

Die bei der Hydrolyse von Eisen(III)-salzen intensiver werdende  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung ist mit der Bildung von basischen Salzen zu erklären, deren Moleküle mit OH-Gruppen behaftet sind.

Außer den aktiven Stellen „erster Güte“, die mit den aktiven Wasserstoffen als identisch anzusehen sind und eine starke Zersetzung des Wasserstoffperoxyds hervorrufen, existieren offenbar noch Zentren „zweiter Güte“, die wahrscheinlich mit den kolloidchemischen Eigenschaften der untersuchten Eisen(III)-hydroxyde im Zusammenhang stehen.

### 362. F. Micheel und W. Kimpel: Über einige Derivate eines bicyclischen, aus zwei Pyrrolringen kondensierten Ringsystems (Pyrrolizin).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]

(Eingegangen am 21. Juli 1936.)

Eine kürzlich von G. Menschikoff<sup>1)</sup> veröffentlichte Mitteilung über ein neues heterocyclisches, aus 2 kondensierten Pyrrolidinringen aufgebautes Ringsystem I gibt Veranlassung, über die Synthese eines entsprechenden, aus 2 nicht hydrierten Pyrrolringen (II) aufgebautes System zu berichten, das die größtmögliche Anzahl von Doppelbindungen<sup>2)</sup> enthält. Derivate dieses, von uns<sup>3)</sup> als „Pyrrolizin“ bezeichneten Ringsystems, wurden als Ausgangsstoff für weitere Synthesen dargestellt und werden im folgenden kurz beschrieben. Ausgangsmaterial war die Dicarbonsäure III (4-Methyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol-2-vinyl- $\omega, \omega$ -dicarbonsäure), die nach H. Fischer und Neber<sup>4)</sup> aus 2-Formyl-4-methyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol durch Kondensation mit Malonsäure erhalten wurde. Die Säure III läßt sich ohne Schwierigkeiten 2-basisch titrieren. Wird diese Säure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so spaltet sie ein Mol.  $\text{CO}_2$  ab, und man erhält nach der Aufarbeitung (Gegenwart von Wasser) einen Stoff, für den die Struktur IV als weitgehend gesichert anzusehen ist. Substanz IV schmilzt bei 234—235°, reagiert neutral, enthält 2 aktive H-Atome und ist in allen untersuchten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin sehr schwer oder gar nicht löslich. Neben IV wäre der Bruttozusammensetzung wegen Formel V in Betracht zu ziehen. Gegen diese Formulierung spricht der neutrale Charakter des Stoffes (unlöslich in Kaliumcarbonat-Lösung). Die Annahme einer betainartigen Struktur, die diesen erklären könnte, ist jedoch angesichts der außerordentlich geringen Basizität des Pyrrolringes sehr unwahrscheinlich. Man müßte bei einer betainartigen Struktur auch erwarten, daß die Säure III sich ebenfalls betainartig, also als einbasische Säure erwiese, was nicht der Fall ist. Bemerkenswert an dem 5-Methyl-6-äthyl-4-carbäthoxy-pyrrolizinon-

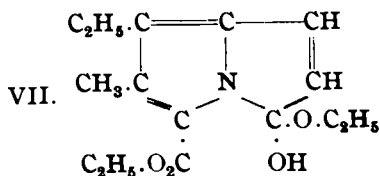
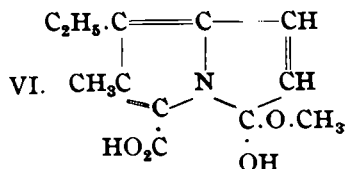
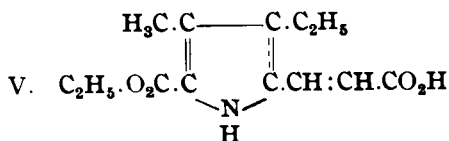
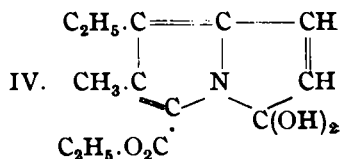
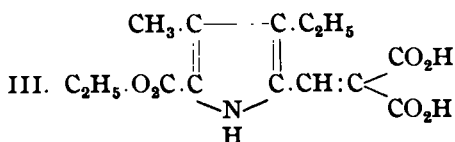
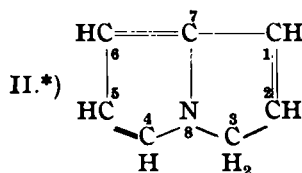
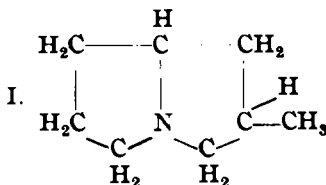
<sup>1)</sup> B. 69, 1802 [1936]. Zusatz bei der Korrektur (Münster, Organ. Abteil. d. Chem. Inst.): Eine weitere Synthese eines Pyrrolizidin-Derivates wird noch von Clemo u. Metcalfe im Mai-Heft des Journ. Chem. Soc. London, S. 606, berichtet. Dieses Heft ist mir erst nach Absendung des Manuskripts in der hiesigen Universitätsbibliothek zugänglich gewesen; vergl. auch Clemo u. Ramage, Journ. chem. Soc. London 1931, 53.

<sup>2)</sup> Bei dreiwertigem Stickstoffatom.

<sup>3)</sup> Einzelheiten s. Dissertat. W. Kimpel, Göttingen 1936.

<sup>4)</sup> A. 496, 23 [1932].

3-hydrat (IV) ist seine Reaktionsträgheit und die Festigkeit, mit der die beiden OH-Gruppen am C<sub>3</sub> haften. Längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, auch in Xylol, verändert die Substanz nicht. Keton-Reagenzien (Phenylhydrazin, Hydroxylamin) ergaben keine Derivate, ebensowenig wurde mit Essigsäure-anhydrid ein Diacetat erhalten. Dieser letztere Befund könnte zu Bedenken gegen die angegebene Formulierung Anlaß geben. Das Verhalten von IV gegenüber methylalkoholischer Lauge zeigt jedoch überzeugend, daß die angenommene Struktur als Pyrrolizin-Derivat richtig ist. Bei der Behandlung mit methylalkohol. Lauge und Aufarbeitung wird ein Stoff vom Schmelzpunkt 242° und der Bruttoformel C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N erhalten. Seine Untersuchung ergab erwartungsgemäß das Vorliegen einer freien, titrierbaren Carboxylgruppe und zweier aktiver H-Atome; daneben wurde überraschenderweise eine Methoxyl-Gruppe gefunden. Der Eintritt einer Methoxyl-Gruppe bei alkalischer Reaktion, wie auch die anderen Reaktionen des Stoffes sind nur noch mit der Formel VI einer 5-Methyl-6-äthyl-3-oxy-3-methoxy-pyrrolizin-4-carbonsäure vereinbar. Eine Esterbildung aus einer Betain-Form (V) ist in alkalischer Lösung undenkbar. Die eingetretene Methylgruppe kann der Leichtigkeit ihrer Abspaltung bei der Zeisel-Bestimmung zufolge auch keine Methylimid-Gruppe sein. In Übereinstimmung mit Formel VI konnte bei der Darstellung von IV unter Aufarbeitung mit Äthylalkohol die Bildung einer Äthoxy-Verbindung der Formel VII beobachtet werden.



\*) Die Bezifferung in dieser Art. erfolgt auf Wunsch der Redaktion.

Die ersten Derivate des Pyrrolizins dürften Küster, Brude und Koppenhöfer<sup>5)</sup> in Händen gehabt haben. Sie beschreiben neben dem sauren Äthylester der 3.5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-2-vinyl- $\omega$ ,  $\omega$ -dicarbonsäure ein isomeres neutrales Produkt (erhalten durch Kochen der Säure mit Alkohol), das sie als betainartig ansprechen, das aber wahrscheinlich das entsprechende Pyrrolizinon-hydrat vorstellt. Dem unter gleichen Bedingungen dargestellten Methylester geben sie auf Grund seines Mindergehaltes von 1 H<sub>2</sub>O die richtige Anhydrid (Pyrrolizinon)-Formel.

Bei der Untersuchung fanden Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft Verwendung, der auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei, ebenso der I.-G. Farbenindustrie, Werk Höchst, für die Überlassung einer größeren Menge Acetyl-aceton.

### Beschreibung der Versuche.

#### 5-Methyl-6-äthyl-4-carbäthoxy-pyrrolizinon-3-hydrat (IV).

2.96 g 4-Methyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol-2-vinyl- $\omega$ ,  $\omega$ -dicarbonsäure (III) werden in 5 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das abgespaltene Kohlendioxyd kann durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen werden. Die Lösung wird in Eiswasser gegossen, mit reichlich Chloroform ausgeschüttelt, und die Chloroform-Lösung nach dem Trocknen abgedampft. Das krystalline Rohprodukt (Ausbeute nahezu 100%) wird einmal aus der Extraktionshülse mit Benzol umkrystallisiert<sup>6)</sup>, sodann aus Pyridin mit Petroläther: gelbliche Krystalle, Schmp. 234—235° (unt. Zers.); unlöslich oder sehr schwer löslich in Wasser, Äthanol, Methanol, Benzol, Benzin, Chloroform u. a., leicht löslich in Pyridin.

4.581 mg Sbst.: 10.405 mg CO<sub>2</sub>, 2.780 mg H<sub>2</sub>O. — 2.853 mg Sbst.: 0.145 ccm N<sub>2</sub> (26°, 751 mm). — 3.111 mg Sbst.: 2.785 mg AgJ (nach Zeisel). — 5.787, 5.435 mg Sbst.: 1.04, 0.98 ccm CH<sub>4</sub>. — 8.0, 4.4 mg Sbst.<sup>7)</sup> in 270.0, 79.5 mg Campher:  $\Delta = 5.0^\circ$ , 8.6°.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N.

Ber. C 62.12, H 6.82, N 5.58, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 17.93, 2OH 13.54, Mol.-Gew. 251.14.  
Gef. „ 61.95, „ 6.79, „ 5.73, „ 17.17<sup>8)</sup>, „ 13.67, 13.71, „ 237, 257.

#### 5-Methyl-6-äthyl-3-oxy-3-methoxy-pyrrolizin-4-carbonsäure (VI).

5-Methyl-6-äthyl-4-carbäthoxy-pyrrolizinon-3-hydrat (IV) wird mit überschüss.  $n/5$ -methylalkohol. Natronlauge auf dem siedenden Wasserbade verseift. Nach 8—9 Stdn. wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, mit viel Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete Äther-Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen die krystallisierte Säure VI in guter Ausbeute. Umkrystallisiert aus Methanol zeigt sie den Schmp. 242°.

4.877 mg Sbst.: 10.830 mg CO<sub>2</sub>, 2.820 mg H<sub>2</sub>O. — 2.933 mg Sbst.: 0.156 ccm N<sub>2</sub> (25°, 755 mm). — 3.209 mg Sbst.: 3.000 mg AgJ (nach Zeisel). — 4.977 mg Sbst.: 2.04 ccm  $n/100$ -NaOH.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N (237.12). Ber. C 60.73, H 6.38, N 5.91, OCH<sub>3</sub> 13.08, Äquiv.-Gew. 237.

Gef. „ 60.56, „ 6.47, „ 6.05, „ 12.35, „ 244.

<sup>5)</sup> B. 58, 1014 [1925].

<sup>6)</sup> Dieses Rohkrystallat enthält nach den Ergebnissen der Analysen (C, H, N, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) neben dem Hydrat auch nicht hydratisiertes Keton. Es gelang jedoch nicht, dieses zu isolieren.

<sup>7)</sup> Bei allen Alkoxy-Bestimmungen dieser Substanzklasse fallen die Werte (in verschiedenen Mikro-Laboratorien ausgeführt) zu niedrig aus.

<sup>8)</sup> Diese Substanz enthielt etwas Keton.

5-Methyl-6-äthyl-3-oxy-3-äthoxy-pyrrolizin-4-carbonsäure-äthylester (VII).

250 mg der Dicarbonsäure VI wurde wie oben beschrieben, mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid behandelt. Das wie oben aufgearbeitete Reaktionsgut wurde einmal aus Spirit umkrystallisiert: Schmp. 121°. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmp. bei 127.5°.

2.852 mg Sbst.: 6.79 mg CO<sub>2</sub>, 1.97 mg H<sub>2</sub>O. — 4.225 mg Sbst.: 0.189 ccm N<sub>2</sub> (20°, 734 mm). — 4.344 mg Sbst.: 6.610 mg AgJ (nach Zeisel).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N (279.17). Ber. C 64.48, H 7.58, N 5.02, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 32.27.

Gef. „ 64.93, „ 7.73, „ 5.03, „ 29.19.

### 363. W. Borsche und J. Niemann: Ungesättigte Säuren aus Oxymethylen-Verbindungen.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 27. Juli 1936.)

In einem der letzten Hefte des „Chemischen Zentralblatts“ findet sich ein Referat über „ein neues Verfahren für die Synthese von  $\alpha$ -substituierten Glutaconsäuren“ von Nagesh Laxman Phalnikar und Krishna Shrinivas Nargund, in dem die Darstellung solcher Säuren aus Oxymethylen-propionester, Oxymethylen-hydrozimtsäure-ester und Oxymethylen-phenylessigester durch Kondensation mit Malonsäure und Pyridin beschrieben wird<sup>1)</sup>. Wir sehen uns dadurch veranlaßt, über bisher unveröffentlichte Versuche ähnlicher Art zu berichten, die wir bereits vor etwa 5 Jahren im Rahmen einer größeren Untersuchung über die Oxymethylen-Verbindungen durchgeführt haben<sup>2)</sup>. Sie erstreckten sich außer auf die oben genannten Ester auf die Oxymethylen-Derivate von Benzylcyanid, Acetophenon, Propiophenon, Desoxy-benzoin, Cyclohexanon, Campher und auf Formyl-fluoren. Neben Malonsäure haben wir auch Cyanessigsäure dazu herangezogen. Von den Oxymethylen-Verbindungen reagierten unter Bildung ungesättigter Säuren nur die Oxymethylen-säure-ester, Oxymethylen-campher und Formyl-fluoren. Oxymethylen-propiophenon und Oxymethylen-cyclohexanon gewannen wir in der Hauptsache unverändert zurück. Oxymethylen-desoxybenzoin wurde anscheinend größtenteils unter Rückbildung von Desoxybenzoin gespalten, während der wenig glatte Verlauf der Umsetzung von Malonsäure bzw. Cyanessigsäure mit Oxymethylen-benzylcyanid noch der endgültigen Aufklärung harrt.

Nagesh Laxman Phalnikar und Krishna Shrinivas Nargund nehmen nach dem Referat im „Zentralblatt“ an, daß die Oxymethylen-Verbindungen bei der Kondensation mit Malonsäure in der Aldehyd-Form reagieren. Das ist unseres Erachtens nicht nötig, da die Vorstufen der Kondensation, z. B. CH<sub>3</sub>.CH(CO<sub>2</sub>.R).CH(OH).CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, sich auch durch Anlagerung

<sup>1)</sup> C. 1936 I, 4556.

<sup>2)</sup> Hr. H. Hartmann ist seit dem Anfang des W.-H. 1935/36 mit ihrem Ausbau beschäftigt.