlich gemacht.

Die im folgenden beschriebenen inneren Komplexsalze des Methyl-α-pyridyl-ketoxims sind dadurch interessant, daß die meisten von ihnen neben ihren eigentlichen Komponenten noch weitere Moleküle (Lösungsmittel usw.) enthalten<sup>2)</sup>, deren Zuordnung oft schwierig und nicht bei allen Verbindungen gleich zu deuten ist. Wir führen die Verbindungen zunächst auf:

- Methyl-pyridyl-ketoxim-Kobalt (III),
- Methyl-pyridyl-ketoxim-Kupfer + 2 H<sub>2</sub>O,
- 2 Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 1 Anisol,
- Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 4 Pyridin,
- Methyl-pyridyl-ketoxim-Nickel + 2 Pyridin + 4 H<sub>2</sub>O,
- Methyl-pyridyl-ketoxim-Zink + H<sub>2</sub>O,
- 2 Methyl-pyridyl-ketoxim-Zink + ZnO,
- Methyl-pyridyl-ketoxim-Cadmium + 2 Methyl-pyridyl-ketoxim.

<sup>1)</sup> B. 39, 3382 [1906].

<sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung anderer derartiger Verbindungen vergl. R. Weinland: Einführ. in d. Chemie d. Komplex-Verbindungen, S. 376 [1924].