



JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 577 · HEFT 2

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Liebigs Annalen der Chemie · Weinheim / Bergstr. 1952 · Band 577 · Heft 2 · Seiten 97–180

Inhalt

Martin Strell und Anton Kalojanoff, Synthetische Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet. Über 2-Desvinyl-purpurin 3	97
Alfred Treibs und Rudolf Schmidt, Synthetische Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet. Synthese des 2-Desäthyl-phyllporphyrins. (Mit 1 Fig. im Text)	105
Alfred Treibs und Karl-Heinz Michl, Über N-Benzoylpyrrole	115
Alfred Treibs und Walter Ott, Über die Umsetzung von Pyrrolen mit Isoocycansäureestern	119
Alfred Treibs und Karl-Heinz Michl, Umsetzung von Pyrrolen mit Diketen	129
Alfred Treibs und Hildegard Scherer, Reduktionen mit Lithium-aluminium-hydrid in der Pyrrol-Reihe. Di-alkylpyrrol-methane und Polymethane. (Mit 1 Fig. im Text)	139
Anton Kalojanoff, Über die Einwirkung von Lithium-aluminium-hydrid auf Pyrrol-Farbstoffe	147
Stefan Goldschmidt, Wolfgang Leicher und Hermann Haas, Die Elektrolyse von fettsauren Salzen und der Zerfall von Acylperoxyden in wasserfreien Fettsäuren. (Mit 4 Fig. im Text)	153

Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Redaktion behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegenlaufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders gebeten, die Korrekturen rasch zu erledigen. Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrages.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. Methyl-naphthyl-keton, nicht „Methylnaphthylketon“.

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern nummeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Bei der Wiedergabe der Analysen ist im allgemeinen von der Anführung der Belegzahlen Abstand zu nehmen.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Redaktion

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Redaktion besorgt Prof. Heinrich Wieland, (13b) Starnberg, Ob., Schießstättstraße 12.

50 Sonderabzüge werden den Verfassern kostenlos geliefert.

Abonnementspreis je Band DM 18.— zuzügl. Versandkosten. — Einzelheft DM 6.50. — Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

Copyright 1952 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Printed in Germany. — Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten. — Fotomechanische Wiedergabe nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages.

Ausgegeben am 30. Juli 1952

Mitteilungen aus dem Organ.-chem. Institut
der Technischen Hochschule München*)

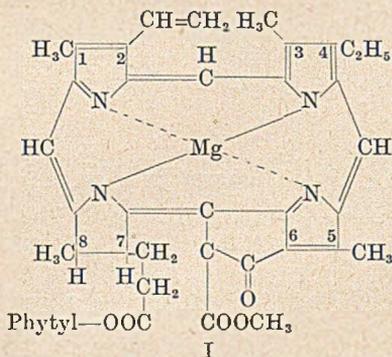
(Eingelaufen am 20. Mai 1952)

Synthetische Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet

Über 2-Desvinyl-purpurin 3

Von *Martin Strell* und *Anton Kalojanoff*

Nach den Arbeiten von Hans Fischer und Mitarbeitern besitzt Chlorophyll a folgende Konstitution:



Befindet sich in 2-Stellung statt der Vinyl- eine Äthyl-Gruppe, so bezeichnet man diese Verbindung als Meso-chlorophyll a.

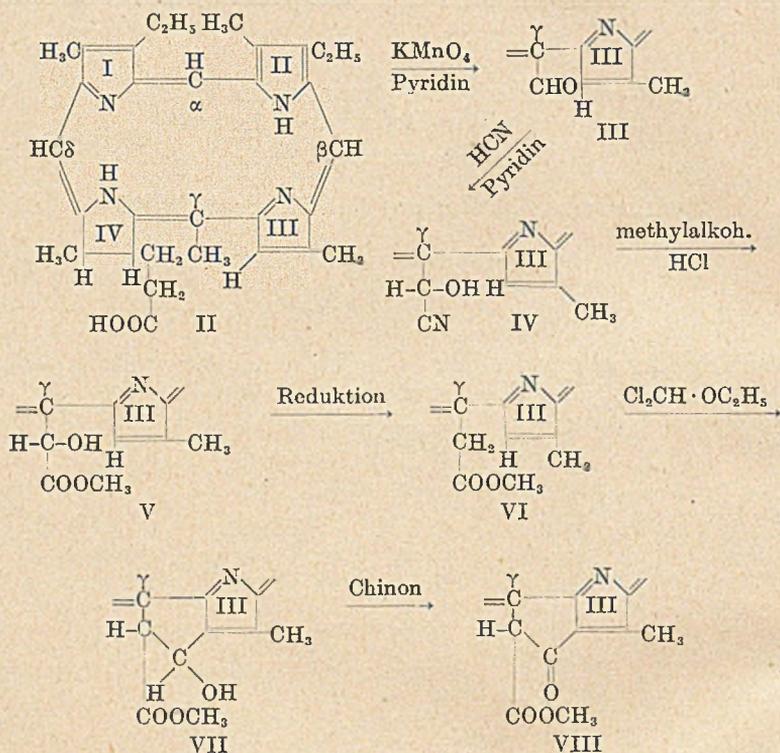
*) Mit der 130. Mitteilung fanden die Arbeiten von H. Fischer und Mitarbeitern zur Kenntnis der Chlorophylle ihren Abschluß (A. 559, 77 (1948)). Eine Reihe von Befunden ehemaliger Mitarbeiter und Schüler ist noch in Dissertationen niedergelegt, deren Veröffentlichung beabsichtigt ist.

Dank großzügiger Unterstützung von seiten der chemischen Industrie und Wirtschaft haben wir es unternommen, die Arbeiten H. Fischer's auf dem Gebiet des Pyrrols und der Pyrrol-Farbstoffe weiterzuführen. Sowohl die Chemie der Pyrrole, wie auch die noch unvollendete Chlorophyll-Synthese bieten noch viel Anreiz zu mannigfaltigster Bearbeitung.

Für die wertvollen Chemikalien und Apparate, sowie finanzielle Unterstützung, die uns in die Lage versetzen, mit mehreren Mitarbeitern die Forschungen aufzunehmen, sagen wir unseren ergebensten Dank.

Alfred Treibs Walter Siedel Martin Strell

Die bisherigen synthetischen Arbeiten wurden von H. Fischer in der Meso-reihe durchgeführt. Ausgehend von Mesophyllochlorin (II), das totalsynthetisch dargestellt worden war, hatte man den weiteren Aufbau in folgendem Sinne durchgeführt¹⁾:



Die Verbindungen VI und VIII wurden nur spektroskopisch charakterisiert.

Die Totalsynthese des Ausgangsmaterials Mesophyllochlorin (II) erfolgte durch Hydrierung von Phylloporphyrin²⁾. Diese letztere Verbindung unterscheidet sich, wie sämtliche Porphyrine, dadurch vom entsprechenden Chlorin, daß es in 7,8-Stellung eine Doppelbindung an Stelle der beiden H-Atome aufweist.

Die Totalsynthese des Phylloporphyrins und Mesophyllochlorins ist so wenig ergiebig, daß die weitere Reaktionsfolge II bis VI

¹⁾ H. Fischer und F. Gerner, A. 553, 67 (1942); A. 559, 77 (1948); H. Fischer und M. Strell, A. 543, 143 (1940); A. 556, 224 (1944).

²⁾ H. Fischer und J. H. Hellberger, A. 471, 285 (1929).

unmöglich mit totalsynthetischem Material zu bewältigen war. Es wurde daher für die weiteren Reaktionen, von der Aldehydstufe II ab, analytisch gewonnenes Ausgangsmaterial benützt. Für die folgenden Reaktionsstufen VI bis VIII wurde wiederum analytisch gewonnenes VI verwendet. Das Carbinol VII ist durch Analyse bestätigt. Die Beweiskraft dieser Befunde ist groß, jedoch wäre, wenn man an die Beweise den strengen Maßstab anlegen will, den H. Fischer seinen sämtlichen Arbeiten zugrunde gelegt hat, eine Bestätigung durch Isolierung und Analyse von VI und VIII nötig. Abgesehen davon fehlt noch die Zerlegung des synthetischen Mesophyllochlorins (II) in die optischen Antipoden.

Das synthetisch erhaltene Mesophyllochlorin (II), das in der Racemform vorliegt, erwies sich identisch mit dem auf analytischem Weg gewonnenen und künstlich racemisierten Material³⁾.

Ausgehend von VIII ist bereits in früheren Arbeiten die Einführung des Phytolrestes und des Magnesiums in das Molekül beschrieben worden⁴⁾.

Was die Synthese des Chlorophylls a selbst anlangt, so stehen einer Übertragung der bisher durchgeführten Reaktionen durch die Anwesenheit der Vinylgruppe in 2-Stellung weitere große Schwierigkeiten im Wege.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Blutfarbstoff-porphyrine dürfte es zweckmäßig sein, die Vinylgruppe in 2-Stellung als letzte Stufe einzuführen und daher zunächst die Synthese von 2-Desvinyl-phäophorbid a (VIII) anzustreben.

2-Desvinyl-chlorine wurden aus Vinylgruppen tragenden Chlorinen von H. Fischer und Mitarbeitern⁵⁾ in großer Anzahl dargestellt. Die Entfernung der Vinylgruppe erfolgt wie in der Häminreihe durch Resoreinschmelze. Die Teilsynthese des racemischen 2-Desvinyl-phylochlorins durch Hydrierung von analytischem 2-Desäthyl-phyloporphyrin war bereits von H. Fischer und F. Baláz erreicht worden⁶⁾. In der folgenden Arbeit⁷⁾ wird die Totalsynthese von 2-Desäthyl-phyloporphyrin beschrieben. Arbeiten über die Racemisierung von analytischem 2-Desvinyl-phylochlorin sind im Gange.

³⁾ H. Fischer und H. Gibian, A. 550, 208 (1942).

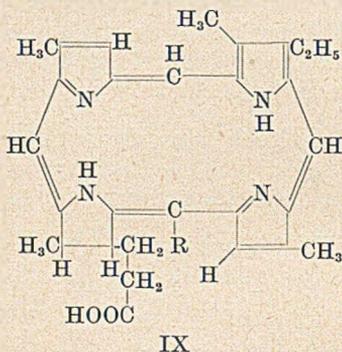
⁴⁾ H. Fischer und S. Goebel, A. 524, 269 (1936); H. Fischer und W. Schmidt, A. 519, 250 (1935).

⁵⁾ H. Fischer und A. Wunderer, A. 533, 230 (1938); H. Fischer und F. Baláz, A. 553, 166 (1942).

⁶⁾ A. 553, 180 (1942).

⁷⁾ A. Treibs und R. Schmidt, A. 577, 105 (1952).

- a) 2-Desvinyl-phylochlorin: $R = CH_3$.
 b) 2-Desvinyl-purpurin 3: $R = CHO$.
 c) 2-Desvinyl-isochlorin c_4 : $R = CH_2-COOH$.
 d) 2-Desäthyl-phyllporphyrin: $R = CH_3$, außerdem Doppelbindung in 7,8-Stellung.
 e) 2-Desäthyl- γ -formyl-pyrroporphyrin: $R = CHO$, außerdem Doppelbindung in 7,8-Stellung.

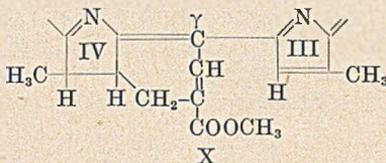


Unsere Arbeit befaßt sich mit der Synthese von 2-Desvinyl-purpurin 3 (IX b) (2-Desvinyl- γ -formyl-pyrrochlorin), einer Schlüsselsubstanz für die Chlorophyll-Synthese. Diese noch unbekannt Verbindung mußte, um eine Identifizierung zu ermöglichen, erst auf analytischem Wege dargestellt werden. Durch Kochen von 2-Desvinyl-isochlorin c_4 (IX c) in Pyridin-Sauerstoff konnte die gewünschte Verbindung erhalten werden. Als Nebenprodukt bei dieser Reaktion entsteht das Porphyrin-Analoge, nämlich 2-Desäthyl- γ -formyl-pyrroporphyrin (IX e). Das Spektrum des auf diese Weise dargestellten 2-Desvinyl-purpurin 3 ist identisch mit dem von Meso-purpurin 3 (III), d. h., daß die Äthylgruppe in 2-Stellung spektroskopisch geringen Einfluß ausübt. In der Porphyrinreihe ist in einigen Fällen eine sehr schwache Bandenverschiebung der 2-Desäthyl-derivate nach dem Kurzwelligen erkennbar.

Die Analyse des neudargestellten 2-Desvinyl-purpurin 3 ergab gut mit der Theorie übereinstimmende Werte. Die Verbindung wurde außerdem charakterisiert durch je ein Eisen-, Kupfer- und Zink-Komplexsalz. Die in γ -Stellung vorhandene Formyl-Gruppe wurde außerdem durch charakteristische Nachweisreaktionen identifiziert. So entstehen bei der Umsetzung mit Nitromethan, bzw. Cyanessig-ester Kondensationsprodukte, die sich durch typische spektrale Erscheinungen auszeichnen, ähnlich wie früher in der Meso-Reihe beschrieben⁸⁾. Mit Hydroxylamin entsteht ein Oxim, das durch

⁸⁾ H. Fischer und F. Gernor, A. 553, 77, 78 (1942).

breites verwaschenes Spektrum ausgezeichnet ist. Diese letzteren Reaktionen wurden nur spektroskopisch durchgeführt. Ein weiterer spezifischer Nachweis für die γ -Formyl-Gruppe ist die Neopurpurin-Reaktion⁹⁾. Auch in der 2-Desvinyl-Reihe gelang es, diese Reaktion mit alkoholischer Kalilauge durchzuführen und das unbekannte 2-Desvinyl-neopurpurin 2 (X) zu erhalten, was durch Analyse und Spektralbefund, Bande bei etwa 550μ und 4 Nebenbanden, bewiesen ist.



Nachdem nun auf analytischem Wege 2-Desvinyl-purpurin 3 erhalten und durch Nachweisreaktionen bestätigt war, wurde die Synthese dieser Verbindung durchgeführt, ausgehend von analytischem 2-Desvinyl-phylochlorin (IX a, S. 100). Die Überführung der γ -Methyl in die Formyl-Gruppe erfolgte mit Kaliumpermanganat in Pyridin wie in der Meso-reihe¹⁰⁾. Es konnte auch hier bestätigt werden, daß die Oxydation nur gelingt, wenn die 7-Propionsäure in unverestertem Zustand vorliegt. Zum Unterschied von Meso-phylochlorin entstand jedoch kein 7,8-Dioxykörper als Nebenprodukt. Die neu erhaltene Verbindung (IX b) kristallisiert aus Aceton-Methanol in Nadeln vom Schmp. 201° . Das Spektrum ist identisch mit durch Abbau dargestelltem Farbstoff und ein Gleiches gilt für die Derivate. Der Mischschmelzpunkt gibt keine Depression (201°). Damit ist der Aufbau dieser wichtigen Verbindung so weit vollzogen, daß zur Totalsynthese nur noch die optische Spaltung von racematischem 2-Desvinyl-phylochlorin fehlt. Spaltungen von Racematen in der Chlorophyllreihe sind bis jetzt noch nicht gelungen.

Ausgehend vom Aldehyd IX b wurde auf neuem Wege die γ -Essigsäure und daraus durch Ringschluß das 2-Desvinyl-pyrophäophorbid a erhalten.

Beschreibung der Versuche

2-Desvinyl-purpurin 3 aus freiem 2-Desvinyl-isochlorin e₄

0,5 g freies 2-Desvinyl-isochlorin e₄ werden in 60 ccm Pyridin gelöst und 8 Stunden im Sauerstoffstrom unter Rückfluß gekocht. Man trägt in 2×4 l Äther ein, fraktioniert mit 1-proc. Salzsäure

⁹⁾ H. Fischer und M. Stroll, A. 538, 157 (1939).

¹⁰⁾ H. Fischer und F. Gerner, A. 553, 74 (1942).

das als Nebenprodukt entstandene 2-Desvinyl- γ -formyl-pyrroporphyrin, mit 6-proc. Salzsäure 2-Desvinyl-phylochlorin so lange, bis das Spektrum von 2-Desvinyl-purpurin 3 auftritt und überführt mit 15-proc. Salzsäure das 2-Desvinyl-purpurin 3 in frischen Äther. Die Ätherlösung wird mit Diazomethan verestert, gewaschen, getrocknet und eingengt. Anschließend wird über Aluminiumoxyd chromatographiert; bei der Elution mit Äther gehen zuerst Spuren von nicht umgesetztem 2-Desvinyl-isochlorin e_4 -dimethylester durch und dann 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester. Ausbeute 150 mg. Aus Aceton-Methanol Nadeln vom Schmp. 201° (Zers.). Bei dem Schmelzen entsteht ein Porphyrin; es besteht spektroskopisch völlige Identität mit Pyrroporphyrin.

$C_{31}H_{34}O_2N_4$ (510,3)	Ber. C 72,90	H 6,71	N 10,98	OCH ₃ 6,08
	Gef. » 72,84	» 6,73	» 11,00	» 6,21

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 691,7—653,0; II. 614,0; III. 568,0 (sehr schwach); IV. 530,5; V. 505,7—484,9; Endabsorption 430; Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, III. 495,3

2-Desäthyl- γ -formyl-pyrroporphyrinmethylester

Das bei der Darstellung von 2-Desvinyl-purpurin 3 als Nebenprodukt entstandene und mit 1-proc. Salzsäure ausgezogene 2-Desvinyl- γ -formyl-pyrroporphyrin wird in frischen Äther getrieben, verestert und wie üblich aufgearbeitet. Aus Aceton-Methanol Nadeln vom Schmp. 218°.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 660—645; II. 595; III. 560—550; IV. 518—505;

E. A. 450; R. d. I.: I, IV, III, II.

2-Desvinyl-neopurpurin 2-methylester

200 mg 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester werden in wenig Pyridin gelöst, mit 200 cem einer 5-proc. methylalkoholischen Kalilauge versetzt und 5 Min. auf mäßig warmem Wasserbad unter Umschwenken erwärmt. Die Lösung wird in Wasser gegossen und nach Ansäuern portionsweise in 3 l Äther getrieben. Man verestert mit Diazomethan, wäscht und trocknet. Nach Einengen der ätherischen Lösung wird über Aluminiumoxyd chromatographiert. Ausbeute 20 mg. Nach mehrmaligem Umfällen aus Äther konnte die Substanz nur amorph erhalten werden. Schmp. 314° (Zers., Kupferblock).

$C_{13}H_{22}O_2N_4$ (492,3)	Ber. C 75,56	H 6,55
	Gef. » 75,00	» 6,55

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 690—670; II. 620; III. 558—540; IV. 520—495;

V. 485; E. A. 450; R. d. I.: I, III, II, IV, V.

2-Desvinyl-purpurin 3-methylester-Eisenkomplexsalz

10 mg 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester werden in wenig Eisessig gelöst und mit einer aus 20 mg Eisenpulver, 20 mg Kochsalz und 20 cem Eisessig

hergestellten Ferroacetatlösung heiß versetzt und 15 Minuten auf siedendem Wasserbad erwärmt. Das Hämin wird über Äther aufgearbeitet.

Spektrum in Äther: I. 626,9—592,7; E. A. 440
609,8

Hämochromenspektrum Pyridin-Hydrazin: I. 637,2—613,7; II. 578,1;
III. 501,4; E. A. 440; R. d. I.: I, II, III. 625,4

Kupferkomplexsalz. 10 mg 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester werden in wenig Chloroform gelöst und in eine heiße Lösung von 20 mg Kupferacetat in 20 cem Methanol filtriert. Nach 10-minütigem Kochen auf dem Wasserbad wurde das Kupferkomplexsalz in Äther gegossen und das überschüssige Kupferacetat mit dest. Wasser ausgewaschen.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 654,0—612,0; II. 583,5; III. 535,9;
IV. 506,3—492,6; E. A. 430; R. d. I.: I, IV, II, III.
499,9

Zinkkomplexsalz. Die Darstellung erfolgt analog der des Kupferkomplexsalzes aus 10 mg 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester und 20 mg Zinkacetat.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 655,9—612,8; II. 593,3—579,9; III. 550,3;
IV. 517,6—502,8; E. A. 440; R. d. I.: I, IV, II, III.
634,3 586,6
510,7

Kondensation von 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester
mit Nitromethan

10 mg 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester werden in wenig Pyridin gelöst und mit ein paar Tropfen Nitromethan und Äthylamin versetzt. Nach 15-minütigem Erwärmen am Wasserbad wird in Äther getrieben und das Pyridin mit verd. Salzsäure entfernt. Mit 5-proc. Salzsäure wird als Nebenprodukt entstandenes Porphyrin entfernt und das Kondensationsprodukt mit 12-proc. Salzsäure ausgezogen.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 683,5—642,0; II. 598,0; III. 551,0 (sehr
schwach); IV. 511,0—481,0; E. A. 455; R. d. I.: I, IV, II, III.
664,7
496,0

Kondensation von 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester mit Cyanessigsäure-
äthylester

10 mg 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester werden in wenig Pyridin gelöst und mit ein paar Tropfen Cyanessigestester versetzt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Äthylamin erwärmt man 10 Min. am Wasserbad. Das Kondensationsprodukt wird in Äther getrieben, Pyridin und evtl. entstandenes Porphyrin mit 5-proc. Salzsäure entfernt und mit 12-proc. Salzsäure das Produkt ausgezogen.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 684—646; II. 595 (sehr schwach); III. 544;
IV. 512—486; E. A. 460; R. d. I.: I, IV, III, II.
665
499

2-Desvinyl-purpurin 3-methylester-oxim

10 mg 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester werden in wenig Pyridin gelöst und mit ein paar Körnchen Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt. Nach Zugabe von etwas wasserfreier Soda wird am Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt. Man entfernt mit 5-proc. Salzsäure das Pyridin und als Nebenprodukt entstandenes Porphyrin. Mit 12-proc. Salzsäure wird das Oxim extrahiert und in frischen Äther getrieben.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 681—641; II. 601 (sehr schwach); III. 536

661

(sehr schwach); IV. 514—483; E. A. 450; R. d. I.: I, IV, III, II.

498,5

Oxydation von 2-Desvinyl-phylochlorin zu 2-Desvinyl-purpurin 3

500 mg 2-Desvinyl-phylochlorin werden in 50 cem Pyridin gelöst und mit 500 mg fein gepulvertem Kaliumpermanganat (p. A.) 3—4 Stunden geschüttelt. Es wird in $3\frac{1}{2}$ l Äther gegeben, zuerst mit viel Wasser und dann mit 2-proc. Salzsäure das Pyridin und gebildeter Braunstein entfernt. Mit 8-proc. Salzsäure wird viel Ausgangsmaterial so lange herausfraktioniert, bis das Spektrum von 2-Desvinyl-purpurin 3 auftritt. Mit 15-proc. Salzsäure wird letzteres ausgezogen, in frischen Äther getrieben, neutral gewaschen und mit Diazomethan verestert. Nach Einengen wird die Substanz über Aluminiumoxyd chromatographiert; mit Äther wird zuerst noch etwas vorhandenes 2-Desvinyl-phylochlorin, dann 2-Desvinyl-purpurin 3-methylester eluiert. Letztere Verbindung kristallisiert aus Aceton-Methanol in Nadeln vom Schmp. 201° (Zers.). Ausbeute 5%. Mischschmelzpunkt mit analytischem Material 201° (Zers.).

Das Spektrum ist völlig identisch mit dem des auf analytischem Wege hergestellten Materials.

$C_{31}H_{31}O_3N_4$ (510,3)	Ber. C 72,90	H 6,71	O 9,41*
	Gef. » 72,56	» 6,71	» 9,78

Mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda, sowie mit Cyanessigester und Äthylamin treten die für die Kondensationsprodukte charakteristischen breiten und verschwommenen Banden auf.

*) Für die Durchführung der zwei letzten Analysen sind wir Herrn Dr. J. Unteraucher, Leverkusen, zu Dank verpflichtet.

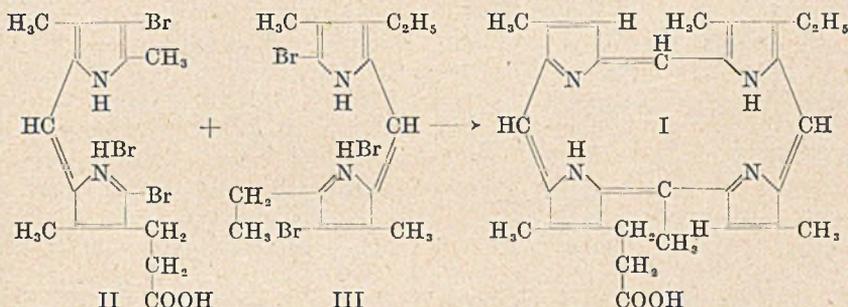
Synthetische Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet

Synthese des 2-Desäthyl-phyllporphyrins

Von Alfred Treibs und Rudolf Schmidt

(Mit 1 Figur im Text)

In der vorangehenden Arbeit¹⁾ wird gezeigt, daß 2-Desäthyl-phyllporphyrin (I) ein mögliches Ausgangsmaterial für den Versuch einer Chlorophyll-Synthese ist. Der folgende Plan konnte zum Ziele führen, wobei die Synthese des γ -Phyllporphyrins²⁾ als Vorbild diente.



Das saure Dipyrrylmethen II war von H. Fischer und H. Schormüller³⁾ dargestellt worden durch Kondensation von 2,4-Dimethylpyrrol-5-aldehyd (IV) mit Opsopyrrolcarbonsäure (V) und anschließende Bromierung. Das basische Methen (III), aus 3-Methyl-4-äthyl-2-pyrrolcarbonsäure-5-aldehyd (VI) und 3-Methyl-5-äthylpyrrol (VII) mit anschließender Bromierung, war für die Phyllporphyrin-Synthese verwendet worden. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß beide Methene ziemlich schwer zugänglich und je 11–12 Vorstufen erforderlich sind, während die Porphyrinbildung gerade im Fall der unsymmetrisch gebauten Methene zwangsläufig mit geringen Ausbeuten verläuft, da beide sich sowohl miteinander als auch mit sich selbst kondensieren. Bei der Synthese des Phyllporphyrins, das mit maximal 3,5% Ausbeute entstand, haben H. Fischer und W. Siedel nicht weniger als 10 verschiedene Porphyrine festgestellt; im vorliegenden Falle konnten noch mehr verschiedene auftreten.

Da Reaktionen in der Reihe der einfachen Pyrrole häufig nur mit Ausbeuten von 50% und weniger verlaufen, haben wir den größten

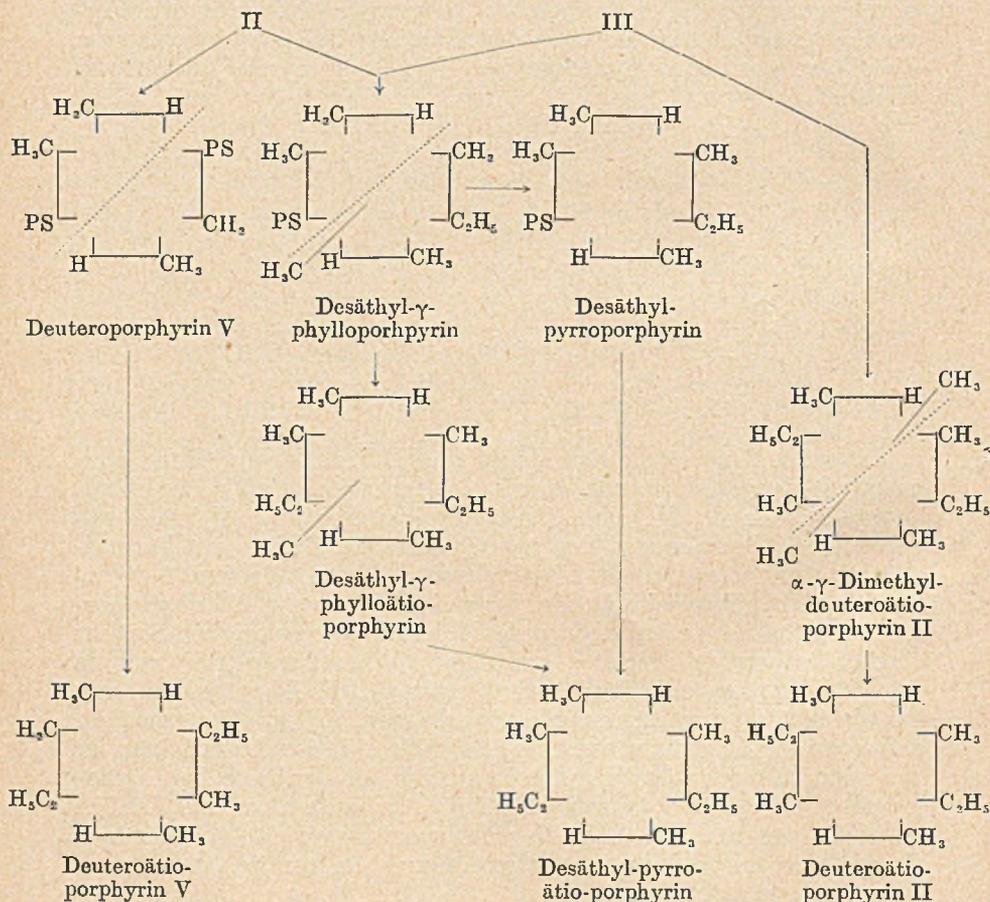
¹⁾ M. Stroll und A. Kalojanoff, A. 577, 97 (1952).

²⁾ H. Fischer und J. Hellberger, A. 480, 235 (1930); H. Fischer, W. Siedel, L. Le Thierry d'Ennequin, A. 500, 137 (1933).

³⁾ H. Fischer, H. Schormüller, A. 473, 245 (1929).

Wert auf die präparative Ausgestaltung der Darstellung aller Zwischenstufen gelegt und eine ganze Reihe wichtiger methodischer Verbesserungen erzielt, worüber im Versuchsteil nähere Angaben gemacht werden.

Zur Porphyrin-Synthese wurde Methen II mit dem Perbromid von Methen III in Brenzweinsäure verschmolzen. Nach der Theorie können die folgenden Porphyrine auftreten:



Außerdem können diese sämtlichen Porphyrine noch mit 1 oder 2 Br-Atomen im Molekül vorkommen, da die entbromende Wirkung der Porphyrinschmelze in der Regel nicht ausreicht, alles Brom zu entfernen. Die Synthese verlief glücklicherweise unter Bildung des gesuchten Desäthyl-γ-phyllporphyrins (I) als Hauptprodukt, es

konnte in einer Ausbeute von 0,6% rein isoliert werden. Die Gesamtausbeute an Porphyrinen war nur gering, sie betrug etwa 2%.

Die übrigen im obigen Schema verzeichneten Porphyrine wurden nicht rein isoliert, sondern nur durch ihr chemisches und spektroskopisches Verhalten charakterisiert. Vor allem wurden die beiden Porphyrinpropionsäuren, das Deuteroporphyrin V und Desäthylpyrroporphyrin nachgewiesen. Das Gemisch der Ätioporphyrine wurde nicht vollkommen zerlegt, doch wurden Farbstoffe des Phyllo- und Pyrroporphyrin-Spektraltyps nachgewiesen; die Porphyrine mit und ohne *ms*-Methylgruppen unterscheiden sich spektroskopisch stark.

Auf analytischem Weg war das Desäthyl-phyllporphyrin von H. Fischer und F. Baláz⁴⁾ erhalten worden. Durch Naphthalinschmelze des Phyllochlo r _{in} e₆ hatten H. Fischer und S. F. MacDonald⁵⁾ neben Phyllochlo r _{in} das Vinyl-phyllporphyrin⁶⁾ gewonnen im Gemisch mit Phylloporphyrin. Aus dem Vinyl-phyllporphyrin war durch Resorcinschmelze die Vinylgruppe eliminiert worden. Da Vergleichspräparate nicht vorhanden waren, mußten wir den Abbau wiederholen, um das synthetische Desäthyl-phyllporphyrin eindeutig mit dem analytischen Material identifizieren zu können. Es besteht vollkommene spektroskopische und chemische Übereinstimmung, Esterschmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, sowie übereinstimmendes Röntgendiagramm beweisen die vollkommene Identität.

Die Trennung des Vinyl-phyllporphyrins vom gleichzeitig entstandenen Phylloporphyrin ist wegen der geringen Basizitätsunterschiede eine der schwierigsten Porphyrin-Trennungen, die mit der Methode der Äther-Salzsäure-Fraktionierung nach Willstätter-Mieg zu bewältigen sind. Wir haben die Gelegenheit benutzt, um an diesem Beispiel der Porphyrinchemie die moderne Ausführung der apparativen Gegenstromverteilung durchzuführen. Wir benutzten dazu den von N. Grubhofer⁷⁾ angegebenen Verteilungsapparat, den wir für unsere Zwecke etwas ergänzten, wie im Versuchsteil genauer ausgeführt wird. Die Trennung gelang ausgezeichnet. Das Prinzip der Gegenstromverteilung — und ein solches in aller Konsequenz ist das Verfahren von Willstätter und Mieg bereits — ist daher erwartungsgemäß auch mit den mechanischen Apparaten durchführbar. Bei diesen Versuchen und einigen anderen

⁴⁾ A. 553, 178 (1942).

⁵⁾ A. 540, 215 (1939).

⁶⁾ Die Bezeichnung Vinyl-phyllporphyrin ist nicht ganz korrekt gebildet, die Verb. enthält statt der Äthylgruppe in 2-Stellung die Vinylgruppe, das Spaltprodukt wird wieder richtig als Desäthyl-Derivat bezeichnet. Das korrespondierende Chlorin ist das Desvinyl-phyllchlorin.

⁷⁾ Chem. Ing. Techn. 22, 209 (1950).

Trennungen, die wir durchgeführt haben, zeigte sich jedoch, daß eine Eigentümlichkeit der Pyrrolfarbstoffe die Verwendbarkeit der Trennungsapparaturen auf das Arbeiten in sehr kleinem Maßstab einschränkt. Die Porphyrine haben die Eigenschaft, sehr stark übersättigte Lösungen in Äther bilden zu können, wobei Essigsäure, die durch das Abstumpfen der salzsauren Lösungen frei wird, wohl wesentlich mitwirkt. Bei längerem Stehen ätherischer Lösungen und beim gründlichen Auswaschen der Essigsäure kristallisieren die Farbstoffe jedoch weitgehend aus. Die Löslichkeit reiner Porphyrine beträgt vielfach nur wenige mg im Liter Äther. Diese Erscheinung der übersättigten ätherischen Lösungen ist für die praktische Anwendung der Salzsäure-Fraktionierung mit Scheidetrichtern von ausschlaggebender Wichtigkeit, sie kann jedoch bei der apparativen Trennung nicht ausgenutzt werden. In manchen Fällen können sich auch aus den salzsauren Lösungen Hydrochloride abscheiden. In theoretischer Hinsicht ist der ganze Vorgang also komplizierter als bei den zahlreichen beschriebenen Verteilungsproblemen. Selbst bei Verwendung eines sehr großen Apparates mit besonders großem Fassungsvermögen für Äther können demnach nur kleine Substanzmengen bewältigt werden. Für die Herstellung kleinerer Mengen reinsten Farbstoffes aus Gemischen ähnlicher Basizität für analytische Zwecke wie in unserem Fall, ist die Methode sehr brauchbar, während sie für die präparative Gewinnung wohl nur bei besonders gut löslichen Pyrrolfarbstoffen geeignet ist. Bei etwas größeren Unterschieden der Salzsäurezahlen ist die automatische Neumannsche Extraktionsapparatur⁸⁾, die nicht nach dem Gegenstromprinzip arbeitet, ausreichend.

Beschreibung der Versuche

Da die Darstellung der Methene (II) und (III) bekannt ist, beschränken wir uns hier auf die Beschreibung einer Reihe methodischer Verbesserungen von allgemeiner Bedeutung, die vor allem an den für diese Methene erforderlichen Pyrrolen erprobt worden sind.

Da diese viel verwendete Methode niemals quantitativ verläuft, manchmal nur sehr mäßige Ausbeuten ergibt, und auch in der Ausführung viele Verschiedenheiten angegeben sind, wurden Versuche zur Klärung durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß sowohl Isonitroso-acetessigester wie auch Acetessigester in heißem Eisessig, der Zinkacetat enthält, rasch zerstört werden. Nach 2-stündigem Kochen ist quantitative Zersetzung eingetreten. Daher muß unter allen Umständen vermieden werden, die Ausgangsmaterialien der Knorrschen Synthese längere Zeit mit dem Reaktionsmedium in Berührung zu lassen, wie es der Fall ist, wenn die Mischung von Isonitroso-Verbindung und Ketosäureester bzw.

⁸⁾ Prinzip: Äther-Siedegefäße, der Rücklauf läuft durch den Rührer in die 10-Liter-Extraktionsflasche mit Äther-Überlauf. Anwendungen siehe H. Fischer, H. Orth. Die Chemie des Pyrrols. II/2, S. 93, 246, 325.

Diketon vorgelegt wird und durch Eintragen von Zn-Staub die Reaktion vorgenommen wird. Besonders bei größeren Ansätzen mit längerem Zeitbedarf ist es daher günstig, nicht nach der Originalvorschrift von Knorr zu verfahren⁹⁾ sondern von der Lösung, die Isonitroso-acetessigester und die äquivalente Menge Acetessigester enthält, nur einen kleinen Teil vorzulegen und (reinen) Zn-Staub sowie weitere Reaktionsmischung im Maße des Verbrauchs zuzusetzen. Man kann dabei die Eisessigmenge sogar auf die Hälfte, für 400 g Acetessigester auf 400—500 statt 900 ccm Eisessig, herabsetzen und die Reaktion ganz ohne äußeres Erhitzen durchführen. Die Ausbeute von 240—280 g 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrrol, die nicht leicht zu erreichen war, konnte sogar noch bei vierfach größerem Ansatz erzielt werden. In der Literatur sind mehrfach Angaben über einzuhaltende niedere Reaktionstemperaturen gemacht worden. Bei unserer Reaktionsführung kann man ohne Schaden die Mischung siedend halten, was die Durchführung sehr erleichtert. Dieses Pyrrol ist Ausgangsmaterial für IV und V. Auch in anderen Fällen konnten die besten in der Literatur angegebenen Ausbeuten leicht erreicht oder überschritten werden.

Im Falle der Darstellung des 3-Methyl-5-äthyl-2,4-dicarbäthoxypyrrols¹⁰⁾ durch Kondensation von Isonitroso-acetessigester mit Propionylessigester konnte die Ausbeute von 14 auf 52% gesteigert werden. Auch 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxypyrrrol aus Isonitroso-acetessigester und Acetylaceton entstand mit Sicherheit mit einer Ausbeute von 60—65% gegenüber der bisher günstigsten von 55%¹¹⁾. Das Pyrrol ist Ausgangsmaterial für VII, letzteres wurde z. T. auch aus 3-Methyl-5-äthyl-4-propionyl-2-carbäthoxypyrrrol bereitet.

Die Ausführungsform der Knorr'schen Synthese nach H. Adkins und Winans¹²⁾, wobei die Komponenten zusammen mit Raney-Nickel unter Druck hydriert werden, haben wir zum Vergleich auch herangezogen. Die Ausbeuten an 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrrol waren etwa dieselben wie nach der oben beschriebenen Methode. Wir verwendeten dabei nicht wie die Autoren isolierten Isonitroso-acetessigester, es genügte, die mit möglichst wenig Essigsäure (etwa 2 Mol) erhaltene Lösung, mit Alkohol verdünnt, mit Natronlauge neutral zu stellen auf p_H 6—7. Die Pyrrolkondensation gelingt mit 120 at H_2 -Anfangsdruck glatt bei Zimmertemperatur, während in der Literatur 80—90° angegeben ist.

Versuche, Isonitroso-aceton mit Propionylessigester zum 3-Methyl-5-äthyl-4-carbäthoxypyrrrol zu kondensieren, führten weder nach der Zinkstaubmethode noch mittels katalytischer Hydrierung zu befriedigenden Ergebnissen. In beiden Fällen wurde das Pyrrol in nur geringer Ausbeute als unreines, öliges Produkt erhalten.

Propionylessigester ist eine recht schwer zugängliche Verbindung. Die Mischkondensation von Propionester und Essigester ergibt Gemische mit wenig unsymmetrischem Kondensationsprodukt¹³⁾. Die Methode über Propionylacetessigester¹⁴⁾ ergibt auch nur 10,5—12% Ausbeute und ist schwer reproduzierbar.

⁹⁾ A. 236, 318 (1888); L. Knorr, K. Hess, B. 45, 2629 (1912); s. ¹⁴⁾ S. 255.

¹⁰⁾ H. Fischer, W. Siedel, L. Le Thierry-d'Ennequin, A. 500, 191 (1933).

¹¹⁾ H. Fischer, E. Baumann, H. J. Riedl, A. 476, 238 (1929).

¹²⁾ Am. Soc. 55, 2051 (1933).

¹³⁾ Wahl, Bull. Soc. chim. [4] 13, 265 (1903); C. r. Acad. Sci. 152, 95 (1911).

¹⁴⁾ H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols. Bd. 1 S. 404 (1934).

Durch Anwendung der Spaltmethode von H. Hunsdicker¹⁵⁾ für Acylacetessigester mittels Natrium-Alkoholat gelang es, die Ausbeute zu verdoppeln (Versuche mit W. Ott). Zum Na-Salz aus 520 g Acetessigester unter Äther wurden 368 g Propionylchlorid so rasch zugetropft, daß der Äther in lebhaftem Sieden blieb. Nach Waschen mit Wasser und Abdampfen wurde mit Kolonne fraktioniert. Als Vorlauf erhielt man nicht in Reaktion getretenen Acetessigester, Sdp. 30—50°/1,5, die Hauptfraktion, Sdp. 70—80°/1,5 von Propionylacetessigester wurde nochmals fraktioniert und die Verbindung mit konstantem Sdp. 70°/0,8 in einer Menge von 373 g = 50% Ausbeute erhalten. Ein nicht unzersetzt destillierbarer Rückstand fiel in einer Menge von 180 g an.

200 g des Esters wurden in eine Lösung von 24,5 g Na-Metall in 750 ccm abs. Alkohol unter Kühlung eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 12° stieg. Nach 15-stündigem Stehen wurde mit der berechneten Menge 5-proc. Salzsäure genau neutralisiert, sofort ausgeäthert und mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen, nach Trocknen mit Natriumsulfat der Äther abdestilliert. Beim Fraktionieren mit der Kolonne ging nach einem Vorlauf von Acetessigester die Hauptmenge bei 50—70°/2 über. Der Nachlauf vom Sdp. 70—90°/2 wurde nochmals für sich fraktioniert und nun die Hauptfraktion einer zweiten Fraktionierung unterworfen. Der reine Propionylessigester, Sdp. 54°/2 wurde in einer Menge von 50—60 g gewonnen, entspr. 30—40%.

Decarboxylierungs-Reaktionen

Zur Darstellung des 2,4-Dimethylpyrrols aus der Dicarbonsäure, die durch Verseifen des obengenannten Esters in quantitativer Ausbeute entsteht, wurde diese der trockenen Destillation¹⁶⁾ oder der Spaltung in Glycerin¹⁷⁾ unterworfen, wobei die Ausbeute 32% beträgt. Besser ist die Spaltung mit Alkali in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf¹⁸⁾.

Die Decarboxylierung gelingt mit fast quantitativer Ausbeute, wie wir fanden, wenn man aus schwach saurer Lösung unter Bildung des azeotropen Gemischs Pyrrol-Wasser destilliert.

200 g Ester werden mit 1,5 l 10-proc. wäßriger Natronlauge wie üblich durch mehrstündiges Kochen verseift, dann wird der gebildete Alkohol über eine Dephlegmator-Kolonne quantitativ abdestilliert. Beim vorsichtigen Ansäuern der noch warmen Lösung, zweckmäßig mit Essigsäure, setzte die Decarboxylierung ein. Beim Destillieren erhält man das azeotrope Gemisch; das Destillat wird im Scheidetrichter aufgefangen, das Wasser in den Kolben zurückgeleitet. Dimethylpyrrol fällt so fast rein in einer Ausbeute von 90% und darüber an.

Diese Methode ist für die leicht zerfallenden Pyrrolcarbonsäuren allgemein anwendbar.

Die Gewinnung flüchtiger Pyrrole aus schwer zerlegbaren Carbonsäuren, die bisher am besten ebenfalls durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die Alkalischemelze erfolgte, wird zweckmäßig

¹⁵⁾ B. 75, 450 (1950).

¹⁶⁾ Vgl. ⁹⁾.

¹⁷⁾ H. Fischer, W. Kutscher, A. 481, 199 (1930).

¹⁸⁾ Vgl. ¹⁴⁾ S. 42.

in analoger Weise durch azeotrope Destillation unter Verwendung eines Gemisches von Wasser mit hochsiedendem Lösungsmittel vorgenommen. Geeignet sind Triglykol, Glycerin, Glykol (vgl. hierzu die weiter unten gemachten Angaben bei der Beschreibung unserer Ausführungsform der Reduktion nach Wolff-Kishner).

200 g 2-Methyl-3-carbäthoxyppyrol werden in 500 ccm Glykol mit 80 g Natriumhydroxyd unter Zusatz von 1 g Hydrazinhydrat und einer Spur Silikon SH an der Destillierkolonne erhitzt. Bis zur Innentemperatur von 125° geht der entstandene Alkohol in der theoretischen Menge von etwa 70 ccm über; wenn 150° erreicht ist, beginnt man mit dem Zutropfen von Wasser. Das übergehende azeotrope Gemisch wird im Scheidetrichter aufgefangen, das abgeschiedene Wasser in dem Maße wieder in den Reaktionskolben getropft, daß die Temperatur nicht über 170° steigt. Die Ausbeute an rektifiziertem 2-Methyl-ppyrol beträgt 85 g, das sind 80%.

In analoger Weise erhielten wir Opsopyrrol unter Verwendung der doppelten Menge Natriumhydroxyd aus 3-Methyl-4-äthyl-2-carbäthoxyppyrol-5-carbonsäure. Die Verseifung erfolgte bei 160° unter heftigem Aufschäumen, das durch etwas Silikon-Antischäummittel gefahrlos gehalten wurde. Die Destillation unter Zutropfen des Wassers erfolgte dann bei 180–200°. Ausbeute 70–80%.

Die Darstellung der Pyrrole nach dem Azeotrop-Destillationsverfahren ist viel rascher und bequemer durchführbar als die frühere Arbeitsweise und vor allem entfällt das lästige Ausäthern großer Mengen wäßriger Destillate. Da die Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden, erhält man viel bessere Ausbeuten.

Wolff-Kishner-Reduktion

Zur Gewinnung von Kryptopyrrol aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrol kombinierten wir mit bestem Erfolg die azeotrope Destillation mit dem drucklosen Verfahren im hochsiedenden Lösungsmittel¹⁹⁾, wobei die Anwesenheit von Wasser nicht schädlich ist. Kryptopyrrol ist ein Ausgangsmaterial für Opsopyrrol, woraus VI dargestellt wird.

500 g des Acetylpyrrols, 250 g NaOH, 150 g Hydrazinhydrat werden in 1 l Triäthylenglykol, die sich im 4-l-Kolben befinden, eingerührt. Zunächst kocht man etwa 2 Stunden unter Rückfluß, dann wird der gebildete Alkohol mit einer Dephlegmatorkolonne abdestilliert. Wenn 180° erreicht sind, beginnt man mit dem Zutropfen von Wasser und fängt das übergehende Gemisch im Scheidetrichter auf. Das abgetrennte Wasser wird wieder in das Reaktionsgefäß getropft, wobei die Temperatur zwischen 180 und 200° gehalten wird. Zusatz von etwas Silikon SH (Wacker) verhindert das Schäumen, Paraffin ist weniger wirksam. Wenn keine Öltröpfchen mehr übergehen, wird das Kryptopyrrol mit etwas Pottasche getrocknet und rektifiziert, die Ausbeute beträgt 80% und mehr; sie wurde nicht immer exakt bestimmt, da es sich völlig erübrigt, das eingesetzte Acetylpyrrol scharf zu trocknen.

Diese Methode, die bequem an einem Arbeitstag durchzuführen ist, bedeutet eine sehr große Ersparnis an Material- und Zeitaufwand gegenüber der bisher verwendeten mit getrocknetem

¹⁹⁾ M. D. u. M. B. Soffer, K. W. Sherk, Am. Soc. 67, 1935 (1945).

Acetylpyrrol und Alkoholat im Autoklaven, Wasserdampfdestillation, Ausäthern, und gleichzeitig wird die Ausbeute fast verdoppelt.

Die größte Schwierigkeit, die Neigung der Reaktionsmischung zum Schäumen, wird durch das Silikon fast völlig unterbunden. Da auch Jena-Glas beträchtlich angegriffen wird, ist ein Metallkolben vorzuziehen. Günstig erwies sich ein V 2 A-Gefäß, in dessen Tubus ein Glaskolben von 500 ccm Fassungsvermögen eingekittet ist, der oben die Kolonne trägt, ein zweiter Tubus ist mit Thermometer und Tropfrohr ausgerüstet.

Das Verfahren, das nicht allein für Pyrrole besonders geeignet ist, kann auch für den größeren Maßstab mit automatischem Scheidegefäß und Wasserrücklauf noch vervollkommen werden. Glykol bewährte sich als Lösungsmittel nicht, da es Anlaß zu erheblichen Verharzungsreaktionen gibt. Triäthanolamin ist geeignet, schäumt jedoch besonders stark. Bei dieser Gelegenheit machten wir die Beobachtung, daß das gewonnene Kryptopyrrol völlig farblos bleibt und auch nach der Destillation an der Luft sehr beständig ist, während das nach dem Autoklaven-Verfahren gewonnene sich bereits während der Wasserdampfdestillation bräunt und nur unter Luftausschluß haltbar ist. Wir stellten fest, daß Spuren von erhalten gebliebenem Hydrazin diese Erscheinungen bedingen. Offenbar wird das Hydrazin im Autoklaven völlig zerstört.

Setzt man daher luftempfindlichen Pyrrolen eine kleine Menge Hydrazinhydrat zu, so kann man sie dadurch stabilisieren. Es wirkt also als Antioxydant und verhütet die Verharzung. Für die Handhabung der Pyrrole ist diese Entdeckung allgemein von großer Bedeutung.

2-Desäthyl-phyllporphyrin

4,6 g des 5,4'-Dibrom-3,3',5'-trimethyl-4-propionsäure-pyrromethen-hydrobromids (II) und 5 g des Perbromids von 4,3'-Dimethyl-3,5'-diäthyl-5,4'-dibrompyrromethen-hydrobromid (III) werden mit 20 g Brenzweinsäure verrieben und in 1 g-Portionen in Reagensgläsern eine halbe Stunde im Ölbad auf 140—160° erhitzt. Die Schmelze wird mit einer warmen Mischung von Eisessig mit dem halben Volumen 20-proc. Salzsäure erschöpfend ausgezogen. Nach dem Verdünnen mit Wasser treibt man mit Hilfe von Natriumacetat die Porphyrine in 2 l Äther. Nach gründlichem Auswaschen mit dest. Wasser wird nun mit 5-proc. Salzsäure erschöpfend ausgezogen. Dieser Auszug (A) enthält nur die unbromierten Porphyrine, während die bromierten Porphyrine (B) im Äther verbleiben.

Auszug (A) wird mit Äther gewaschen, das Porphyringemisch mit Hilfe von Natriumacetat wieder in 1 l Äther übergeführt, der dann unter Verwendung von etwas sehr verd. Ammoniak neutral gewaschen wird. Anschließend zieht man mit 0,01-proc. Ammoniak die Porphyrin-dicarbonsäure Deuteroporphyrin V aus (Aa). Die Porphyrin-mono-carbonsäuren werden hierauf durch Schütteln mit 10-proc. Natronlauge in Form ihrer unlöslichen Na-Salze gefällt (Ab). Der Restäther enthält die Äthioporphyrine (Ac).

Die Fraktion (Ab) enthält das gesuchte Desäthyl-phyllporphyrin. Die Suspension der Na-Salze wird mit Äther gründlich gewaschen, um kleine Mengen basischer Porphyrine zu entfernen. Sämtliche bisher beschriebenen

Trennungoperationen werden noch dreimal wiederholt, um quantitative Trennung zu erzielen. Nun wird die Fraktion (Ab) der Salzsäurefraktionierung unterworfen. Mit 0,5-proc. Salzsäure kann ein Porphyrin vom Phyllo-spektraltyp ausgezogen werden (Ab α), das mit dem analytisch gewonnenen Desäthyl-phyllporphyrin spektroskopisch übereinstimmt und sich damit als das gesuchte Porphyrin erweist. Der Äther enthält noch, wie zu erwarten, ein Porphyrin vom Pyrro-spektraltyp, welches mit 1,5-proc. Salzsäure extrahiert werden kann (Ab β). Es wird erneut in Äther getrieben, aus dem es beim Einengen auskristallisiert. Dieser Farbstoff kann nur das 2-Desäthyl-pyrroporphyrin sein, das durch Eliminierung der Mesomethylgruppe aus dem Desäthyl-phyllporphyrin entsteht.

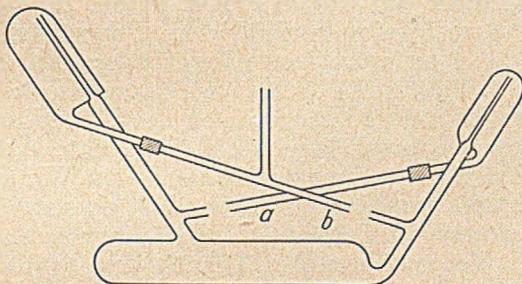
Die Fraktion (Ab α) wurde mehrfach mit frischem Äther ausgeschüttelt und dann mittels Natriumacetat in Äther getrieben. Die gewaschene Lösung schied nach dem Einengen das kristallisierte Porphyrin ab. Zur weiteren Identifizierung wurde in üblicher Weise mit Methanol-HCl der Methylester hergestellt, der aus Chloroform-Methanol in Nadeln kristallisierte. Zur Analyse wurde zweimal aus Aceton-Methanol umkristallisiert, Schmp. 214°; Mischschmp. 214° mit dem Ester aus analytischem 2-Desäthyl- γ -phyllporphyrin. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 30 mg.

$C_{31}H_{34}O_2N_4$ (494,29)	Ber. C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef. » 75,19	» 6,87	» 11,53

Im Spektrum besteht vollkommene Übereinstimmung, ebenso im Röntgendiagramm.

Das Deuteroporphyrin V aus Fraktion (Aa) wurde nur spektroskopisch untersucht, es war mit Deuteroporphyrin IX im Spektrum ebenso wie im Verhalten gegen Salzsäure und Ammoniak gleich. Aus Fraktion (B) kristallisierten nach Ausziehen mit 15-proc. Salzsäure, Überführen in Äther, etwa 40 mg eines Gemisches bromierter Porphyrine, die nicht näher untersucht wurden, da zweifellos eine ganze Anzahl von Farbstoffen vorliegen mußte, was spektroskopisch deutlich zu erkennen war.

Die Darstellung des Vinylphyllporphyrins, das dann zum Desäthyl-phyllporphyrin abgebaut wurde, geschah nach den Angaben von H. Fischer und Mac Donald. Die Salzsäurefraktionierung wurde jedoch nicht mit den Ethern, sondern den freien Porphyrinen durchgeführt.



Einzelzelle der Verteilungs-Apparatur

- a Anschluß zur nächsten Zelle hinter der Zeichenebene
 b Anschluß zur nächsten Zelle vor der Zeichenebene

Der Gegenstrom-Verteilungsapparat nach Grubhofer wurde für unsere Zwecke etwas abgeändert. Er weist 30 Zellen auf, die mit Glasröhren und Gummischläuchen untereinander verbunden sind; das Fassungsvermögen ist 2 l für die stationäre Phase (verd. Salzsäure) und 4 l für die mobile Phase (Äther). Die Zellen sind, wie die Abbildung zeigt, mit einer 2. Vorlage ausgestattet, die es erlaubt, die stationäre Phase zur mobilen Phase zu machen, während die bei normaler Arbeitsweise mobile Phase stationär bleibt. Die Schichten-trennung ist dabei nicht ganz so scharf. Die Wirkungsweise dürfte in Verbindung mit den Abbildungen und der Beschreibung Grubhofers ohne weiteres verständlich sein.

Man kann also nach Wunsch sowohl die stärker basische Porphyrin-Fraktion, die in der Salzsäure der ersten Zellen bleibt, als Salzsäurelösung links austragen, als auch die am schwächsten basische Fraktion als ätherische Lösung rechts ablaufen lassen. Die Glasröhren zur Verbindung der Zellen sind zum Teil als T-Stücke ausgebildet. Diese Anordnung und die leichte Lösbarkeit der Gummiverbindungen gestattet es, die Apparatur auch mit geringerer Zellenzahl arbeiten zu lassen oder in Gruppen mit gestaffelter Konzentration der Salzsäure. Im Falle einfacher Trennungs-Operationen von Pyrrolfarbstoffen mit größeren Basizitäts-Unterschieden genügen für die Trennung bereits wenige Zellen. Man kann also mit der Apparatur das gleiche viel sicherer erreichen, als mit einer ganzen Batterie von Scheidetrichtern, und mehrere Farbstoffe gleichzeitig rein gewinnen.

Die Salzsäurezahl des Phylloporphyrins ist 0,5, die des Vinylphylloporphyrins dürfte bei etwa 0,6—0,7 liegen. Die Salzsäurezahlen nach Willstätter²⁰⁾ (Prozentgehalt derjenigen Säure, die einem ihr gleichen Volumen ätherischer Lösung beim Durchschütteln ungefähr zwei Drittel der gelösten Substanz entzieht) gelten nur für verd. Farbstofflösungen. Das Lösevermögen von Salzsäure für Porphyrine ist viel größer als das des Äthers; in Verbindung mit den bereits geschilderten Übersättigungs-Effekten ergeben sich also sehr komplizierte Verhältnisse. Für die Trennung eignete sich eine Salzsäure-Konz. von 1%, die also wesentlich über der Konzentration der Salzsäurezahlen liegt. H. Fischer hat für den praktischen Gebrauch bereits die sogenannte Extraktionszahl angewendet²¹⁾, allerdings ohne exakte Definition. Wir möchten diese nützliche Kenngröße dahin präzisieren, daß wir unter Extraktionszahl den Prozentgehalt derjenigen Salzsäure verstehen, die einer etwa gleichen Menge ätherischer Lösung den Pyrrolfarbstoff annähernd quantitativ entzieht.

²⁰⁾ R. Willstätter, A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, S. 268 (1913).

²¹⁾ H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols II/2, S. 325 (1940).

Die Extraktionszahl des Phylloporphyrins ist danach 1. Es wandert im Verteilungsapparat nur sehr wenig, während das Vinylphylloporphyrin — dem daher eine etwas höhere Extraktionszahl zukommt — wandert.

Zur Trennung wurden 200 mg Porphyrin-Gemisch, in etwa 5 l Äther gelöst, verwendet und danach mit etwa 10 l Äther fertig fraktioniert. Die überwiegende Menge der Porphyrine wurde so spektralrein gewonnen. Der Ester des Desäthyl-phylloporphyrins zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt.

Über N-Benzoylpyrrole

Von *Alfred Treibs* und *Karl-Heinz Michl*

N-substituierte Pyrrole sind in großer Zahl bei Verwendung aliphatischer, aromatischer Amine, von Hydrazin und Derivaten, sowie Hydroxylamin zur Pyrrolsynthese nach Knorr-Paal aus 1,4-Diketonen erhalten worden^{1,2,3}). Auch N,N-Bispyrrole mit Brücken zwischen den N-Atomen sind nach der Methode gewonnen worden.

Ausgehend von Pyrrolen erhielt man vor allem Derivate des unsubstituierten Pyrrols durch Umsetzung der K-Verbindung mit Halogenderivaten: N-Alkyl-, Acyl-, Cyanpyrrol, Derivate der N-Carbonsäure und diese selbst^{1,4}). Mit aliphatischen Carbonsäureanhydriden (bei 200—240°) entstehen die N-Acylderivate, während Benzoesäureanhydrid die (α)C-Benzoylverbindung lieferte¹). Corwin und Mitarbeiter⁵) zeigten die Fähigkeit von Pyrrolcarbonsäureestern Na-Verbindungen zu geben und erhielten so auch aus negativ substituierten Pyrrolen N-Methylderivate mittels Dimethylsulfat. Rainey und Adkins⁶) gewannen über die K-Verbindungen der Carbonsäureester von Pyrrolhomologen mit Benzoylchlorid deren

¹) Die ältere Literatur siehe H. Fischer und H. Orth, „Die Chemie des Pyrrols“, Bd. 1, S. 27ff., 64, 134ff., 329ff. (1934).

²) N. P. Buu-Hoi, Chem. Soc. **1949**, 2882.

³) R. Kuhn, K. Dury, A. **571**, 44 (1951).

⁴) O. Klammerth, B. **84**, 254 (1951).

⁵) A. H. Corwin, Quattlebaum, Am. Soc. **58**, 1081 (1936); A. H. Corwin, R. C. Ellingson, Am. Soc. **66**, 1146 (1944).

⁶) L. Rainey, H. Adkins, Am. Soc. **61**, 1104 (1939).

N-Benzoylverbindungen, mit Chlorkohlensäureester die N-Carbonsäureester. Auch aus den Grignardschen Verbindungen der Alkylpyrrole, die durch Umsetzung mit aliphatischen Grignard-Verbindungen entstehen, wurden gelegentlich neben den α -Carbonsäureestern die N-Derivate erhalten¹⁾, vor allem bei kurzer Umsetzungszeit, womit die Annahme begründet wird, daß sie Zwischenprodukte der (α)C-Derivate sind. Über thermische Umlagerungen von N-Acylpyrrolen zu Pyrrolketonen vgl. die Zusammenfassung von G. Ciamician⁷⁾.

Pyrrol und Homologe lassen sich, wie wir fanden, mit Benzoylchlorid und Lauge unter den Bedingungen der Schotten-Baumannschen Reaktion in die N-Benzoylderivate überführen. Die heute mehr bevorzugte Arbeitsweise mit Pyridin und Benzoylchlorid führt nicht zum Ziel, da die Pyrrole dabei verharzen. Diese N-Benzoylverbindungen sind stabile, zum Teil gut kristallisierende Stoffe; einige wurden bisher nur als Öle erhalten, weshalb wir auf deren Analyse verzichteten. Besser geeignet zur Charakterisierung sind die p-Nitrobenzoyl-Derivate, die mit Ausnahme der Verbindung des unsubstituierten Pyrrols gut kristallisieren. In der Literatur beschrieben sind bisher nur das ölige N-Benzoylpyrrol⁸⁾, sowie die N-Benzoylverbindungen von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol und 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol⁶⁾.

Die Benzoylierung nach Schotten-Baumann war von J. Müller⁹⁾ zur Charakterisierung von Oxypyrrolen herangezogen worden. Er hatte beim 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-oxypyrrol außer der Umsetzung der Oxygruppe den Eintritt eines zweiten Benzoylrestes beobachtet und dessen Stellung als C-Substituent angenommen. Die Acylierung von Pyrrolen in C-Stellung ist unter den bisher bekannten eine der leichtest verlaufenden Substitutionsreaktionen; so kann Kryptopyrrol bereits durch siedenden Eisessig und ohne Katalysator acetyliert werden¹⁰⁾. Zur Einführung des C-Benzoylrestes wurde mit Benzoylchlorid-Aluminiumchlorid oder Benzonitril-Salzsäure umgesetzt¹¹⁾, vgl. auch oben. Die zusätzliche N-Benzoylierung, die J. Müller auch in Erwägung gezogen hatte, gewinnt jetzt an Wahrscheinlichkeit.

N-Methylpyrrol und 2,4-Diphenylpyrrol treten nicht in Reaktion, ein Tetraalkylpyrrol wurde noch nicht untersucht. Pyrrole mit negativen Gruppen, wie Carbäthoxy-, Acetyl- reagieren nicht nach

¹⁾ B. 37, 4238 (1904).

⁸⁾ A. Pictet, B. 37, 2797 (1904).

⁹⁾ H. 135, 108 (1924).

¹⁰⁾ H. Fischer, P. Halbig, B. Walach, A. 452, 276 (1927); H. Fischer, P. Viaud, B. 64, 196 (1931).

¹¹⁾ H. Fischer, F. Schubert, H. 155, 110 (1926).

Schotten-Baumann. In der folgenden Tabelle sind die bisher erhaltenen Verbindungen zusammengestellt.

	<i>N</i> -Benzoyl-Schmp.	<i>N</i> - <i>p</i> -Nitrobenzoyl-Schmp.
Pyrrrol	Öl	Öl
2-Methylpyrrrol		198°
2,5-Dimethylpyrrrol	Öl	195°
2,4-Dimethylpyrrrol	120°	189°
2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrrol	136°	162°

Die Nitrobenzoyl-Verbindungen sind schwach gelb gefärbt, aber auch die Benzoylderivate konnten nicht ganz farblos erhalten werden. Die Verfärbungen sind auf die Anwesenheit kleiner Verunreinigungen mit Dipyrrylmethen zurückzuführen, deren Bildung eine Nebenreaktion ist, die noch näher untersucht werden soll. Die Verfärbung wird durch Sublimation im Hochvakuum beseitigt.

Die Benzoylierungsreaktion, vor allem mit Nitrobenzoylchlorid, ist sehr geeignet zur Charakterisierung der Alkylpyrrole. Sie bietet den Vorteil, die Pyrrole nicht rein isolieren zu müssen. Die Nitrobenzoyl-Derivate sind stabil und daher zur Identifizierung sehr gut geeignet, weil sie untereinander sehr deutliche Schmelzpunktdepressionen geben. Es ist merkwürdig, daß diese Reaktion bisher noch nicht aufgefunden war, sie wäre zur Aufklärung der Pyrrolspaltstücke von Pyrrolfarbstoffen von großem Wert gewesen.

Die Konstitution der Benzoylverbindungen kann aus der glatten Bildungsweise nicht unmittelbar gefolgert werden, da Pyrrole, wie besprochen, ganz besonders leicht auch *C*-Substitution eingehen. Almström¹²⁾ beschreibt ein 2,4-Dimethyl-5-benzoylpyrrrol vom Schmp. 119°, das er als Nebenprodukt der Knorr'schen Synthese des 2-Methyl-3-acetyl-4-phenylpyrrrols aus Phenacylamin und Acetylaceton erhalten hatte. Da der Schmelzpunkt mit dem des aus 2,4-Dimethylpyrrrol und Benzoylchlorid erhaltenen Derivats übereinstimmte, mußte zunächst vermutet werden, daß die Benzoylierung in α -Stellung eingetreten sei. Wir synthetisierten daher das 2,4-Dimethyl-5-benzoylpyrrrol auf dem Weg der Houben-Hoesch'schen Ketonsynthese aus Dimethylpyrrrol und Benzonitril. Die erhaltene Verbindung zeigt jedoch den Schmp. 135° und gibt mit unserer Benzoylverbindung vom Schmp. 120° starke Depression. Die Almström'sche Verbindung kann daher nicht die ihr zugeschriebene Konstitution besitzen oder ist noch ein Gemisch. Da die Kern-Substitutionsreaktionen des 2,4-Dimethylpyrrrols ausnahmslos in 5-Stellung erfolgen, ist die Konstitution des Ketons

¹²⁾ G. K. Almström, A. 409, 291 (1915).

vom Schmp. 135° völlig gesichert. Den Benzoylierungsprodukten kann daher nur die Konstitution als N-Derivate zukommen. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung zeigt das 2,4-Dimethyl-1-benzoylpyrrol mit Hydroxylamin keine Reaktion, während das entsprechende Keton ein Oxim bildet. Die N-Benzoylverbindung wird beim Erhitzen auf 300—320° nicht umgelagert und erweist sich damit als sehr stabil.

Beschreibung der Versuche

1-Benzoyl-2,4-dimethyl-pyrrol

Einige Tropfen 2,4-Dimethyl-pyrrol werden in wäßrig-alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Benzoylchlorid behandelt. Das ölige Produkt wird immer zäher, bis es schließlich beim Reiben mit dem Glasstab ganz erstarrt. Die zunächst orange gefärbten Kristalle ergeben beim Umkristallisieren aus Methanol-Wasser schöne Nadeln, die jedoch nicht ganz farblos zu erhalten waren. Schmp. 119°.

$C_{13}H_{13}ON$ (199,24)	Ber. C 78,36	H 6,58
	Gef. » 77,78	» 6,47

1-Benzoyl-2,4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol

Die Verbindung wurde in gleicher Weise erhalten und bildete glänzende Blättchen mit braunem Schimmer, Schmp. 136°.

$C_{15}H_{17}ON$ (227,29)	Ber. C 79,25	H 7,54
	Gef. » 78,83	» 7,32

1-(p-Nitrobenzoyl)-2,4-dimethyl-pyrrol

Die Umsetzung erfolgte ebenso wie mit Benzoylchlorid, die Reaktionslösung wurde jedoch noch 12 Stunden stehen gelassen, um überschüssiges Säurechlorid zu zersetzen. Trotzdem war die Hydrolyse nicht vollständig. Die mit Wasser und wenig Methanol gewaschene Nitrobenzoylverbindung wurde nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol im Hochvakuum bei 150° sublimiert, wobei zunächst eine sehr kleine Menge p-Nitrobenzoesäure-methylester (Schmp. 96°) abgetrennt wurde. Schmp. 189°.

$C_{13}H_{12}O_3N_2$ (244,24)	Ber. C 63,92	H 4,95	N 11,47
	Gef. » 64,01	» 4,77	» 11,21, 11,69

1-(p-Nitrobenzoyl)-2,4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol

Die Darstellung und Reinigung erfolgte ebenso wie beim niederen Homologen. Schmp. 162°.

$C_{15}H_{16}O_3N$ (272,29)	Ber. N 10,29	Gef. N 10,25
-----------------------------	--------------	--------------

2,4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol

1,6 g 2,4-Dimethylpyrrol und 3,2 g Benzonitril werden in 10 cem abs. Äther gelöst, die Lösung unter Eiskühlung mit HCl gesättigt und nach Stehen über Nacht abgedampft. Der Rückstand wird nach Versetzen mit Wasser sofort abgesaugt, in Methanol gelöst und zur Hydrolyse des Ketamins mit wenig konz. Natronlauge gekocht. Das Keton wird mit etwas Wasser abgeschieden und kristallisiert aus Methanol-Wasser mit dem Schmp. 135°. Nach zweimaliger Sublimation war der Schmp. 136°.

$C_{13}H_{13}ON$ (199,24)	Ber. C 78,36	H 6,58
	Gef. » 77,99	» 6,70

Der Mischschmp. mit dem 1-Benzoyl-2,4-dimethylpyrrol vom Schmp. 119° lag bei 114°.

Vergleichsreaktionen der C- und N-Benzoylverbindungen

2,4-Dimethyl-5-benzoylpyrrol gibt beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge in Methanol glatt das Oxim, das bald auskristallisiert und nach Sublimation im Hochvakuum bei 151° schmilzt. Die N-Benzoylverbindung konnte jedoch bei gleicher Behandlung, nach Eindampfen der Lösung, Waschen mit Wasser, Sublimation, unverändert zurückgewonnen werden.

Beim Bromieren der 5-Benzoylverbindung in Chloroform mit 1 Mol Br₂ kristallisierte alsbald das 2,4-Dimethyl-5-benzoyl-3-brompyrrol aus, das sich ohne deutlichen Schmp. ab 160° zu verfärben beginnt. Mit 2 Mol Br₂ fand Verharzung statt. Das 1-Benzoyl-Derivat gibt eine Br-Verbindung vom Schmp. 136°, nach Sublimation im Hochvakuum; überschüssiges Brom wirkt verharzend.

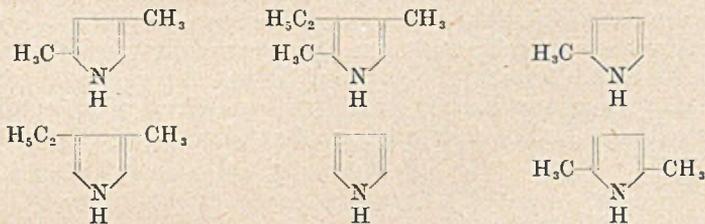
Zwecks Umlagerung wurde im Einschmelzröhrchen 2 Stunden auf 210°, in einem zweiten Versuch auf 300—320° erhitzt. Die N-Benzoylverbindung wurde jedoch nach Sublimation im Hochvakuum völlig farblos mit Schmp. 120° unverändert wiedergewonnen.

Über die Umsetzung von Pyrrolen mit Isocyansäureestern

Von Alfred Treibs und Walter Ott

In der vorhergehenden Arbeit wurde gezeigt, daß die N-Substitution von Pyrrolen leichter gelingt, als nach den bisherigen Kenntnissen zu erwarten war. Das gab Veranlassung, weitere Umsetzungen von Pyrrolen und seinen Derivaten mit reaktionsfähigen Verbindungen zu untersuchen. Besonderes Interesse fanden in letzter Zeit die Reaktionen der Isocyansäureester mit Amino- und Oxy-Verbindungen^{1, 2)}.

Phenylisocyanat reagiert mit Pyrrol und Homologen in der Kälte oder bei mäßigem Erwärmen sehr glatt, mit den reaktionsfähigsten Pyrrolen auch in konzentrierter Lösung, unter Bildung von Addukten. Die erhaltenen Verbindungen sind stabile, gut kristallisierende Stoffe. Die Reaktionsfähigkeit der Pyrrole ist je nach der Substitution sehr deutlich abgestuft, und zwar nimmt sie in der nachstehenden Reihenfolge ab.



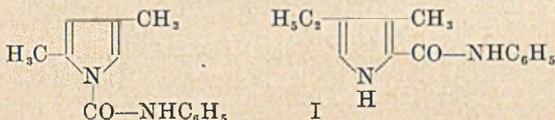
¹⁾ O. Bayer, *Angew. Chem.* **59**, 257 (1947).

²⁾ S. Petersen, *A.* **562**, 206 (1949).

Pyrrole mit negativen Substituenten, wie Carbäthoxy- und Acetylgruppen z. B. 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol, 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol, 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol, 2,4-Dimethyl-3-acetylpvrrol, 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrol, 2,4-Diphenylpyrrol treten nicht in Reaktion. In einem Fall wurde dabei das Trimere des Phenylisocyanats vom Schmp. 275° beobachtet.

Bei Durchsicht der Literatur zeigte sich, daß H. Fischer, O. Süs und F. G. Weigluny³⁾ die Umsetzung von Kryptopyrrol mit Phenylisocyanat bereits durchgeführt hatten. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion war jedoch nicht erkannt worden und sie fand daher auch keine Aufnahme in die Monographie von H. Fischer und H. Orth⁴⁾. J. Müller⁵⁾ hatte Oxy-Pyrrole mit Phenylisocyanat umgesetzt, dabei jedoch nur Reaktion der Oxy-Gruppen festgestellt.

Die Anlagerungsprodukte hielten wir zunächst für Harnstoffe, entstanden durch Addition an der NH-Gruppe



wie sie auch H. Fischer und Mitarbeiter für ihre Verbindung vorgeschlagen hatten. N-Methylpyrrol reagiert auch bei hoher Temperatur und mit Na-Acetat als Katalysator nicht. Das besondere Verhalten der mit Ameisensäure erhaltenen Dipyrrol-methene, das weiter unten beschrieben wird, war mit dieser Formulierung in bestem Einklang. Die schwierige Verseifbarkeit war im Hinblick auf die große Stabilität von Diarylharnstoffen erklärlich. Schwer verständlich war jedoch die Bildung eines Monojod-Derivates, das gegen weitere Jodeinwirkung beständig ist, und einer Monobromverbindung. Halogen substituiert in der Regel alle unbesetzten α - und β -Stellungen des Pyrrolkerns. Die Formulierung als Carbonsäure-anilid mußte daher auch in Betracht gezogen werden. Pyrrol-carbonsäure-anilide sind bisher erst vereinzelt erhalten worden; durch Ringsynthese gewann L. Knorr einige Carbonsäureanilide⁶⁾, H. Fischer und H. Orth⁷⁾ setzten mit Phosgen dargestellte Pyrrol-carbonsäurechloride mit Anilin um. Das so aus Opsopyrrol erhaltene 3-Methyl-4-äthyl-2-carbonsäure-anilid (I) war die einzige für einen Vergleich vorliegende Verbindung. Ihre Konstitution ist eindeutig festgestellt, da H. Fischer und H. Orth aus dem Säurechlorid

³⁾ A. 481, 159 (1930).

⁴⁾ Die Chemie des Pyrrols, I. Bd. 1934.

⁵⁾ J. Müller, H. 135, 108 (1924).

⁶⁾ A. 236, 318 (1886); s. auch W. Küster, P. Schlack, B. 57, 412 (1924).

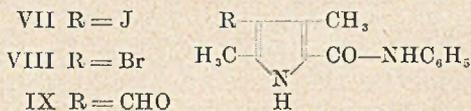
⁷⁾ A. 489, 62 (1931); A. 502, 237 (1933).

innermolekulare Umlagerung des Substituenten in den Kern. Eine derartige Reaktionsweise ist im Fall der Isocyan säureester sehr unwahrscheinlich, da die N-Carbonsäure des Pyrrols und ihre Derivate recht stabile Stoffe sind⁹⁾.

An weiteren Isocyan säureestern sind bis jetzt einige Umsetzungen von 2,4-Dimethylpyrrol mit substituierten Phenylisocyanaten und mit Benzylisocyanat durchgeführt worden. Kaliumcyanat und freie Cyansäure treten mit Pyrrolen nicht in Reaktion.

Die Reaktion der Pyrrole mit Isocyan säureestern scheint auf das unsubstituierte Pyrrol und Alkylderivate beschränkt zu sein, vor allem auf solche mit freier α -Stellung. Sie ist aber zur Charakterisierung hervorragend geeignet, da die Carbonsäureanilide ausgezeichnet kristallisieren, scharfe Schmelzpunkte besitzen und zu den stabilsten Verbindungen der Pyrrolreihe überhaupt gehören. R. Willstätter und Y. Asahina¹⁰⁾ haben α -Naphtylisocyanat zur Charakterisierung von Pyrrolidinen herangezogen. Die Isocyanat-Reaktion der Pyrrole hätte für die Aufklärung der Spaltstücke aus den Pyrrol-Farbstoffen eine große Erleichterung bedeutet.

Die Reaktionen der Carbonsäure-anilide wurden hauptsächlich am 2,4-Dimethyl-pyrrol-5-carbonsäureanilid untersucht. Die Substanz wird selbst durch langes Kochen mit konz. Salzsäure oder konz. alkoholischer und wäßriger Natronlauge nicht verändert, wird jedoch durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und in geringem Umfang bei der Kalischmelze über 160° unter Bildung von 2,4-Dimethylpyrrol zerlegt. Beim Erhitzen über freier Flamme läßt sich der Geruch von Isocyanat erkennen, es tritt also wohl ein Zerfall in die Komponenten ein, wie das auch Urethane und Harnstoffe sowie Additionsprodukte von Isocyanaten an aktive Methylenverbindungen zeigen^{1, 2)}. Die Carbonsäureanilide bilden Pikrate, welche jedoch ziemlich leicht löslich sind. An Substitutionsreaktionen wurde noch die Nitrosierung, Nitrierung, Sulfurierung nachgewiesen, die entsprechenden Derivate wurden jedoch noch nicht rein erhalten. Die Aldehydsynthese nach H. Fischer und W. Zerweck¹¹⁾ ist sehr erschwert, sie trat nur in ganz geringem Umfang ein (IX). Kupplung mit Diazoniumsalzen erfolgt nicht. Die Jodierung führt zur Mono-Jodverbindung (VII).



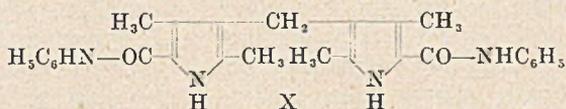
⁹⁾ G. Ciamician, M. Dennstedt, B. 15, 2579 (1882); W. Tschelinzew, B. Maxorow, B. 60, 194 (1927).

¹⁰⁾ A. 335, 208 (1911); B. 44, 3710 (1911).

¹¹⁾ B. 55, 1942 (1922).

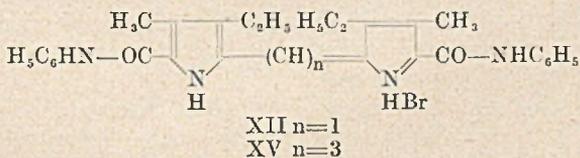
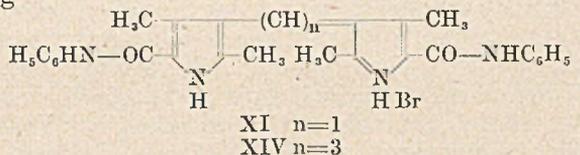
Mit Brom konnte in Chloroform ganz glatt das Monobromderivat (VIII) erhalten werden, während in Eisessig Bildung eines roten Farbstoffes erfolgte. Auch in Chloroform erhält man bei Verwendung von 2 Mol Brom einen gut kristallisierten roten Farbstoff, den wir noch nicht näher untersucht haben. Offenbar liegt eine ähnliche Reaktion vor wie bei der Bromierung des Kryptopyrrols zum gebromten Dipyrryl-methen¹²⁾.

Die Reaktion mit Formaldehyd führt zum β -Methan (X)

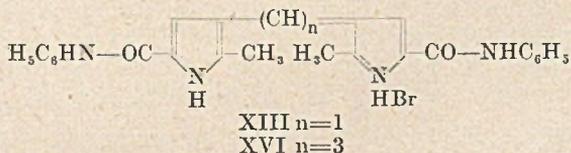


dem 2,2',4,4'-Tetramethyl-5,5'-dicarbanilido-pyrromethan-(3,3')(X). Dieses Methan ließ sich weder mit Eisenchlorid, Brom noch Wasserstoffsperoxyd zum Dipyrrylmethen (XI) oxydieren.

Durch längeres Erwärmen des Pyrrols mit Ameisensäure und Bromwasserstoff entsteht das entsprechende braune Dipyrrylmethen (XI), das infolge seiner Leichtlöslichkeit jedoch nicht ganz rein erhalten werden konnte. Das α -Methen aus der Opsopyrrol-Verbindung



dem die Konstitution als 4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-dicarbanilido-pyrromethen-(2,2') (XII) zukommen sollte, ist rotviolett gefärbt und sehr leicht löslich. Im Gegensatz dazu entsteht aus dem 2-Methyl-5-carbanilido-pyrrol sehr rasch das orange gefärbte, gut kristallisierende und sehr schwer lösliche β -Methen

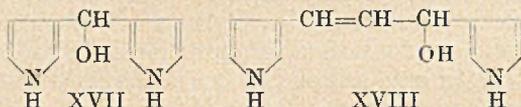


¹²⁾ H. Fischer, J. Klarer, A. 450, 159 (1925); H. Fischer, E. Baumann, H. J. Riedl, A. 475, 216 (1929).

2,2'-Dimethyl-5,5'-dicarbanilido-pyrromethen-(3,3') (XIII). Die bekannten Pyrromethene zeigen als Salze Farben von gelb-orange bis tiefrot. Die große Abweichung in der Farbe und Löslichkeit bei ähnlichen Substituenten ist sehr auffällig.

Das tetrasubstituierte Carbanilid des Kryptopyrrols (III) gibt mit Ameisensäure keinerlei Farbreaktion, wie es die Theorie verlangt. Das Derivat des Pyrrols (V) reagiert, doch entsteht kein Dipyrrylmethen, es findet Verharzung statt.

Die Methene zeigen ein besonderes Verhalten gegen Alkali. Während die Mehrzahl der bekannten Dipyrrylmethene beim Neutralisieren der salzbildenden Säure die Methenbasen ergibt, welche gewöhnlich etwas heller gefärbt sind als die Salze, löst sich das Carbanilidomethen (XIII) auf Zusatz von Natronlauge zunächst farbig, in kurzer Zeit findet Entfärbung statt, was als Übergang der Farbbase in die Carbinolbase (XVII) zu deuten ist.



Corwin und Mitarbeiter¹³⁾ hatten aus N-methylierten Methenen stabile farblose Carbinolbasen und deren Äther gewonnen, da diese, wie leicht einzusehen ist, keine stabilen Farbbasen bilden können. In Ausnahmefällen bilden jedoch auch nicht am Stickstoff substituierte Methene die Carbinolbase¹⁴⁾, vor allem bei Vorhandensein mehrerer Carbäthoxygruppen. Dieses Verhalten zeigen also auch α - und β -Pyrromethene mit Carbanilidorest, die demnach der Ausbildung der Pyrroleninform des Pyrrolringes, wie er in den Farb- basen vorliegt, entgegenwirken.

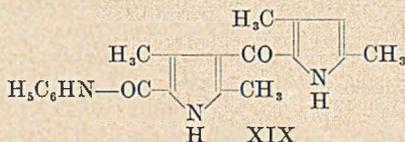
Aus den gleichen Carbaniliden wurden nach der Königschen Methode¹⁵⁾ mit β -Äthoxy-acroleinacetal auch Trimethinfarbstoffe (XIV—XVI) gewonnen, die gut kristallisieren. Die beiden β -Trimethine XII und XIV sind rot und zeigen ein starkes Absorptionsband bei 5400 Å, das α -Trimethin XV ist blau-grün mit einem Band bei 6050 Å. Die Lösungen der Trimethinfarbstoffe in Tetrahydrofuran werden durch Natronlauge entfärbt. Auf Zusatz von überschüssiger Lauge nehmen die beiden β -Trimethine im Gegensatz zum α -Trimethin wieder intensiv rotviolette Färbung an. Die farblose Stufe entspricht ohne Zweifel einer Carbinolbase (XVIII), während die alkalische Färbung nicht leicht zu deuten ist. Am einfachsten scheint die Annahme zu sein, daß die Carbinolbase nur bei annähernd

¹³⁾ Brunnings, A. H. Corwin, *Am. Soc.* **64**, 593 (1942).

¹⁴⁾ Brunnings, A. H. Corwin, *Am. Soc.* **66**, 337 (1944); A. H. Corwin, Andrews, *Am. Soc.* **59**, 1973 (1937).

¹⁵⁾ W. König, *Angew. Chem.* **38**, 743 (1925).

neutraler Reaktion beständig ist, während sowohl durch Säure wie durch Alkali Wasser abgespalten und die Farbbase gebildet wird.



Mit der Jodverbindung (VII) wurde eine Synthese nach Art einer Grignard-Reaktion mit Benzaldehyd und Mg-Metall versucht. Pyrrolcarbonsäureester sind gegenüber Grignard-Verbindungen sehr reaktionsträge, in einzelnen Fällen hat man die MgBr-Gruppe sogar in Pyrrolcarbonsäureester einführen können¹⁶⁾. In sehr geringer Menge wurde eine wohlkristallisierte Verbindung isoliert, der nach der Analyse die Konstitution eines 2,4,3',5'-Tetramethyl-5-carbanilido-dipyrroketons-(3,2') (XIX) zukommen dürfte. Ohne Benzaldehyd entstand das Pyrroketon nicht, dieser ist offenbar an der Aktivierung des kerngebundenen Jods beteiligt.

Beschreibung der Versuche

2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureanilid (II)

0,95 g 2,4-Dimethylpyrrol ($\frac{1}{100}$ Mol) werden mit 1,2 g Phenyl-isocyanat ($\frac{1}{100}$ Mol) versetzt, es tritt leichte Erwärmung ein und die Mischung erstarrt alsbald zu einer festen Masse. Zur Trennung von etwas mitestandenem Diphenylharnstoff löst man das Pyrrol durch Auskochen mit Chloroform, worin der Harnstoff sehr schwer löslich ist. Beim Einengen kristallisiert die Substanz in feinen Nadelchen, durch Umkristallisieren aus 50-proc. Alkohol kann man sie in emlangen dünnen Nadeln erhalten. Schmp. 163°, Ausbeute 1,7 g = 79% d. Th. Zur Analyse wurde bei 130°/0,2 sublimiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte.

$C_{13}H_{14}ON_2$ (214,25)	Ber. C 72,87	H 6,59	N 13,08
	Gef. » 72,88	» 6,47	» 12,97

Das Carbonsäureanilid ist sehr leicht löslich in Aceton und Dioxan, gut löslich in Chloroform, Alkohol, Methanol, Benzol, sehr schwer in Benzin. Pikrat Schmp. 138°, aus konz. alkoholischer Lösung.

3-Chlor-2-tolyl-isocyanat und 4-Chlor-3-tolyl-isocyanat reagieren mit 2,4-Dimethylpyrrol spontan unter Erwärmung und Bildung von 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäure-2'-methyl-3'-chloranilid, Schmp. 192° und 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäure-3'-methyl-4'-chloranilid, Schmp. 191°. Die beiden Isomeren geben starke Schmp.-Depression miteinander.

2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäure-benzylamid

Benzyl-isocyanat reagiert schwerer als die Phenylderivate. Aus 70-proc. Methanol erhält man farblose Nadelbüschel, die beim Stehen in große Rhomboeder übergehen, Schmp. 174°. Ausbeute 74%.

$C_{14}H_{16}ON_2$ (228,28)	Ber. N 12,27	Gef. N 11,91
-----------------------------	--------------	--------------

Die anderen Pyrrole wurden ebenso umgesetzt und ganz ähnlich aufgearbeitet.

¹⁶⁾ H. Fischer, H. Beyer, E. Zaucker, A. 486, 67 (1931).

Pyrrrol-2-carbonsäureanilid (V)

Die Reaktion geht bedeutend langsamer vor sich, sie benötigt in der Kälte zum vollständigen Ablauf etwa 3 Tage. Farblose Prismen vom Schmp. 153° aus Methanol, Ausbeute 64%.

$C_{11}H_{10}ON_2$ (186,2) Ber. N 15,05 Gef. N 15,28

2-Methylpyrrrol-5-carbonsäureanilid (IV). Nadelchen vom Schmp. 173° aus Chloroform, Ausbeute 85%.

$C_{12}H_{12}ON_2$ (200,2) Ber. N 14,02 Gef. N 14,32

Pikrat Schmp. 137°.

3-Methyl-4-äthylpyrrrol-2-carbonsäureanilid (I). Lange Nadeln aus viel verd. Methanol, Schmp. 176°, Ausbeute 79%.

$C_{14}H_{16}ON_2$ (128,3) Ber. N 12,27 Gef. N 12,58

Das nach den Angaben von H. Fischer und H. Orth⁷⁾ hergestellte Vergleichspräparat hatte den gleichen Schmp. und gab keine Depression.

2,5-Dimethyl-pyrrrol-3-carbonsäureanilid (VI). Molare Mengen des Pyrrols und Phenylisocyanat wurden mehrere Tage lang im Einschmelzrohr im siedenden Wasserbad erhitzt, trotzdem war die Reaktion nicht vollständig. Das überschüssige Isocyanat wurde mit Wasser zerlegt; wie üblich aufgearbeitet, zeigte die sublimierte Verbindung den Schmp. 131,5°.

$C_{13}H_{14}ON_2$ (214,25) Ber. N 13,08 Gef. N 12,92

2,4-Dimethyl-3-äthylpyrrrol-5-carbonsäureanilid (III). Die Reaktionsmischung wird sehr heiß. Das aus konz. Chloroformlösung abgeschiedene Rohprodukt wurde in heißem Benzol gelöst und bis zur beginnenden Kristallisation mit Benzin versetzt. Schmp. 137°. Ausbeute 74%. Der Schmp. änderte sich nicht mehr beim Umkristallisieren und beim Sublimieren i. Hochvak. In der Literatur war der Schmp. mit 131° angegeben, die Verbindung war demnach noch nicht ganz rein gewesen.

$C_{15}H_{18}ON_2$ (242,3) Ber. N 11,57 Gef. N 11,79

2,4-Dimethyl-3-formylpyrrrol-5-carbonsäureanilid (IX)

1 g 2,4-Dimethylpyrrrol-5-carbonsäureanilid wurden in 20 ccm Chloroform gelöst, 4 ccm wasserfreie Blausäure zugesetzt und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 5 Stunden wurde nach Verdampfung des Lösungsmittels das gebildete Imin-hydrochlorid mit Wasser in Lösung gebracht und der Verseifung überlassen. Das ausfallende Produkt enthielt nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser noch Ausgangsmaterial, das beim Sublimieren i. Hochv. bei 140° zuerst abgetrennt wurde. Bei 180° sublimierte dann der Aldehyd vom Schmp. 203°, von dem nur wenige mg erhalten wurden.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ (242,2) Ber. C 69,40 H 5,81
Gef. » 69,97 » 5,78

2,4-Dimethyl-3-jodpyrrrol-5-carbonsäureanilid (VII)

0,43 g 2,4-Dimethylpyrrrol-5-carbonsäureanilid werden in 25 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser in der Hitze gelöst und mit einer Lösung von 0,48 g Jod in Kaliumjodid versetzt. Die Jodfarbe verschwindet sofort beim Eintropfen und nach kurzer Zeit kristallisiert das Produkt in feinen weißen Nadelchen vom Schmp. 194° aus. Ausbeute 88%.

Die Verbindung ließ sich nicht ohne Zersetzung sublimieren und wurde zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert.

$C_{13}H_{13}ON_2J$ (340,16) Ber. N 8,24 J 37,31
Gef. » 8,40 » 35,95

2,4-Dimethyl-3-brompyrrol-5-carbonsäureanilid (VIII)

2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureanilid wurde, in wenig Chloroform gelöst, mit der molaren Menge Brom in Chloroform versetzt. Das Brom verschwand sofort, auf Zusatz von Petroläther kristallisierte die Bromverbindung in farblosen Kristallen, daneben wurde aus der rosa gefärbten Lösung wenig rote Substanz abgeschieden. Aus Methanol-Wasser mehrmals mit Tierkohle umkristallisiert. Schmp. 167°.

$C_{13}H_{13}ON_2Br$ (293,14) Ber. N 9,55 Gef. N 9,15

Bei Verwendung von 2 Mol Brom wird dieses langsam aufgenommen, während sich die Lösung tiefrot färbt. Mit Petroläther fällt der Farbstoff ölig aus, kristallisiert jedoch nach Abgießen der Mutterlauge und Verreiben mit Eisessig.

Die Nitrierung des 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureanilids wurde unter Eiskühlung durch Versetzen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit einigen Tropfen Nitriersäure durchgeführt. Die Lösung färbte sich intensiv rot, beim Aufgießen auf Eis fiel der ockerfarbene Nitrokörper feinpulverig aus. Das Nitropyrrol konnte nicht eindeutig kristallisiert erhalten werden, es löst sich in Lauge leicht mit brauner Farbe, Zers. 80°.

Die Nitrosierung erfolgte durch Zusatz der theoretischen Menge Natriumnitrit in wenig Wasser zur Lösung des Pyrrols in 80-proc. Schwefelsäure unter Eiskühlung. Nach kurzem Stehen wurde auf Eis gegossen, wobei die Nitrosoverbindung als hell grün-braunes Produkt ausfiel. Sie konnte nicht umkristallisiert werden und verfärbte sich bereits bei 38° tiefbraun. Die Nitrosoverbindung ist in Lauge löslich.

Zur Sulfurierung wurde die feste Substanz in etwas eisgekühltes 20-proc. Oleum eingetragen. Nach einer halben Stunde wurde auf Eis gegossen, wobei eine klare Lösung entstand. Nach Sättigung mit Kochsalz kristallisierte das Natriumsalz der Pyrrolsulfonsäure in feinen Nadelchen, die jedoch nicht einwandfrei von Kochsalz befreit werden konnten.

2,2',4,4'-Tetramethyl-5,5'-dicarbanilido-3,3'-dipyrrylmethan (X)

0,22 g 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureanilid werden in 5 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 0,5 ccm 40-proc. Formaldehydlösung und 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach 10 Min. langem Stehen beginnt das Dipyrrylmethan auszukristallisieren, Ausbeute 0,15 g. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln so schwer löslich, daß es nicht umkristallisiert werden konnte.

$C_{27}H_{28}O_2N_4$ (440,5) Ber. N 12,72 Gef. 13,14 N

2,2'-Dimethyl-5,5'-dicarbanilido-pyrrromethen-hydrobromid-(3,3')

0,1 g 2-Methylpyrrol-5-carbonsäureanilid werden in 2 ccm 100-proc. Ameisensäure in der Hitze gelöst und mit 3 Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Sofort kristallisiert das Dipyrrylmethen in glitzernden, ziegelroten Blättchen aus, die keinen Schmp. zeigen, Ausbeute 0,1 g.

Die Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und wurde daher zur Analyse mit Alkohol und Äther gewaschen und i. Hochv. bei 100° getrocknet.

$C_{25}H_{23}O_2N_4Br$ (491,4) Ber. C 61,09 H 4,72 N 11,40 Br 16,27
Gef. » 60,58 » 4,72 » 11,20 » 16,46

Die Substanz löst sich in viel Pyridin mit braun-gelber Farbe und wird mit Säuren wieder als Salz gefällt.

In wasserhaltigem Tetrahydrofuran suspendiert ergibt das Hydrobromid auf vorsichtigen Zusatz von n/10-NaOH zunächst eine orange gefärbte Lösung der Farbbase, die beim Stehen farblos wird durch Bildung der Carbinolbase. Beim Ansäuern kehrt die Farbe zurück.

4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-dicarbanilido-pyromethen-hydrobromid-(2,2') (XII)

Die Reaktion mit 3-Methyl-4-äthylpyrrol-2-carbonsäureanilid erfolgte erst in der Hitze. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung rot und wird schließlich undurchsichtig dunkelrot. Das Methen-hydrobromid fiel auf Wasserzusatz aus und wurde durch Umlösen aus Ameisensäure-Wasser gereinigt, es war nur undeutlich kristallin, besitzt keinen Schmelzpunkt und ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die rotviolette Farbe der Lösung in Methanol schlägt mit Lauge nach Gelbbraun um.

$C_{29}H_{31}O_2N_4Br$ (547,5) Ber. N 10,23 Gef. N 10,06

2,2',4,4'-Tetramethyl-5,5'-dicarbanilido-pyromethen-hydrobromid-(3,3') (XI)

Die Reaktion wurde ebenso wie zuvor mit dem 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureanilid vorgenommen. Erst nach 5-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad war die Lösung undurchsichtig dunkelbraun. Die Substanz war undeutlich kristallin, zeigte keinen Schmp. und wurde zur Reinigung aus Ameisensäure-Wasser unter Zusatz von Bromwasserstoff umgefällt. Die Lösung in Methanol ist rotbraun, mit Lauge gelbbraun. Die Analyse gab keine stimmenden Werte.

2,2'-Dimethyl-5,5'-dicarbanilido-3,3'-dipyrryl-trimethin-hydrobromid (XVI)

0,1 g 2-Methylpyrrol-5-carbonsäureanilid werden in 1,5 ccm Methanol heiß gelöst und nach Zugabe von 0,05 g β -Äthoxy-acrolein-acetal mit einigen Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Lösung wird intensiv rot und nach einiger Zeit beginnt das Trimethin-salz zu kristallisieren. Die Substanz wurde mehrere Male mit Methanol und Äther gewaschen und i. Hochv. bei 100° getrocknet. Schmp. 241° u. Zers., Ausbeute 0,1 g.

$C_{27}H_{25}O_2N_4Br$ (517,4) Ber. C 62,68 H 4,87
Gef. » 62,38 » 4,89

2,2',4,4'-Tetramethyl-5,5'-dicarbanilido-3,3'-dipyrryl-trimethinhydrobromid (XIV)

Die Darstellung geschah ebenso aus dem 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureanilid. Der gut kristallisierte rote Farbstoff besitzt den Schmp. 286° u. Zers., Ausbeute 0,1 g.

$C_{29}H_{29}O_2N_4Br$ (545,45) Ber. C 63,85 H 5,36 Br 14,64
Gef. » 61,92 » 5,48 » 14,31

4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthyl-5,5'-dicarbanilido-2,2'-dipyrryl-trimethin-hydrobromid (XV)

3-Methyl-4-äthylpyrrol-2-carbonsäureanilid wurde nach obiger Vorschrift umgesetzt. Aus der tief blau-grün gefärbten Lösung kristallisierten glitzernde Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 238°. Ein Überschuß von Äthoxy-acrolein-acetal ist zu vermeiden, da sonst die Kristallisation ausbleibt. Ausbeute 0,08 g.

$C_{31}H_{33}O_2N_4Br$ (573,6) Ber. C 64,98 H 5,75
Gef. » 64,73 » 5,60

2,4,3',5'-Tetramethyl-5-carbanilido-pyroketon-(3,2') (XIX)

0,7 g 2,4-Dimethyl-5-carbanilido-3-jodpyrrol wurden mit 0,3 g Magnesium und 0,5 g Benzaldehyd drei Tage in abs. Tetrahydrofuran gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Eisessig gelöst und mit Wasser zur Abscheidung gebracht. Im Filtrat war viel Jodion nachweisbar. Die harzige Substanz wurde in Chloroform gelöst, durch Zusatz von Benzin in kleinen Anteilen wurden zunächst Verunreinigungen ausgefällt, zuletzt erschienen fast farblose Kristalle vom Schmp. 150—155°. Nach zweimaligem Sublimieren i. Hochv. lag der Schmp. bei 155°. Die Ausbeute war sehr gering.

$C_{26}H_{21}O_2N_3$ (335,4) Ber. C 71,62 H 6,32 N 12,56
Gef. » 71,36 » 6,52 » 12,62

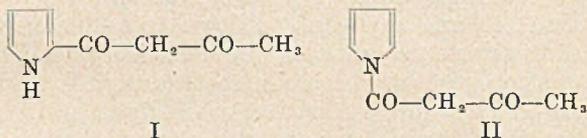
Umsetzung von Pyrrolen mit Diketen

Von Alfred Treibs und Karl-Heinz Michl

In gleicher Weise wie Isocyansäureester¹⁾ wird auch Diketen an Pyrrol und Homologe angelagert (I). Diketen lagert bekanntlich ganz allgemein primäre und sekundäre Amine zu Acetessigsäureamiden an.

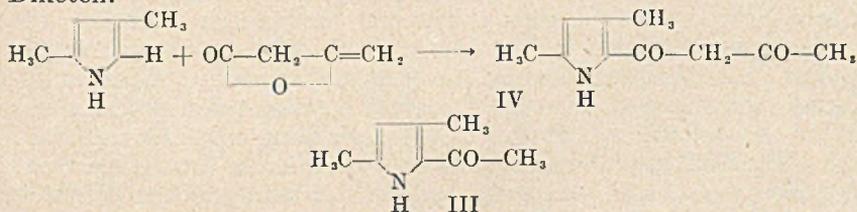


Zunächst vermuteten wir daher auch die Anlagerung am Pyrrol-N (II). Ein direkter Vergleich mit entsprechenden Verbindungen anderer Darstellung kam nicht in Betracht, da weder N- noch C-Acetoacetyl-Verbindungen der Pyrrolreihe bekannt sind.



Durch Behandlung mit starker Lauge läßt sich Acetyl abspalten und die entstehenden Acetylpyrrole mußten zur Konstitutionsaufklärung geeignet sein. An N-Acetylderivaten kennt man nur das flüssige N-Acetylpyrrol²⁾, C-Acetylverbindungen aber in größerer Zahl.

Aus dem Addukt des 2,4-Dimethylpyrrols mit Diketen (IV) wurde so ein Acetylpyrrol vom Schmp. 120° erhalten. Das 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol (III) besitzt den Schmp. 121°; wir stellten es zum Vergleich nach H. Fischer, B. Weiss, M. Schubert³⁾ durch Reaktion von 2,4-Dimethylpyrrol mit Acetonitril und Chlorwasserstoff her, und es erwies sich als identisch mit dem Spaltprodukt des Acetoacetyl-Derivates. Damit ist die Konstitution der Diketen-Anlagerungsprodukte bewiesen, die Reaktion vollzieht sich an der C-H-Gruppe unter H-Verschiebung und Öffnung des β-Enol-lactonringes genau wie die Reaktion der Oxy- und Aminogruppe mit Diketen.



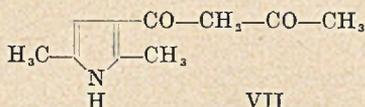
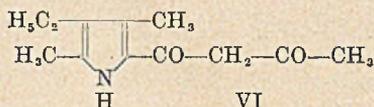
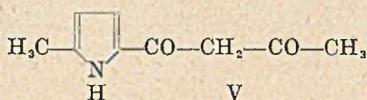
¹⁾ A. Treibs, W. Ott, A. 577, 119 (1952)

²⁾ Siehe dazu die Zusammenfassung von G. Ciamician, B. 37, 4238 (1904).

³⁾ B. 56, 1196 (1923).

Die Spaltung ist dann die sehr glatt verlaufende Säurespaltung eines 1,3-Diketons⁴⁾.

Die Umsetzung mit Diketen führte bisher zu den weiteren Acetoacetyl-pyrrolen V, VI, VII.



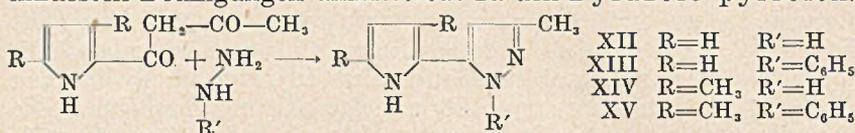
Auch das 3-Methyl-4-äthylpyrrol reagierte, jedoch konnte kein definiertes Umsetzungsprodukt gefaßt werden.

Die Reaktion verläuft also ganz analog den Additionsreaktionen der Isocyan säureester an Pyrrole, ein bemerkenswerter Unterschied ist aber die glatte Umsetzung des unsubstituierten Pyrrols und des 2,5-Dimethylpyrrols zum β -Acetoacetyl-Derivat (VII). Diketen übertrifft also das Phenylisocyanat etwas an Reaktionsfähigkeit. Andererseits ist die Addition des Diketens durch Katalysatoren sehr stark beeinflufßbar, im Gegensatz zu der der Isocyanate. Die Umsetzung wird in kleinem Maßstab am bequemsten ohne Lösungsmittel vorgenommen, wobei Pyrrol bereits bei Zimmertemperatur zu reagieren beginnt, während bei den Homologen Erwärmen auf 50–80° zum Einsetzen der Reaktion nötig ist. Zusatz von Natriumacetat oder anderen basischen Stoffen fördert die Addition, katalysiert jedoch bekanntlich auch die Polymerisation des Diketens. Das unsubstituierte Pyrrol ist demnach in diesem Falle am reaktionsfähigsten, während es mit den Isocyanaten wesentlich langsamer als die Homologen reagiert. Infolge des stark exothermen Charakters der Reaktion muß bei größeren Ansätzen entsprechend gekühlt oder ein indifferentes Verdünnungsmittel wie Benzol verwendet werden.

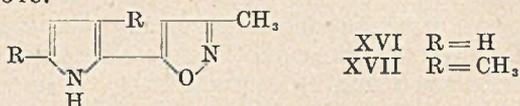
Die Ausbeuten sind gut, jedoch nicht immer quantitativ. N-Methylpyrrol gibt kein Addukt, negative Substituenten wie Carbäthoxy-, Acetyl-, Phenylgruppen verhindern ebenfalls die Anlagerung. Bei Versuchen mit 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol, 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol, 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurde ein neues Kondensationsprodukt des Diketens, das unter lebhafter CO₂-Entwicklung entsteht, erhalten. Die Konstitution der Verbindung, die nach der Gleichung: $5 C_4H_4O_2 \rightarrow C_{19}H_{16}O_6 + H_2O + CO_2$ unter der katalytischen Wirkung der Pyrrole gebildet wird, ist zweifellos sehr kompliziert.

⁴⁾ Siehe dazu Hans Hennecke, Chemie der β -Dicarbonylverbindungen, S. 131 (1950).

Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin führt unter mildesten Bedingungen unmittelbar zu den Pyrazolo-pyrrolen.

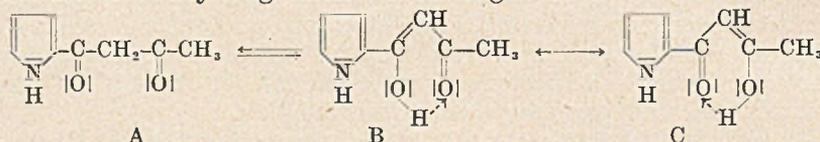


Ebenfalls bei Zimmertemperatur ergibt Hydroxylamin Isoxazolo-pyrrole.

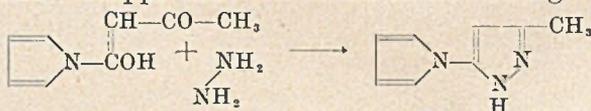


Bei diesen Formulierungen ist die Annahme gemacht, daß zunächst die vom Pyrrolkern entferntere Carbonylgruppe reagiert; die Formeln sind nicht streng bewiesen, aber sehr wahrscheinlich.

Im Gleichgewicht dürfte der durchkonjugierten Formel B besonderes Gewicht zukommen und die Carbonylgruppe von B sollte mit den Carbonylreagenzien zuerst reagieren.



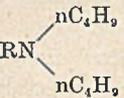
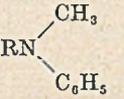
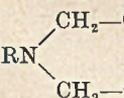
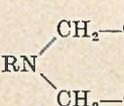
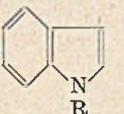
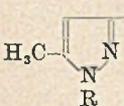
Als wir über die Konstitution der neuen Verbindungen noch im Zweifel waren, haben wir die Möglichkeit in Betracht gezogen, die Ringschlüsse mit Hydrazin und Hydroxylamin könnten auch mit der Säureamid-Gruppe ohne Lösen der Amidbindung erfolgen.



Acetessigsäureanilid reagiert bekanntlich genau wie Acetessigester mit Phenylhydrazin unter Bildung von Phenyl-methylpyrazolon unter Anilin-Abspaltung. Wir prüften nun eine Reihe von Acetessigsäureamiden sekundärer Amine und stellten fest, daß die Reaktion mit Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin in allen Fällen unter Abspaltung des Amins und Entstehung von Methylpyrazolon, Phenylmethylpyrazolon, Methylisoxazolon vor sich geht. Gleichzeitig verfolgten wir damit auch die Absicht, das Verhalten einiger heterocyclischer Verbindungen mit NH-Gruppe und aromatischem oder pseudo-aromatischem Charakter gegen Diketen zu prüfen. In allen Fällen erfolgte die Substitution an der NH-Gruppe, auch beim Indol, im Gegensatz zum Pyrrol. Die Umsetzung des Indols mit Diketen zum N-Acetoacetyl-Derivat ist

kürzlich auch von anderer Seite beschrieben worden⁷⁾. Die Bildung der Pyrazolone und des Isoxazolons konnte dabei als Nachweis der Reaktionsweise des Diketens dienen.

Die auf diese Weise untersuchten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

R = CH ₂ COCH ₂ CO-		Mol.-Gew.	Ber.		Gef.	
			C	H	C	H
	Sdp. 162°/15					
	*) C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N	191,2	69,09	6,85	69,40	6,90
	*) C ₈ H ₁₃ O ₂ N	155,2	61,91	8,44	61,74	8,44
	*) C ₉ H ₁₅ O ₂ N	169,2	63,87	8,94	63,60	8,95
	Schmp. 94° C ₁₂ H ₁₁ O ₂ N	201,2	71,62	5,51	71,34	5,49
	Schmp. 50° C ₇ H ₈ O ₂ N ₂	152,2	55,25	5,30	56,05	4,95
	*) C ₉ H ₁₂ O ₂ N ₂	180,2	59,98	6,71	60,22	6,80

Pyrrole reagieren auch mit Keten unter Addition an der Methin-
gruppe wie Frl. Ilse Thieme fand. 2,4-Dimethylpyrrol ergibt damit
das 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol (III).

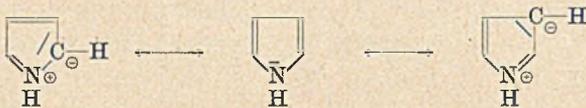
⁷⁾ Harley, Mason, Chem. and Ind. 1951, 886.

*) Diese flüssigen Verbindungen wurden nur in sehr kleiner Menge hergestellt und bei 100–120° im HV nach Art einer Sublimation destilliert, so daß keine genauen Siedepunkte angegeben werden können.

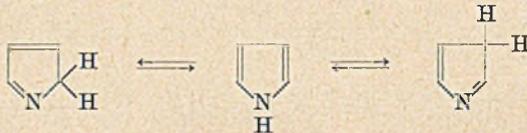
H. Staudinger und Suter⁸⁾ haben Diphenylketen auf Pyrrol einwirken lassen und ein Addukt gewonnen, das als N-Diphenylacetyl-Derivat gedeutet wird. Mit N-Methylpyrrol entstand eine Verbindung mit 2 Mol. Diphenylketen, welche in der Hitze in die Komponenten zerfiel. C. D. Nenitzescu und E. Salomonica⁹⁾ setzten es mit 2,4-Dimethylpyrrol um, erhitzen dann auf 150° zwecks Umlagerung des Acylrestes in α -Stellung und erhielten so das 2,4-Dimethyl-5-diphenylacetylpyrrol. Ob Diphenylketen tatsächlich zunächst mit der NH-Gruppe der Pyrrole reagiert, bedürfte noch der Nachprüfung.

Das Acetylpyrrol III hat Fr. Thieme auch noch auf einem dritten Weg erhalten, durch Umsetzung des 2,4-Dimethylpyrrols mit Thioessigsäure, die bekanntlich als Acetylierungsmittel wirkt.

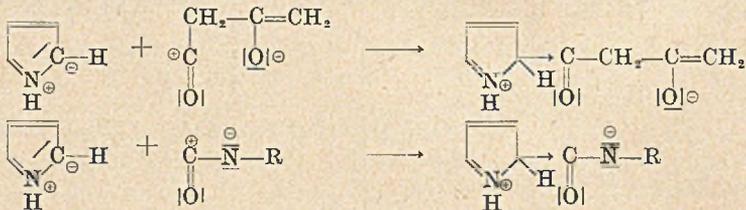
Die von uns aufgefundenen Additions- und Substitutions-Reaktionen der Pyrrole sind, ebenso wie die zahlreichen bekannten Pyrrol-Reaktionen auf Grund der Mesomerie des Pyrrolkerns verständlich.



Diese Auffassung ist der meist angenommenen Tautomerie zu den α - und β -Pyrrolenin-Formen vorzuziehen.

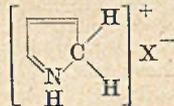


Die Anlagerungen von Diketen und ebenso von Isocyansäureestern erfolgen über die polaren Grenzformeln.



Insbesondere läßt sich auch die Rolle saurer Katalysatoren, die bei vielen Reaktionen die C-Substitution fördern, über die wahr-

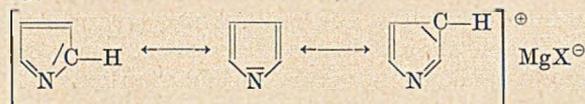
scheinlich bevorzugte mesomere Grenzformel



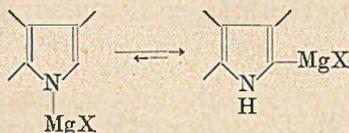
⁸⁾ B. 53, 1096 (1920).

⁹⁾ B. 64, 1924 (1931).

verstehen, die mit dem Salz der tautomeren α -Pyrroleninformel identisch ist und wovon ein Proton leicht abspaltbar sein sollte. F. Runge¹⁰⁾ vertritt mit Recht die Mesomerie-Auffassung für die Grignard-Verbindungen der Pyrrolreihe mit ionogenem Bindungszustand.



Bei Annahme einer Umlagerung der N- zur C-Verbindung



der sich auch H. Fischer und H. Orth¹¹⁾ anschließen, müßte das C-Derivat mit dem Grignard-Reagens weiterreagieren. Die Zerewitinoff-Bestimmungen sollten also bei einfachen α -freien Pyrrolen mindestens 2 aktive H-Atome ergeben, während 1 gefunden wird¹²⁾. Die Mesomerievorstellung mit MgX in Ionenbindung schließt auch die Bildung Grignardscher Verbindungen der N-Alkylpyrrole aus, kann also alle Tatsachen erklären. Die Protonenbeweglichkeit im Pyrrol ist nicht so groß, daß es wie bei Acetylenen zu einer echten Übertragungsreaktion mit C-MgX-Bildung käme. Runge stellt die Pyrrole in dieser Hinsicht mit den Acetylenen in eine Reihe¹³⁾, das widerspricht aber seiner eigenen Mesomerie-Vorstellung.

Auch die mehrfach vertretene Auffassung, Substituenten würden zuerst am Pyrrolstickstoff angreifen und dann in α - oder β -Stellung wandern, ist damit überflüssig. Die beobachteten Umlagerungen von Alkyl-, Acyl-, Pyridyl-Gruppen treten vielfach erst bei ziemlich hohen Temperaturen ein¹⁴⁾.

Die Ausbildung der mesomeren Grenzformeln und damit die Reaktionsfähigkeit wird bei Pyrrolderivaten sehr stark von der Art und Zahl der Substituenten beeinflusst. Alkylgruppen als C-Substituenten steigern die Reaktionsfähigkeit, während sie diese als N-Substituenten ebenso wie negative Reste (im Sinne der Benzol-Substitutionsregeln) in α - und β -Stellung stark vermindern, ohne sie prinzipiell zu ändern. Die negativen Substituenten ihrerseits

¹⁰⁾ Organometallverbindungen, S. 551 (1944).

¹¹⁾ Siehe Fußnote 5, S. 122.

¹²⁾ H. Fischer und J. Postowsky H. 152, 300 (1926); H. Fischer und E. Walter, B. 60, 1987 (1927); H. Fischer und P. Rothmund, B. 61, 1268 (1928).

¹³⁾ Siehe Fußnote 10, S. 222.

¹⁴⁾ Ciamician, B. 37, 4225 (1904); ⁵⁾ S. 27 ff.

erfahren durch den Pyrrolring eine beträchtliche Stabilisierung unter starker Verminderung ihrer Reaktionsfähigkeit. Die Kern-carbäthoxygruppe ist z. B. sehr reaktionsträge, sie wird ziemlich schwer verseift, reagiert nicht oder nur sehr schwer mit Ammoniak oder Anilin, schwer mit Hydrazin und nicht oder schwer mit Lithium-aluminiumhydrid¹⁵⁾. Die freie Carboxylgruppe wird allerdings in manchen Fällen äußerst leicht abgestoßen, wie z. B. bei 2,4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäure und 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbon-säure, während sie in der 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-carbonsäure erst bei hoher Temperatur abgespalten wird. Besonders auffällig bei der allgemein großen Reaktionsfähigkeit der Pyrrole ist die extrem schwere Hydrierbarkeit¹⁶⁾ des Kernes, ganz unab-hängig von der C-Substitution, wogegen Substitution am Pyrrol-N normale Hydrierbarkeit (im Vergleich mit anderen aromatischen Heterocyclen) bewirkt. Diese Beispiele sollen zeigen, daß eine bis ins einzelne gehende theoretische Deutung der Reaktionen in der Pyrrolreihe die größten Schwierigkeiten bereitet.

Die wesentlich glattere Decarboxylierungsreaktion freier Pyrrol-carbonsäuren beim Kochen mit Wasser¹⁷⁾, gegenüber der früher üblichen trockenen Destillation, zeigt, daß die Auffassung von B. Eistert¹⁸⁾ dieser Reaktion als einer Substitutionsreaktion durch ein Proton auch für diesen Fall zu Recht besteht.

Beschreibung der Versuche

2-Acetoacetyl-pyrrol (I)

6,7 g (0,1 Mol) Pyrrol werden mit 9,3 g (0,1 Mol) Diketen versetzt. Das für diesen und die folgenden Versuche verwendete Diketen enthielt etwas Essig-säureanhydrid. Die Reaktion springt selbständig an und verläuft unter starker Wärmetönung, durch Kühlung wird die Temperatur auf 45–50° gehalten. Nach Beendigung der Reaktion kristallisiert das Ganze beim Abkühlen, das Reaktionsprodukt wird aus Benzol oder Benzol umkristallisiert und zur Analyse bei 80° im Hochv. sublimiert. Schmp. 87°, Ausbeute 60%.

$C_8H_8O_2N$ (151,16)	Ber. C 63,50	H 6,00	N 9,27
	Gef. » 63,67	» 5,96	» 9,10

Das hellgrüne Kupfersalz wird mit Kupferacetat aus Methanol-Wasser erhalten, Schmp. 238°. Mit Ameisensäure und Bromwasserstoff tritt violette Färbung auf, Eisenchloridreaktion blau-grün.

2,4-Dimethyl-5-acetoacetyl-pyrrol (IV)

Nach Zugabe einer Spur Natriumacetat zu einer molaren Mischung von 2,4-Dimethyl-pyrrol und Diketen beginnt die Reaktion bei 80° und wird durch Kühlung bei 60° weitergeführt. Aus Benzol umkristallisiert Schmp. 108°, Aus-beute 75%. Zur Analyse wurde, wie auch bei allen folgenden Substanzen, im Hochv. sublimiert.

$C_{10}H_{12}O_2N$ (179,21)	Ber. N 7,82	Gef. N 8,22
-----------------------------	-------------	-------------

¹⁵⁾ A. Treibs, H. Scherer, A. 577, 139 (1952).

¹⁶⁾ F. K. Signaigo, H. Adkins, Am. Soc. 58, 709, 1122 (1936).

¹⁷⁾ A. Treibs, R. Schmidt, A. 577, 105 (1952).

¹⁸⁾ B. Eistert, Chemismus und Konstitution, Teil 1, S. 309 (1948).

Die Eisenchloridreaktion ist leuchtend grasgrün, das lindgrüne Kupfersalz hat den Schmp. 216°. Mit Ameisensäure und Bromwasserstoff tritt rote Färbung auf.

2-Methyl-5-acetoacetyl-pyrrol (V). Die Reaktion verläuft ebenso wie beim 2,4-Dimethyl-pyrrol. Schmp. 94°.

$C_9H_{11}O_2N$ (165,19) Ber. N 8,49 Gef. N 8,62

Eisenchloridreaktion grasgrün, hellgrünes Kupfersalz vom Schmp. 222°.

2,5-Dimethyl-3-acetoacetyl-pyrrol (VII). Die Reaktion verläuft wie beim 2,4-Dimethyl-derivat, aus Benzol umkristallisiert ist der Schmp. 89°, Ausbeute 60%.

$C_{10}H_{13}O_2N$ (179,21) Ber. N 7,81 Gef. N 7,93

2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-acetoacetyl-pyrrol (VI). Gleiche Mengen Krypto-pyrrol und Diketen wurden auf dem Wasserbad umgesetzt, wobei die Temperatur auf 102° stieg. Das erstarrte Reaktionsprodukt wurde aus Benzin umkristallisiert, Schmp. 88°.

2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrroketon-(3,2') (VIII)

Je 1,5 g 2-Acetoacetyl-pyrrol und Isonitroso-acetessigester werden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g Zinkstaub in Anteilen versetzt. Die Temperatur wird bei 80° gehalten. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Zinkstaubs wird mit Wasser gefällt. Das Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert, wobei Animpfen die langsam verlaufende Kristallisation bewirkt. Beim Sublimieren im Hochv. wurde bei 100° noch etwas Ausgangsmaterial entfernt; das Pyrroketon sublimierte bei 170°. Schmp. 193°. Durch Verwendung eines Überschusses von Isonitroso-acetessigester kann man die Umsetzung vervollständigen.

$C_{11}H_{16}O_3N_2$ (260,28) Ber. C 64,60 H 6,20
Gef. » 64,86 » 6,15

2,4,3',5'-Tetramethyl-5-carbäthoxy-pyrroketon-(3,2') (IX)

2,4-Dimethyl-5-acetoacetyl-pyrrol wurde ebenso mit Isonitroso-acetessigester umgesetzt. Schmp. 222°.

$C_{16}H_{20}O_3N_2$ (288,34) Ber. C 66,64 H 6,99 N 9,72
Gef. » 66,58 » 6,83 » 9,73

3,5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrroketon-(2,2') (X)

1,5 g 2-Acetoacetyl-pyrrol werden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1 g Natriumnitrit isonitrosiert. Nach Zugabe von 2 g Acetessigester wird mit 2 g Zinkstaub reduziert. Nach Abfiltrieren des nicht umgesetzten Zinkstaubs kristallisiert die Verbindung mit Wasser. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und Sublimation im Hochv. bei 150° liegt der Schmp. bei 186°.

$C_{14}H_{16}O_3N_2$ (260,28) Ber. C 64,60 H 6,20
Gef. » 64,37 » 6,31

3,5,3',5'-Tetramethyl-4-carbäthoxy-pyrroketon-(2,2') (XI)

Das Pyrroketon wird ebenso aus 2,4-Dimethyl-5-acetoacetyl-pyrrol erhalten. Nach Sublimation im Hochv. bei 200° Schmp. 219°.

$C_{16}H_{20}O_3N_2$ (288,34) Ber. C 66,64 H 6,99
Gef. » 66,82 » 6,89

2-[3'-Methylpyrazolo-(5')]-pyrrol (XII)

0,75 g 2-Acetoacetyl-pyrrol werden in Methanol gelöst und mit 0,25 ccm Hydrazinhydrat versetzt, die Reaktion tritt unter Erwärmen ein. Nach Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung kristallisiert das Produkt nach einigem

Stehen. Schmp. 133°. Durch Umkristallisieren und Sublimation im Hochv. bei 120° ändert sich der Schmp. nicht mehr.

$C_8H_3N_3$ (147,18)	Ber. C 65,28	H 6,16
	Gef. » 65,26	» 6,21

2,4-Dimethyl-5-[3'-methylpyrazolo-(5')]-pyrrol (XIV)

Die Darstellung erfolgte ebenso mit 2,4-Dimethyl-5-acetoacetyl-pyrrol, Schmp. 162°.

$C_{10}H_{13}N_3$ (175,23)	Ber. C 68,54	H 7,48
	Gef. » 68,44	» 7,29

2-[1'-Phenyl-3'-methyl-pyrazolo-(5')]-pyrrol (XIII)

0,75 g 2-Acetoacetyl-pyrrol werden in Methanol mit 0,55 g Phenylhydrazin versetzt, wobei die Reaktion alsbald einsetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 138°, keine Änderung nach der Sublimation.

$C_{14}H_{13}N_3$ (223,27)	Ber. C 75,31	H 5,87
	Gef. » 75,31	» 5,70

2,4-Dimethyl-5-[1'-phenyl-3'-methylpyrazolo-(5')]-pyrrol (XV)

Die Umsetzung erfolgte in Alkohol, umkristallisiert aus Äther-Benzin. Nach der Sublimation liegt der Schmp. bei 120°.

$C_{16}H_{17}N_3$ (251,32)	Ber. C 76,46	H 6,82	N 16,72
	Gef. » 76,83	» 6,60	» 16,43

2-[3'-Methylisoxazolo-(5')]-pyrrol (XVI)

Die Umsetzung äquivalenter Mengen 2-Acetoacetyl-pyrrol mit Hydroxylamin-hydrochlorid erfolgt in Methanol unter Selbsterwärmung, das Produkt kristallisiert aus in Blättchen vom Schmp. 132°, nach Sublimation im Hochv. Schmp. 133°.

$C_8H_8ON_2$ (148,16)	Ber. C 64,85	H 5,44
	Gef. » 64,79	» 5,46

2,4-Dimethyl-5-[3'-methylisoxazolo-(5')]-pyrrol (XVII)

Die Darstellung erfolgt ebenso mit 2,4-Dimethyl-5-acetoacetyl-pyrrol, Schmp. 148°.

$C_{10}H_{12}ON_2$ (176,21)	Ber. C 68,16	H 6,86
	Gef. » 68,16	» 6,77

Kondensationsprodukt des Diketens

Beim Versuch einer Umsetzung von 0,1 Mol 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol mit 0,1 Mol Diketen mit einer Spur Natriumacetat erfolgte beim Erhitzen auf dem Wasserbad lebhaftere Reaktion unter Kohlendioxydentwicklung. Durch Umkristallisieren aus Methanol und aus Benzin konnte eine gut kristallisierte Verbindung vom Schmp. 231° erhalten werden. Die gleiche Substanz entstand mit 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol. Sie gibt keine Ehrlich'sche Pyrrolreaktion und enthält keinen Stickstoff, die Eisenchloridreaktion ist negativ. Zur Analyse wurde im Hochv. bei 200° sublimiert.

$C_{12}H_{16}O_6$ (340,32)	Ber. C 67,05	H 4,74
	Gef. » 66,72, 66,77	» 4,64, 4,73

Reduktionen mit Lithium-aluminium-hydrid in der Pyrrol-Reihe.

Di-alkylpyrryl-methane und Polymethane

Von *Alfred Treibs* und *Hildegard Scherer*

(Mit 1 Figur im Text)

Die vielgebrauchte Methode der Reduktion mit Lithium-aluminium-hydrid ist in der Pyrrol-Reihe bisher noch nicht angewendet worden. In Frage käme in erster Linie die Umwandlung von Carboxylgruppe und Aldehydgruppe in die Carbinolgruppe, entsprechend der wichtigsten Wirkungsweise dieses Reduktionsmittels¹⁾, da diese Carbinole für Synthesen geeignete Ausgangsstoffe wären.

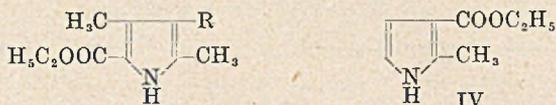
Verbindungen mit Oxymethylgruppen in α - und β -Stellungen des Pyrrols sind bereits bekannt, doch handelt es sich in allen Fällen, abgesehen von einigen Derivaten des unsubstituierten Pyrrols, um Tetra-Substitutionsprodukte mit Carbäthoxygruppen²⁾. Diese Carbinole sind reaktionsfähig und kondensieren sich leicht zu Dipyrrylmethanen, wobei ein Molekül die Oxymethylgruppe unter Bildung von Formaldehyd verliert und mit einem zweiten in Reaktion tritt. Bei der Bildung von Dipyrrylmethanen aus Pyrrolen mit Formaldehyd sind sie Zwischenprodukte²⁾. Carbinole nur alkylsubstituierter Pyrrole sind nicht bekannt, und man muß erwarten, daß sie äußerst reaktionsfähig sind.

Bei der Behandlung von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol (I) mit LiAlH_4 wurde keine Reaktion erzielt, auch wenn man das Reagens in großem Überschuß und statt Äther siedendes Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendete. Das Ausgangsmaterial wurde fast quantitativ zurückgewonnen. Auch 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd (II) wurde trotz 12-stündigem Kochen in Tetrahydrofuran zum großen Teil unverändert wiedergewonnen, doch war ein Anteil verharzt, was auf Angriff schließen läßt. 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol (III) war nach 12-stündigem Kochen in siedendem Tetrahydrofuran völlig umgesetzt. Die helle Reaktionslösung wurde nur mit Wasser zerlegt, um das zweifellos sehr säureempfindliche Reaktionsprodukt zu schonen. Aus dem sich rasch dunkel färbenden Aluminiumhydroxyd-Niederschlag konnte jedoch keine definierte Verbindung isoliert werden. Ganz ähnlich verhielt sich 2-Methyl-3-carbäthoxypyrrol (IV), das in siedendem Äther

¹⁾ R. F. Nystrom, W. G. Brown, Am. Soc. **69**, 1197, 2548 (1947).

²⁾ H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. 1, 137ff. (1934). Die Literatur ist in dem betreffenden Kapitel der Monographie zusammengestellt.

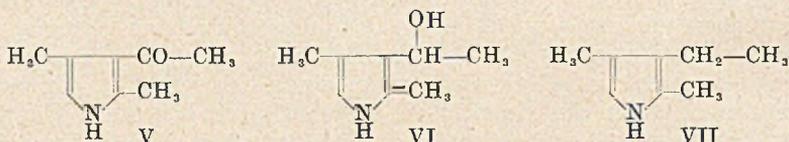
umgesetzt wurde. In beiden Fällen war kein Ausgangsmaterial mehr festzustellen.



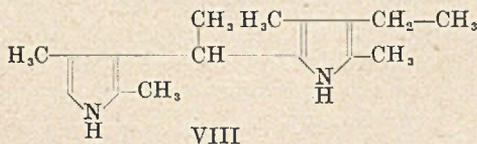
I R = H II R = CHO III R = COOC₂H₅

Damit war gezeigt, daß die Reduktion von Carbäthoxy- und Aldehydgruppen sehr schwer erfolgt und abhängt von der Zahl und Stellung der Substituenten. Die entstandenen Reduktionsprodukte erwiesen sich jedoch als zu empfindlich für eine Isolierung.

Die Reduktion des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols (V) sollte zum sekundären Alkohol führen. Auch derartige sekundäre Alkohole sind bereits bekannt, allerdings ebenfalls nur mit stabilisierender Carbäthoxygruppe im Molekül²⁾.

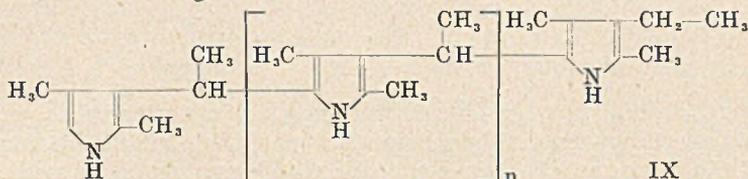


Die Reduktion des Acetylpyrrols ist in siedendem Äther in fünf Stunden nicht vollständig. Als Reaktionsprodukt entsteht nicht das Oxyäthylpyrrol (VI), sondern eine Verbindung mit tieferem Siedepunkt, als man ihn für einen Alkohol erwarten müßte. Durch Wasserabspaltung hätte das Vinylderivat gebildet werden können; das war jedoch nicht der Fall, es liegt Kryptopyrrol (VII) vor, das durch Analyse sowie Benzoylverbindung und α -Carbonsäureanilid³⁾ identifiziert wurde. Außerdem sind noch höher molekulare Anteile vorhanden. Eine höher siedende Fraktion, deren Analyse fast genau auf Kryptopyrrol stimmte, enthielt noch etwas Kryptopyrrol, das als Pikrat gefaßt werden konnte, bestand aber in der Hauptsache aus einem wesentlich höher siedenden Bestandteil, für den nur die Formel eines α,β -Dipyrrol-methans (VIII) in Frage kommt.



³⁾ A. Treibs und K.-H. Michl, A. 577, 115 (1952). A. Treibs und W. Ott, A. 577, 119 (1952).

Die Bildung höher molekularer Produkte ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß intermediär entstandenes Oxy-äthylpyrrol (VI) mit Kryptopyrrol (VII) zum Dipyrrylmethan (VIII) und mit sich selbst zum Polymethan (IX) reagiert, wobei Aluminium-Verbindungen wohl als Kondensationsmittel mitgewirkt haben mögen.

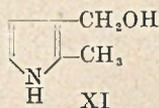
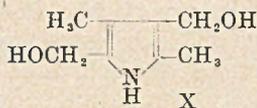


Der Destillationsrückstand dürfte aus diesem Polymethan bestehen. Weiter unten werden noch Beweise für diese Auffassung beigebracht.

Die Reduktion ist demnach zum Teil in der erwarteten Weise erfolgt, der sekundäre Alkohol ist jedoch infolge von Sekundärreaktionen nicht erhalten geblieben. Die Bildung des Kryptopyrrols ist eine anomale Reaktion des LiAlH_4 . Kürzlich haben L. H. Conover und D. S. Tarbel⁴⁾ eine ähnliche „Überreduktion“ des 2-Amino-4-methyl-5-carbäthoxythiazols zum Dimethyl-Derivat beobachtet.

Bei einem Versuch, wobei zum Unterschied von allen anderen mit nicht abdekantierter LiAlH_4 -Lösung gearbeitet wurde, sondern der Al-Schlamm in der Reaktionslösung enthalten war, entstand nur hochmolekulares Produkt, das sich beim Destillationsversuch bei 250° zersetzte. Als Spaltprodukt konnte 2,4-Dimethylpyrrol nachgewiesen werden, dessen Bildung bei der Zersetzung eines Polymethans (IX) verständlich ist.

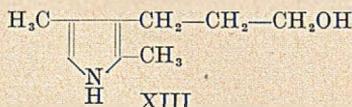
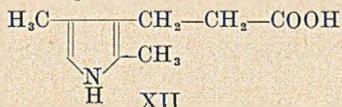
Die bei der Reduktion der Verbindungen III und IV zu erwartenden Carbinole X und XI



reagierten offenbar sofort durch Kondensation zu ähnlichen hochmolekularen Verbindungen. X sollte leicht Formaldehyd abspalten und XI müßte besonders reaktionsfähig sein, wie auch das zugrunde liegende 2,3-Dimethylpyrrol. Aus diesem Grunde ist auch durch Verschärfung der Reduktionsbedingungen, etwa Verwendung höher siedender Lösungsmittel, kein Fortschritt bei den besonders schwer reagierenden Verbindungen I und II zu erwarten.

⁴⁾ Am. Soc. 72, 5221 (1950).

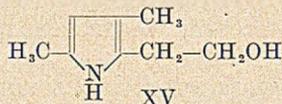
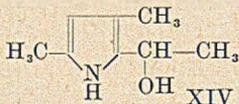
Die Reduktion der Kryptopyrrol-carbonsäure (XII) mit LiAlH_4 verläuft vollkommen normal und ergibt in guter Ausbeute das erwartete 2,4-Dimethyl-3-(ω -propanol) (XIII), eine hochviskose, gelatinöse Flüssigkeit, ein interessantes Ausgangsmaterial für weitere Synthesen.



Der Alkohol gibt ein Pikrat und reagiert mit Phenylisocyanat, wobei allerdings die Analyse keine Entscheidung zuläßt, ob nur das Urethan oder das Urethan- α -carbanilido-Derivat gebildet wird.

Damit ist gezeigt, daß die Methode der LiAlH_4 -Hydrierung auch in der Pyrrolreihe an geeigneten Derivaten präparativ vorteilhaft durchführbar ist.

Zur Ergänzung haben wir noch einige Carbinole durch Grignard-sche Synthese hergestellt. Durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des Dimethyl-pyrrols mit Acetaldehyd und mit Äthylenoxyd wurden 2,4-Dimethyl-5-(1-oxyäthyl)-pyrrol (XIV) und 2,4-Dimethyl-5-(2-oxyäthyl)-pyrrol (XV) gewonnen.



K. Hess⁵⁾ hatte auf diese Weise bereits Pyrrol mit Propylenoxyd umgesetzt; Reaktionen von Pyrrolhomologen mit Äthylenoxyd und auch mit Aldehyden scheinen noch nicht durchgeführt worden zu sein. Die beiden Carbinole geben wiederum Addukte mit Phenylisocyanat, deren Analyse keine sichere Entscheidung zuläßt, ob 1 oder 2 Mol addiert wurden, wahrscheinlich ist nur das Urethan gebildet worden. Sowohl der primäre wie auch bemerkenswerter Weise der sekundäre Alkohol sind durchaus stabile Stoffe, die sich destillieren lassen. Daß sie bei der LiAlH_4 -Hydrierung nicht erhalten werden, liegt nur an der schweren Reduzierbarkeit der kerngebundenen Carboxyl-, bzw. Carbonylgruppe und der kondensierenden Wirkung der Al-Verbindungen.

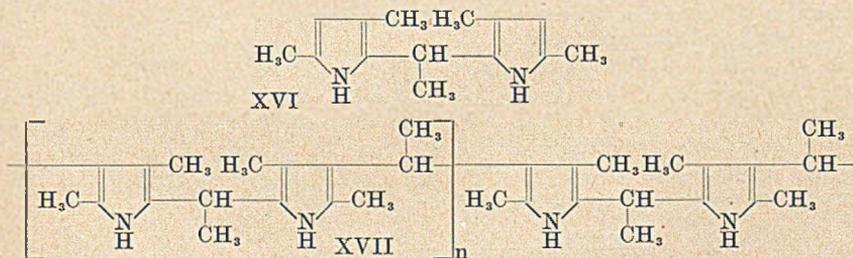
Dipyrryl-methane sind in großer Zahl dargestellt worden, aber bisher konnte kein einziges α, α' -Dipyrrylmethan eines am Stickstoff freien Alkylpyrrols erhalten werden. Abgesehen vom unsubstituierten α, α' -Dipyrrylmethan kannte man nur Derivate, die gleichzeitig stabilisierende negative Reste, Carbäthoxy-, Acetyl-, Nitril-, Cyanmethyl-, substituierte Vinylgruppen oder aber eine Oxygruppe

⁵⁾ B. 46, 3117 (1913); s. auch M. S. Taggart, G. H. Richter, Am. Soc. 56, 1385 (1934).

tragen. A. H. Corwin und Quattlebaum⁶⁾ stellten das Dipyrrolmethan des 1,2,4-Trimethyl-3-äthylpyrrols dar, welches sehr luftempfindlich ist, aber aus Alkohol umkristallisierbar war. Etwas stabiler sind offenbar die alkylierten N-freien β, β' -Dipyrrolmethane. H. Fischer und E. Bartholomäus⁷⁾ und H. Fischer und C. Nenitzescu⁸⁾ hatten solche isolieren können. N-freie Alkylpyrrole werden mit wachsender Zahl der Alkylgruppen zunehmend autoxydabler, und diese Eigenschaft muß bei den alkylierten Pyrromethanen noch ausgeprägter sein, da man bei Versuchen, sie zu gewinnen, nur die Methene oder Verharzungsprodukte feststellen konnte.

Bei den Reduktionsversuchen mit LiAlH_4 wurde nun die Bildung eines Dipyrrolmethans (VIII) sehr wahrscheinlich gemacht. Durch Umsetzung von 2,4-Dimethylpyrrol mit der halbmolaren Menge Acetaldehyd im völlig gefüllten Einschmelzröhrchen konnte ohne besondere Schwierigkeit ein destillierbares, farbloses, öliges Kondensationsprodukt gefaßt werden, dem nur die Konstitution eines α -Dipyrromethans (XVI) zukommen kann. An der Luft färbte es sich alsbald gelbbraun, offenbar infolge Bildung des entsprechenden Methens.

Erwärmt man äquimolare Mengen 2,4-Dimethylpyrrol mit Acetaldehyd gelinde im Einschmelzrohr, so findet alsbald Reaktion unter Wasserabscheidung statt. Das zunächst gebildete Öl geht durch Erhitzen auf 100–120° in einen harten, spröden, farblosen Körper über, der an der Luft sehr rasch dunkelbraun wird. Dabei kann es sich nur um die Bildung eines Poly-Kondensationsproduktes handeln, dem die Struktur XVII zukommen muß. In erster Stufe wird die Bildung des α -Methans (XVI) erfolgen, das sich dann in β -Stellung zu XVII weiter kondensiert.



Mit wäßrigem Formaldehyd im Mol-Verhältnis 1:1 erhält man ein ganz ähnliches Ergebnis.

Die aufgefundenen Reaktionen sind keine unregelmäßigen Verharzungen, wie sie in der Pyrrolreihe so häufig vorkommen, sondern

⁶⁾ Am. Soc. 53, 1081 (1936).

⁷⁾ H. 83, 58 (1912).

⁸⁾ A. 443, 113 (1925).

verlaufen in klar übersehbarer Weise. Bei Verwendung des 2-fach substituierten 2,4-Dimethylpyrrols, das noch 2 kondensationsfähige Stellen besitzt, erhält man linear gebaute Poly-kondensate, die in ihrem Aufbau prinzipiell vollkommen den Formaldehyd-Kondensaten der bifunktionellen *o*-, und *p*-Kresole entsprechen, den nicht erhärtenden Phenolharzen. Die oft betonte Analogie der Pyrrole und Phenole ist damit um eine weitere vermehrt; die (1-Oxyalkyl)-pyrrole entsprechen in ihren Reaktionen den Oxybenzylalkoholen, die Vielseitigkeit des Pyrrolmoleküls läßt jedoch noch größere Variationsmöglichkeiten zu.

Beschreibung der Versuche

Reduktion von 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol (V)

5 g Acetylpyrrol wurden mit 100 ccm ätherischer Lösung von LiAlH_4 , die 0,6 g (150% d. Th.) enthielten, 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hydrolysiert wurde mit verd. Natronlauge, wobei Wasserstoff-Entwicklung noch vorhandenes Hydrid anzeigte. Nach Abgießen des Äthers schüttelte man noch mehrere Male mit Äther aus, nach dem Abdestillieren kristallisierten 1,5 g unverändertes Acetylpyrrol. Der braune, ölige Rückstand wurde i. Hochv. bei 0,2 mm destilliert. Die erste Fraktion wurde bei einer Badtemperatur von 50—70° aufgefangen, die zweite bei 70—120°.

1. Frakt., dünnes, wasserklares Öl, Kryptopyrrol (VII).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ (123)	Ber. C 78,05	H 10,57	N 11,38
	Gef. » 78,39	» 10,58	» 11,61

N-Benzoylverbindung Schmp. 137° aus Alkohol-Wasser.

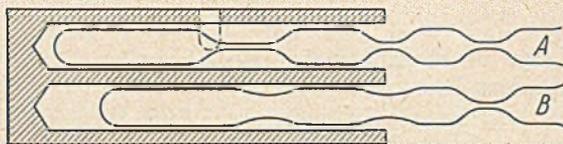
$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$ (227)	Ber. C 79,29	H 7,49	
	Gef. » 78,82	» 7,60	

α -Carbonsäureanilid, Schmp. 137° aus Alkohol-Wasser. Beide Derivate gaben mit Vergleichspräparaten keine Mischschmp.-Depression.

2. Frakt., gelbliches, viskoses Öl.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ (123)	Ber. C 78,05	H 10,57	N 11,38
$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2$ (244)	„ » 78,70	» 9,84	» 11,48
	Gef. » 77,64	» 10,51	» 11,61

Die Verbindung gibt kein Pikrat, es kristallisierte nur eine kleine Menge eines gelben Pikrates vom Schmp. 134°, das sich als Kryptopyrrol-Pikrat erwies und mit einem Vergleichspräparat keine Depression zeigte.



Für die Vakuumdestillation kleiner und kleinster Mengen luftempfindlicher Stoffe bewährte sich ein einfaches Destilliergerät, das aus einem Reagensglas leicht herstellbar ist und schon früher gute Dienste geleistet hatte (s. Figur).

Das Röhrchen A läßt sich leicht füllen, wenn man erst einige Tropfen Äther einbringt, leicht erwärmt und nun die ätherische Lösung des Destilliergutes einießt. Der Äther kann nach Einsaugen leicht verdampft werden. Stellt man, wie in der Zeichnung gezeigt, zwei Vorlagen her, so kann auch eine Fraktionierung vorgenommen werden, indem erst bei tiefer Temperatur die erste Vorlage mitgeheizt wird und dann nach Herausziehen darin die höher siedende Fraktion aufgefangen wird. Nun wird i. V. abgeschmolzen. Die Vorlagen können bei einiger Vorsicht sogar im geöffneten Zustand in ein neues Rohr größerer Dimension eingeschmolzen werden, damit ohne Verwendung von neuem Lösungsmittel und bei kürzester Verweilzeit an der Luft die Destillation wiederholt werden kann. Als Heizbad dient ein mit Asbest isolierter Aluminiumblock aus einem runden Aluminiumstab, der eine Thermometerbohrung und vier Längsbohrungen aufweist, wovon durch den exzentrisch geführten Schnitt nur zwei zu sehen sind.

Siedepunkte werden zwar nicht direkt gemessen, liegen aber nur wenig über der Blocktemperatur. Die Destillate lassen sich infolgedessen fast ohne Überhitzung und leicht völlig farblos erhalten, vor allem treten auch keine Verluste an Substanz auf.

Für Zwecke der Sublimation gibt man den Röhren zweckmäßig die Form B, oder läßt das Reagensglas glatt und versieht es nur mit dem Kapillarteil, um im Bedarfsfall abschmelzen zu können. Der Aluminiumblock, der an einem Eisenstab befestigt ist und in jeder Lage eingespannt werden kann, dient auch als sehr brauchbarer Mikrobombenofen.

Bei einem weiteren Reduktionsversuch wurden 5 g Acetylpyrrol in die nicht abdekantierte Lösung des LiAlH_4 entsprechend etwa 3 g, also mit sehr großem Überschuß, eingetragen und 4 Stunden unter dauerndem Rühren gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorher, 2 g Ausgangsmaterial wurden zurückgewonnen. Der lösliche Anteil wurde im Destillationskolben i. V. destilliert. Erst bei 250° ergab sich ein Destillat unter Zersetzungserscheinungen, das nochmals im Pregelschen Mikrodestilliergerät destilliert wurde und bei 10 mm bei einer Badtemperatur von 78° überging.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$ (95)	Ber. C 75,79	H 9,47	N 14,74
	Gef. » 76,27	» 9,70	» 14,02

2-Carbonsäureanilid, Schmp. 161° , gab mit dem des 2,4-Dimethylpyrrols keine Depression.

Reduktion von Kryptopyrrolcarbonsäure (XII)

3,5 g Kryptopyrrolcarbonsäure wurden aus der Hülse zu einer ätherischen Lösung von 2,5 g LiAlH_4 extrahiert, insgesamt wurde 3 Stunden gekocht. Die Zerlegung erfolgte nur mit Wasser, das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert. Das in guter Ausbeute entstandene 2,4-Dimethyl-3(ω -oxypropyl)pyrrol (XIII) destillierte bei einer Badtemperatur von $180\text{--}220^\circ/0,2$ in der beschriebenen Mikroapparatur. Nach Abkühlung wurde das fast farblose, ölige Destillat hochviskos und eigenartig gelatinös.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$ (153)	Ber. C 70,06	H 9,80	N 9,15
	Gef. » 69,92	» 9,64	» 8,59

Die Umsetzung mit Phenylisocyanat erfolgte durch Behandeln von 0,5 g des Pyrrols mit 1 g des Reagens in der Kälte. Nach Abtrennung von etwas Diphenylharnstoff durch Lösen in Chloroform erfolgte Kristallisation aus Alkohol-Wasser, Schmp. 143° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (272)	Ber. N 10,30	Gef. N 10,75
$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ (379)	Ber. N 10,70	

Das Pikrat des Carbinols (XIII) kristallisierte aus alkoholischer Lösung in dicken gelben Kristallen, nach Umkristallisieren Schmp. 116° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4$ (382)	Ber. N 14,65	Gef. N 14,22
--	--------------	--------------

2,4-Dimethyl-5-(1-oxyäthyl)-pyrrol (XIV)

Zur Grignard-Lösung aus 9,5 g Dimethylpyrrol wurden 8 g frisch dest. Acetaldehyd gegeben und 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zerlegung mit Ammoniumchlorid-Lösung, mehrmaligem Ausziehen der wäßrigen Schicht mit Äther, Trocknen mit Kaliumcarbonat, hinterblieb nach dem Eindampfen ein dunkler Rückstand. Destillation i. Hochv. in der Mikroapparatur ergab bei einer Blocktemperatur von 140° ein wasserklares, zähflüssiges Öl.

$C_8H_{13}ON$ (139)	Ber. C 69,10	H 9,35	N 10,08
	Gef. » 68,18	» 9,24	» 10,25

Umsetzungsprodukt mit Phenylisocyanat, gelbliche Nadeln, Schmp. 201°.

$C_{15}H_{18}O_2N_2$ (258)	Ber. N 10,85	Gef. N 10,32
$C_{22}H_{23}O_3N_3$ (377)	» 11,13	

2,4-Dimethyl-5-(2-oxyäthyl)-pyrrol (XV)

Die Darstellung geschah ebenso wie zuvor unter Verwendung von Äthylenoxyd. Das wasserklare, viskose Öl wurde ebenfalls bei einer Blocktemperatur von 140° i. Hochv. erhalten.

$C_8H_{13}ON$ (139)	Ber. C 69,10	H 9,35	N 10,08
	Gef. » 68,63	» 9,17	» 11,17

Das Reaktionsprodukt mit Phenylisocyanat bildete silberglänzende Nadeln vom Schmp. 157°.

$C_{15}H_{18}O_2N_2$ (248)	Ber. C 72,58	H 7,26	N 11,28
	Gef. » 72,51	» 6,29	» 12,72

3,3',5,5'-ms-Pentamethyl-2,2'-dipyrrylmethan (XVI)

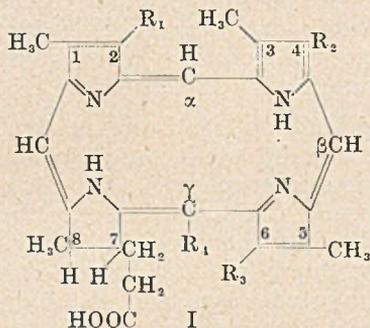
0,8 g 2,4-Dimethylpyrrol wurden mit 0,4 g Acetaldehyd in einem Einschmelzröhrchen von etwa 1,5 cem Fassungsvermögen eingeschmolzen. Beim Anwärmen erfolgte bereits bei etwa 40—50° Reaktion, kenntlich an der Trübung der Mischung durch Abscheidung von Wasser. Nun wurde noch etwa eine Viertelstunde auf 100° erhitzt, worauf der Rohrinhalt größere Viskosität aufwies, jedoch fast farblos war. Nach Abschneiden der Spitze, wobei kein Geruch nach Acetaldehyd und Pyrrol mehr festzustellen war, wurde das Röhrchen in der oben angedeuteten Weise in ein Destillierröhrchen eingeschmolzen, das nur eine Vorlage erhielt. Bei 0,2 mm destillierte bei einer Blocktemperatur von 130—140° ein dickes, farbloses Öl.

$C_{14}H_{20}N_2$ (216)	Ber. C 77,80	H 9,26	N 12,95
	Gef. » 77,25	» 9,16	» 13,16

Über die Einwirkung von Lithium-aluminium-hydrid auf Pyrrol-Farbstoffe

Von Anton Kalojanoff

Es war von Interesse die neue Reduktionsmethode mit Li-Al-Hydrid¹⁾ auf Pyrrol-Farbstoffe anzuwenden, da die Alkohole für Synthesen wertvolle Ausgangsstoffe bilden können. In der Chlorophyll-Reihe waren bis jetzt nur solche Carbinole bekannt, die direkt an einem Pyrrolkern sitzen. Im folgenden seien die für das weitere Verständnis nötigen Konstitutionsformeln einiger Chlorine und Porphyrine aufgeführt.



- a) Meso-isochlorin e₄: R₁=C₂H₅; R₂=C₂H₅; R₃=H; R₄=CH₂-COOH.
- b) Pyrrochlorin: R₁=CH=CH₂; R₂=C₂H₅; R₃=H; R₄=H.
- c) Meso-phyllchlorin: R₁=C₂H₅; R₂=C₂H₅; R₃=H; R₄=CH₃.
- d) Chlorin e₆: R₁=CH=CH₂; R₂=C₂H₅; R₃=COOH; R₄=CH₂-COOH.
- e) Pyrroporphyrin: R₁=C₂H₅; R₂=C₂H₅; R₃=H; R₄=H; außerdem Doppelbindung in 7,8-Stellung.
- f) Phylloporphyrin: R₁=C₂H₅; R₂=C₂H₅; R₃=H; R₄=CH₃; außerdem Doppelbindung in 7,8-Stellung.
- g) Deuteroporphyrin: R₁=H; R₂=H; R₃=CH₂CH₂COOH; R₄=H; außerdem Doppelbindung in 7,8-Stellung.

Man konnte die 2-Vinylgruppe an Chlorinen bei der Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig und anschließende Hydrolyse mit Salzsäure in die 2- α -Oxyäthylgruppe überführen²⁾, während bei der

¹⁾ Am. Soc. **69**, I., 1199 (1947).

²⁾ H. Fischer und J. Hasenkamp, A. **519**, 42 (1935); H. Fischer und J. M. Ortiz-Velez, A. **540**, 224 (1939); H. Fischer und F. Baláž, A. **553**, 166 (1942); H. Fischer, A. Oesterreicher und A. Albert, A. **538**, 128 (1939); H. Fischer und S. F. Mac Donald, A. **540**, 211 (1939); H. Fischer, W. Lautsch und H. K. Lin, A. **534**, 1 (1938); H. Fischer und K. Kahr, A. **531**, 209 (1934).

Einwirkung von Kaliumpermanganat-Pyridin³⁾ neben anderen Reduktionsprodukten auch 2-Glykolyilverbindungen entstanden. Auch durch Oxydation der Vinylgruppe mittels Osmiumtetroxyd entstehen vorwiegend 2-Glykolyl-Derivate⁴⁾. Ein Carbinol in 6-Stellung konnte erhalten werden durch Behandlung von Meso-isochlorin e₄ (Ia) mit Chlormethyläther und anschließender Hydrolyse des Methoxy-methyläthers mit Salzsäure⁵⁾. In der Chlorophyll-b-Reihe konnte die Formyl-Gruppe in 3-Stellung zum Carbinol reduziert werden⁶⁾. Es ist jedoch weder in der a-Reihe noch in der b-Reihe gelungen, Carbonsäuren bzw. deren Ester zu reduzieren.

In der Porphyrin-Reihe sind ebenfalls mehrere Carbinole dargestellt worden. Außer den obigen, Chlorophyll-Carbinolen entsprechenden Porphyrinen, konnte γ -Formyl-pyrroporphyrin mittels Platinosyd in Dioxan in das Carbinol übergeführt werden⁷⁾.

Eine wichtige Verbindung, die in naher struktureller Beziehung zum Protoporphyrin steht, stellt das älteste bekannte Carbinol, 2,4-Di-(α -oxäthyl)-deuteroporphyrin oder Hämatoporphyrin dar⁸⁾. Dieses Porphyrin entsteht durch Wasseranlagerung an Protoporphyrin und war als Reduktionsprodukt von 2,4-Diacetyl-deuteroporphyrin ein Zwischenprodukt der Hämin-Synthese. α -Oxyäthyl-Derivate in 7-Stellung sind, ausgehend von einem 7-Vinylporphyrin, durch Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig und anschließender alkalischer Hydrolyse erhalten worden, in Analogie zur Hämatoporphyrin-Darstellung⁹⁾. Andererseits konnte man durch Umsetzung von Pyrroporphyrin mit Methylmagnesiumhalogenid in bekannter Weise zum 7-tert. Alkohol gelangen¹⁰⁾.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Anwendbarkeit der Reduktionsmethode mit Lithium-aluminium-hydrid auf Carbonsäuren und deren Ester in der Chlorin- und Porphyrin-Reihe.

In der Chlorin-Reihe wurden zuerst als Modellsubstanzen die Monocarbonsäuren Pyrrochlorin und Meso-phylochlorin (Ib und c) gewählt. Die Reduktion wurde in abs. Äther unter Stickstoff durchgeführt. Bei der Reaktion bilden sich violette Anlagerungsprodukte,

³⁾ H. Fischer und H. Walter, A. 549, 56 (1941); H. Fischer und F. Gerner, A. 553, 67 (1942).

⁴⁾ H. Fischer und H. Pfoiffer, A. 556, 131 (1944).

⁵⁾ H. Fischer und F. Gerner, A. 553, 146 (1942).

⁶⁾ H. Fischer und W. Lautenschlager, A. 528, 9 (1937); H. Fischer, H. Mittenzwei und D. B. Hevér, A. 545, 154 (1940).

⁷⁾ H. Fischer und E. Stier, A. 542, 234 (1939).

⁸⁾ W. Küster und P. Deihle, H. 86, 51ff. (1913); H. Fischer und K. Zeile, A. 468, 112ff. (1929).

⁹⁾ H. Fischer und E. Haarer, H. 229, 60 und 69 (1934).

¹⁰⁾ H. Fischer und A. Treibs, A. 466, 230 (1928).

die jedoch keine Aluminium-Komplexe sind, da sie mit 20-proc. Salzsäure zerstört werden. Ein Beweis für das Gelingen der Reaktion wurde dadurch erbracht, daß man das Reaktionsprodukt mit Alkali behandelt und in Äther treibt; durch Ausziehen mit 5-proc. Natronlauge können nur Spuren von nicht umgesetztem Material der ätherischen Lösung entzogen werden, d. h. daß keine Carbonsäuren mehr vorliegen. Im übrigen ergaben die Analysen für Pyrrochlorin-propanol wie auch für Meso-phyllchlorin-propanol gute Werte für die Konstitution der Carbinole. Die Hydroxyl-Gruppen wurden durch Benzoylierung charakterisiert. Durch den Übergang der Carboxyl- in die Carbinol-Gruppe wird keine spektroskopische Veränderung bewirkt, wie zu erwarten war, denn sogar die Propionsäuren und die entsprechenden Äthyl-Verbindungen der Porphyrin-Reihe sind spektroskopisch praktisch identisch. Auch die Benzoylierung bewirkt in beiden Fällen keine spektrale Änderung. Die Säurezahl der Carbinole stimmt mit denen der Carbonsäuren überein. Dagegen wird durch die Benzoylierung die Säurezahl stark erhöht, der Benzoylrest setzt also die Basizität stark herab.

Daß die Vinylgruppe in 2-Stellung des Pyrrochlorins nicht angegriffen worden war, konnte durch Anlagerung von Diazoessigester bewiesen werden. Das gesamte Spektrum erfuhr hierbei eine Verschiebung zum Kurzwelligen, wie es in bekannter Weise in der Chlorin-Reihe schon früher festgestellt war. Die neu erhaltenen Chlorin-Carbinole wurden u. a. durch je ein Eisen-, Kupfer- und Zink-Salz charakterisiert.

In der Porphyrin-Reihe wurden Pyrro- und Phylloporphyrin reduziert; dabei stieß die Reduktion mit LiAlH_4 auf Schwierigkeiten, da die Porphyrine allgemein in den bei dieser Reaktion gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Porphyrine zuerst in sehr wenig abs. Pyridin zu lösen und dann mit abs. Äther zu verdünnen; allerdings benötigt man hierfür einen großen Überschuß an LiAlH_4 . Auch in der Porphyrin-Reihe konnte wie in der Chlorin-Reihe nachgewiesen werden, daß die Reduktion der 7-Carboxy-Gruppe beinahe quantitativ verlaufen ist. Die Hydroxyl-Gruppe wurde auch hier durch Benzoylierung (Erhöhung der Säurezahl) bestätigt. Die Carbinole wurden weiterhin durch je ein Eisen-, Kupfer- und Zink-Salz charakterisiert.

Beschreibung der Versuche

Pyrrochlorin-propanol

100 mg Pyrrochlorin-methylester wurden in 100 ccm abs. Äther gelöst und zu einer Suspension von 50 mg Lithium-aluminium-hydrid in wenig abs. Äther unter Einleiten von trockenem Stickstoff zugetropft. Die Lösungsfarbe schlägt

von Grün nach Blauviolett um. Man erhitzt 2 Stunden zum Sieden, kühlt ab und zerstört das überschüssige Hydrid vorsichtig durch Zutropfen von Wasser. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit in 100—200 cem 20-proc. Salzsäure gegossen und in Äther getrieben. Man engt zur Trockne ein, löst in wenig Pyridin, versetzt mit 50 cem 30-proc. methylalkoholischer Kalilauge und erhitzt 3 Min. am Wasserbad; man gießt in Wasser, treibt in Äther ein und zieht mit 5-proc. Natronlauge Spuren von nicht reduzierter Carbonsäure aus. Das Pyrrochlorinpropanol wurde mit 10-proc. Salzsäure ausgezogen und in frischen Äther getrieben. Beim Einengen kristallisiert die Verbindung in feinen Nadeln. Zur Analyse wurde mit Äther aus der Hülse extrahiert. Schmp. 198°.

$C_{31}H_{26}N_4O$ (480,3)	Ber. C 77,45	H 7,55	N 11,67
	Gef. » 77,33	» 7,68	» 12,10

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 662,5—638,3; II. 595,9; III. 548,1; IV. 520,5;
650,4

V. 493,4—473,2; Endabsorption: 420. Reihenfolge der Intensitäten: I, V, II, IV, III.
483,3

Eisenkomplexsalz. 10 mg Pyrrochlorinpropanol wurden in wenig Eisessig gelöst und mit einer heiß filtrierten Lösung von Ferroacetat, die eine Spatelspitze Natriumchlorid enthielt, versetzt. Nach 10 Min. langem Erhitzen am Wasserbad wurde in Äther gegossen, mit Wasser, verd. Ammoniak und 10-proc. Salzsäure ausgewaschen.

Spektrum in Äther: I. 720—700; II. 640—620; E. A. 430. R. d. I.: II, I.
710 630

Kupferkomplexsalz. 10 mg Substanz wurden in wenig Aceton gelöst und mit einer Lösung von 10 mg Kupferacetat in Methanol versetzt. Nach 10 Min. Kochen, wurde in Äther getrieben und gründlich mit Wasser ausgewaschen.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 646,1—617,5; II. 570,3; III. 531,3;
631,8
IV. 502,3—490,9; E. A. 420. R. d. I.: I, IV, II, III.
496,6

Zinkkomplexsalz. Darstellung wie oben aus 10 mg Pyrrochlorinpropanol und 10 mg Zinkacetat.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 641,9—610,1; II. 597,4—582,1; III. 527,2—510,4;
E. A. 440. R. d. I.: I, III, II.
626,0 589,7 518,8

Benzoylverbindung. 100 mg Substanz wurden in wenig Pyridin gelöst und mit 3 cem Benzoylchlorid versetzt. Nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erhitzt man kurz am siedenden Wasserbad. Man treibt in Äther, wäscht Pyridin und das überschüssige Benzoylchlorid mit 3-proc. Salzsäure und 5-proc. Natronlauge heraus und zieht mit 10-proc. Salzsäure Spuren von Ausgangsmaterial aus. Die Benzoylverbindung wurde mit 18-proc. Salzsäure ausgezogen und in frischen Äther getrieben. Aus Äther Nadeln vom Schmp. 138°. Zur Analyse wurde mehrmals aus der Hülse mit Äther extrahiert.

$C_{38}H_{40}N_4O_2$ (584,3)	Ber. C 78,04	H 6,90	N 9,59
	Gef. » 77,84	» 6,96	» 9,73

Spektrum identisch mit dem von Pyrrochlorinpropanol.

Diazoessigester-Verbindung. 50 mg Pyrrochlorinpropanol wurden in 5 cem Diazoessigester gelöst und auf dem Wasserbad 12 Stunden erhitzt. Man löst in

2 l Äther und fraktioniert mehrmals mit 10-proc. Salzsäure. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die Substanz in etwas Aceton gelöst und über Aluminiumoxyd chromatographiert; es wurde mit einem Gemisch von Aceton-Äther (1:3) eluiert.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\frac{672,3-633,9}{653,1}$; Ia. 620,8; II. $\frac{601,4-598,8}{600,1}$;
 III. 558,8; IV. 531,8; V. $\frac{515,5-480,1}{497,8}$; E. A. 430. R. d. I.: I, V, II, Ia, IV, III.

Meso-phyllchlorin-propanol

Die Darstellung erfolgte analog der Darstellung von Pyrrochlorin-propanol aus 100 mg Meso-phyllchlorinmethylester und 50 mg LiAlH_4 . Aus Äther Prismen vom Schmp. 140°. Zur Analyse wurde mehrmals aus der Hülse mit Äther extrahiert.

$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (496,3) Ber. C 77,37 H 8,12 N 11,29
 Gef. » 77,10 » 8,02 » 11,16

Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\frac{653,4-643,4}{648,4}$; Ia. 617,4; II. $\frac{606,0-592,4}{599,2}$;
 III. $\frac{605,5-592,6}{599,0}$; IV. 545,6; V. $\frac{502,4-482,2}{492,3}$; E. A. 430. R. d. I.: I, V, II,
 IV, Ia, III.

Die Komplexsalze wurden wie oben beschrieben dargestellt.

Eisenkomplexsalz. Spektrum in Äther: I. $\frac{662,9-655,5}{659,2}$; II. $\frac{611,9-594,8}{603,3}$;
 III. $\frac{513,6-494,5}{504,0}$; E. A. 440. R. d. I.: II, I, III.

Kupferkomplexsalz. Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\frac{643,2-601,3}{622,2}$;
 II. $\frac{588,9-574,3}{581,6}$; III. $\frac{510,9-490,2}{500,5}$; E. A. 440. R. d. I.: I, III, II.

Zinkkomplexsalz. Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\frac{644,8-611,3}{628,0}$;
 II. $\frac{590,9-570,5}{580,7}$; III. $\frac{534,2-507,0}{520,6}$; E. A. 450. R. d. I.: I, III, II.

Benzoylverbindung. Die Darstellung erfolgte wie bei Pyrrochlorin-propanol. Mit 10-proc. Salzsäure wurden Spuren von nicht umgesetztem Material entfernt. Die Benzoylverbindung wurde mit 18-proc. Salzsäure fraktioniert.

Spektrum identisch mit dem von Mesophyllchlorin-propanol.

Pyrroporphyrin-propanol

150 mg Pyrroporphyrin-methylester wurden mit 6–8 Tropfen abs. Pyridin versetzt und in 50–100 ccm abs. Äther gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise in eine Suspension von 300 mg Lithium-aluminiumhydrid in abs. Äther eingebracht. Durch die Reaktionsflüssigkeit wurde trockener Stickstoff geleitet. Die Lösungsfarbe schlägt von Rot nach Violett um. Man erhitzt 2 Stunden am siedenden Wasserbad, kühlt ab und zerstört das überschüssige Hydrid vorsichtig mit Wasser. Man löst in 20-proc. Salzsäure und treibt portionsweise in $\frac{3}{4}$ l Äther.

Nach Auswaschen mit Wasser und anschließender Filtration durch doppeltes Faltenfilter wurde die ätherische Lösung zur Trockene eingeengt. Man löst in wenig Pyridin, versetzt mit 50 ccm 30-proc. methylalkoholischer Kalilauge und erhitzt 4 Min. am Wasserbad; man gießt in Wasser, treibt in Äther und zieht mit 5-proc. Natronlauge Spuren von Ausgangsmaterial aus. Das Pyrroporphyrin-propanol wurde mit 3-proc. Salzsäure ausgezogen, in frischen Äther getrieben und wie üblich aufgearbeitet. Aus Chloroform-Methanol Prismen vom Schmp. 233°.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Chloroform aus der Hülse extrahiert und mit Methanol gefällt.

$C_{31}H_{36}N_4O$ (480,3)	Ber. C 77,45	H 7,55	N 11,67
	Gef. » 77,84	» 7,47	» 11,30

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 635,0—620,0; II. 596,2; III. 577,3—560,1;
627,5
568,7

IV. 533,1—513,1; V. 501,2—482,0; VI. 468,5; E. A. 430. R. d. I.: V, IV, I,
523,1
491,6

III, II, VI.

Die Komplexe wurden wie bei den Propanolen der Chlorin-Reihe dargestellt.

Eisenkomplexsalz. Spektrum in Äther: I. 654,4—629,6; II. 581,9; E. A. 450.
R. d. I.: I, II.

642,0

Kupferkomplexsalz. Aus Chloroform-Methanol Würfel vom Schmp. 213°. Zur Analyse wurde mit Chloroform aus der Hülse extrahiert und mit Methanol gefällt.

$C_{31}H_{34}N_4OCu$ (541,9)	Ber. C 68,65	H 6,32	N 10,34	Cu 11,73
	Gef. » 68,30	» 6,29	» 9,90	» 11,62

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 580—575; II. 542—538; E. A. 430. R. d. I.:
I, II.

577,5

540

Zinkkomplexsalz. Aus Chloroform-Methanol: Würfel vom Schmp. 214°. Spektrum in Pyridin-Äther: I. 600—593; II. 560—552; E. A. 440. R. d. I.: II, I.

596,5

556

Benzoylverbindung des Pyrroporphyrin-propanols

100 mg Pyrroporphyrin-propanol wurden in wenig Pyridin gelöst und mit 6—8 Tropfen Benzoylchlorid versetzt. Man läßt bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen, erhitzt 15 Min. am Wasserbad und löst in 3 l Äther. Zur Entfernung des Pyridins und überschüssigen Benzoylchlorids wurde mit 3-proc. Salzsäure und mit verd. Ammoniak gut ausgewaschen. Die Benzoylverbindung wurde mit 12-proc. Salzsäure ausgezogen und in frischen Äther getrieben; dies wurde 3- bis 4-mal wiederholt. Nach Einengen der ätherischen Lösung kristallisiert die Benzoylverbindung in feinen Nadeln vom Schmp. 227°.

Zur Analyse wurde mit Chloroform aus der Hülle extrahiert und mit Methanol gefällt.

$C_{38}H_{40}N_4O_2$ (584,3)	Ber. C 78,04	H 6,90	N 9,59
	Gef. » 77,92	» 6,80	» 9,24

Spektrum identisch mit dem von Pyrroporphyrin-propanol.

Kupferkomplexsalz. Darstellung wie üblich aus 100 mg Benzoylverbindung und 100 mg Kupferacetat. Aus Chloroform-Methanol Prismen vom Schmp. 214°.

$C_{38}H_{38}N_4O_2Cu$ (645,9)	Ber. C 70,60	H 5,93	N 8,67	Cu 9,84
	Gef. » 71,02	» 6,00	» 8,46	» 9,74

Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\underline{585,0-575,0}$; II. $\underline{544,5-535,5}$; E. A. 440.
R. d. I.: I, II.

Phylloporphyrin-propanol

Die Darstellung erfolgte analog der von Pyrroporphyrin-propanol, jedoch wurde hier das Carbinol mit 2-proc. Salzsäure fraktioniert. Aus Chloroform-Methanol feine Nadeln vom Schmp. 219,5°.

Zur Analyse wurde mit Chloroform aus der Hülse extrahiert und mit Methanol gefällt.

$C_{32}H_{38}N_4O$ (494,3) Ber. C 77,68 H 7,75 N 11,34
Gef. » 77,64 » 7,67 » 11,07

Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\underline{630,7-618,4}$; II. 605,0; III. $\underline{594,9-565,1}$;
624,5 580,0

IV. $\underline{541,0-523,2}$; V. $\underline{513,3-493,1}$; E. A. 440. R. d. I.: V, III, IV, I, II.
532,1 503,2

Eisenkomplexsalz. Spektrum in Äther: I. $\underline{662,9-638,2}$; II. $\underline{590,5-583,2}$;
E. A. 450. R. d. I.: I, II. 650,5 586,8

Kupferkomplexsalz. Aus Chloroform-Methanol: Prismen vom Schmp. 212°.
Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\underline{581,1-564,4}$; II. $\underline{540,3-529,3}$; E. A. 450.
R. d. I.: I, II. 572,7, 534,8

Zinkkomplexsalz. Aus Chloroform-Methanol: Prismen vom Schmp. 193°.
Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\underline{604,8-586,2}$; II. $\underline{572,9-543,8}$; E. A. 450.
R. d. I.: II, I. 595,5 558,3

Die Elektrolyse von fettsauren Salzen und der Zerfall von Acylperoxyden in wasserfreien Fettsäuren

Von *Stefan Goldschmidt, Wolfgang Leicher* und *Hermann Haas*

(Aus dem Organ.-Chem. Institut der Techn. Hochschule München)

(Mit 4 Figuren im Text)

(Eingelaufen am 24. Mai 1952)

Während die Bildung von Radikalen beim Zerfall von Acylperoxyden heute als gesichert gelten kann, werden über die Primärprodukte bei der Elektrolyse fettsaurer Salze immer noch gegen-
teilige Meinungen vertreten¹⁾. Es erschien uns daher reizvoll, beide Umsetzungen hinsichtlich ihrer Reaktionsprodukte zu vergleichen.

¹⁾ S. 2. B. Fr. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Verl. Steinkopf, Dresden 1942, S. 17, 32; K. Clusius und W. Schanzer, *A.* **490**, 241 (1942); **492**, 273 (1943).

I. Die Elektrolyse von Kaliumpropionat in wasserfreier Propionsäure²⁾

Elektrolysen fettsaurer Salze wurden bis jetzt fast ausschließlich³⁾ in wäßrigem Medium ausgeführt. Damit ist jedoch der Nachteil verbunden, daß die eigentliche Elektrolyse der Salze stets durch eine Wasserzersetzung überlagert wird (Na-acetat-Zersetzungsspannung 2,14 V, Wasser 1,23 V). Wir entschlossen uns deshalb die Elektrolyse von fettsauren Salzen in wasserfreien Fettsäuren zu studieren in der Hoffnung, an Hand der Reaktionsprodukte neue Gesichtspunkte für den Verlauf der Elektrolyse zu gewinnen. Hierbei waren nicht nur Art und Menge der gasförmigen Reaktionsprodukte festzustellen, sondern auch der Elektrolyt mußte einer genauen Untersuchung unterzogen werden. Die Verwirklichung dieses Vorhabens hat uns zu neuen, im Verlauf der Elektrolyse von fettsauren Salzen bisher unbekanntem Stoffen geführt. Nach einigen Vorversuchen mit Acetat in Eisessig²⁾ gingen wir zur Elektrolyse von Propionat in wasserfreier Propionsäure über.

Während die Elektrolyse von Propionaten in Wasser verschiedentlich bearbeitet wurde⁴⁾ liegen über die Elektrolyse von Propionaten in wasserfreier Propionsäure nur die Angaben von K. Hopfgarten vor⁵⁾. Die bisher festgestellten Reaktionsprodukte waren Kohlendioxyd, Butan, Äthylen und Äthan, daneben Propionsäureäthylester und in sehr kleiner Menge Kohlenmonoxyd sowie in schwefelsaurer Lösung Brenztraubensäure.

Um eine Elektrolyse unter praktischem Ausschluß von Wasser zu gewährleisten, mußten die Bestandteile des Elektrolyten sorgfältig getrocknet werden. Wir erreichten dies bei der Propionsäure durch Stehen und Destillation über Phosphorpentoxyd, beim Propionat durch langdauerndes Erhitzen im Hochvakuum auf erhöhte Temperatur. Der Wassergehalt des Elektrolyten lag dann unter 1⁰/₁₀₀, was durch Titration nach K. Fischer⁶⁾ jeweils festgestellt wurde. Wir verwendeten zunächst eine Apparatur mit Diaphragma, weil uns die Vorgänge an der Anode besonders interessierten und wir beabsichtigten, die Anodenlösung aufzuarbeiten. Als Nachteil

²⁾ Die ersten Versuche, insbes. mit Acetat in wasserfreier Essigsäure, wurden durch F. Nagel (vgl. auch O. Schmidt, Dipl.-Arbeit TH.-Karlsruhe 1936) durchgeführt. Wir danken beiden Herren für ihre Mitarbeit.

³⁾ Lediglich K. Hopfgartner hat fettsaure Salze in wasserfreien Fettsäuren elektrolysiert, aber nur die gasförmigen Produkte untersucht (Monatsh. Chem. **32**, 523 (1911).)

⁴⁾ J. Petersen, Z. physik. Chemie **33**, 99, 295, 698 (1900); Fr. Fichter und E. Krummenmacher, Helv. Chim. Acta **1**, 146 (1918); P. Hölemann und K. Clusius, B. **70**, 819 (1937); A. Kraus und W. Schanzer, Z. f. physik. Chemie (A) **191**, 301 (1942); F. Müller, Z. Elektrochemie **33**, 568 (1927); H. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan **9**, 297 (1932) u. a.

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Vgl. Anm. 33, S. 167.

hierbei erwies sich, daß infolge des hohen Widerstandes, der durch das Diaphragma bedingt war, erst bei etwa 100° und nur bei großer Spannung (110 V) elektrolysiert werden konnte, um einen, besonders für präparative Zwecke ausreichenden Stromdurchgang zu erreichen. Nachdem wir in Vergleichsversuchen festgestellt hatten, daß die Vorgänge an der Anode und Kathode sich praktisch nicht beeinflussen, gingen wir zu einer Apparatur ohne Diaphragma über, die qualitativ und quantitativ die gleichen Produkte lieferte wie die erstgenannte Apparatur.

Bei der Durchführung der Elektrolyse waren folgende Faktoren zu variieren: a) die Stromdichte, da die quantitative Zusammensetzung der Reaktionsgase oft von ihr abhängt; b) das Elektrodenmaterial (Pt, Pd, Kohle), da dessen Einfluß in wäßrigem Milieu festgestellt ist⁷⁾; c) der Zusatz geringer Wassermengen (2%), um deren Einfluß auf Art und Menge der Reaktionsprodukte kennen zu lernen.

Zusammensetzung der Gase

Wie aus der untenstehenden Tabelle zu ersehen ist, wird im allgemeinen die quantitative Zusammensetzung der Gase durch Veränderungen der Versuchsbedingungen nur wenig beeinflusst. Dies

Tab. 1
Zusammensetzung des Gases in %
A. Apparatur mit Diaphragma

Anode	Stromdichte A/cm ²	CO ₂	C ₂ H ₄ (C ₂ H ₆)	O ₂	CO	Rest- gas	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀
Pt.	0,1	63,4	5,6	0,6	0,6	29,8	14,0	15,8
Pt.	0,1	59,0	5,3	0,7	1,4	34,2	—	—
Pt. +2% H ₂ O	0,1	63,9	10,9	0,4	0,7	24,4	13,8	10,6

B. Apparatur ohne Diaphragma

Pt.	0,1	47,0	4,4	0,6	0,3	47,7 ^{a)} b)	—	—
Pt.	0,01	45,6	6,0	0,5	0,2	47,8 ^{a)}	—	—
Pd.	0,1	46,0	5,3	0,2	0,3	48,2 ^{a)}	—	—
Kohle	0,1	42,6	13,5	0,3	0,5	43,3 ^{a)}	—	—

a) Das Restgas besteht aus C₂H₆+C₄H₁₀+H₂. — Wegen der mit der Anwesenheit von Wasserstoff verbundenen Ungenauigkeit wurde auf eine Bestimmung der Einzelkomponenten verzichtet. b) Die Zahlen von Hopfgartner l.c.) stimmen ziemlich genau mit den hier angegebenen überein.

⁷⁾ Fr. Förster und A. Pignet, Z. Elektrochemie **10**, 729 (1904); in wasserfreiem Medium soll der Einfluß fehlen (S. Gladstone und A. Hickling, J. chem. soc. **1934**, 1878, D. Fairweather und O. Walker ib. **1926**, 3111).

zeigt sich bei Verwendung verschiedener Anoden, unter denen jedoch Kohle eine Ausnahme bildet. Hier nimmt der CO_2 -Gehalt deutlich ab, der Äthylengehalt des Gases steigt beträchtlich. Der Zusatz von 2% Wasser bei Verwendung von Pt-Elektroden äußert sich in einer Erhöhung des Äthylengehalts auf etwa das Doppelte. Die Menge des Restgases ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}$) nimmt von 29,8% auf 24% ab, dieses enthält im Verhältnis jedoch mehr Äthan ($\text{C}_2\text{H}_6 : \text{C}_4\text{H}_{10}$, 1:1,13 anstatt 1:0,7). Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bestehen in der Hauptsache aus Äthylen, jedoch hat sich in einem Versuch, bei dem das gesamte Gas mit Brom umgesetzt wurde, zeigen lassen, daß neben Äthylenbromid eine geringe Menge Butylbromid⁸⁾ auftritt, also im Gas auch etwas Butylen enthalten ist.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten

Schon bei den ersten Vorversuchen erwies sich, daß im Elektrolyt außer Propionsäure noch höher siedende saure Anteile vorhanden waren. Die Aufarbeitung geschah so, daß nach Beendigung der Elektrolyse zunächst das unter dem Sdp. der Propionsäure Übergehende abgetrennt wurde.

Dann wurden durch Ansäuern mit Schwefelsäure alle Säuren aus ihren Salzen freigelegt und diese mit Äther extrahiert. Nachdem die Hauptmenge der Propionsäure mit einer guten Kolonne (10 theor. Böden) abgetrennt war, wurden Vorlauf und Rückstand mit Sodaauslösung je in einen neutralen und sauren Anteil zerlegt, die getrennt weiter verarbeitet wurden. Da eine direkte Trennung der auf Grund des Äquivalentgewichtes anwesenden höheren Säuren keinen Erfolg hatte, wurden diese zuerst mit Diazomethan verestert und dann an einer guten Kolonne fraktioniert. Die nach Verseifung erhaltenen Säuren wurden durch Sdp., Äquivalentgewicht, Analyse und ihre Arylacyl-ester charakterisiert, soweit nicht der Vergleich anderer Derivate dies erlaubte.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Trennung der neutralen Bestandteile. Neben Propionsäureäthylester konnten Spuren von Diäthylketon als 2,5-Dinitrophenylhydrazon sowie in manchen Fällen kleine Mengen Propionsäure-sec. butylester⁹⁾ gefaßt werden. Über dem Sdp. dieses Esters destillierte eine kampferähnlich riechende Flüssigkeit, die sich auf Grund ihrer Alkalilöslichkeit und Zurückführbarkeit in das neutral reagierende Ausgangsmaterial durch Säure als ein Gemisch von Laktonen erwies, aus dem die Isolierung reiner Stoffe bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gelang.

⁸⁾ Und vielleicht noch höhere Bromide (Spuren).

⁹⁾ Die Propionsäure-i-butylester entstehen durch Elektrolyse der sekundär gebildeten Methyläthyllessigsäure (s. unter B).

Wir geben zunächst eine Übersicht der bei der Elektrolyse von Kaliumpropionat in Propionsäure erhaltenen Reaktionsprodukte, wobei die Hauptprodukte durch fetten Druck hervorgehoben sind.

A. Neutrale Produkte. **Propionsäureäthylester**, Propionsäure-sec.butylester, Diäthylketon.

B. Saure Produkte. **Methyläthyl-essigsäure**, Methylpropyl-essigsäure, sym. **Dimethyl-bernsteinsäure**.

Mengenmäßig wurden Gase, Ester und Säuren durch die angewandten Versuchsbedingungen stark beeinflusst. Dies folgt aus der Fig. 1, deren Zahlen einem Umsatz von 20 Mol Propionsäure entsprechen. Da eine mengenmäßig genaue Erfassung der Nebenprodukte sich kaum erreichen läßt, sind diese in dem Bild nicht aufgeführt.

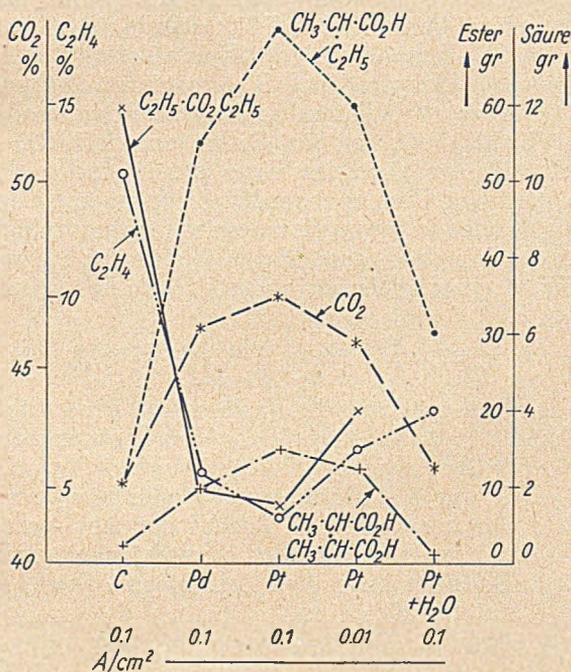


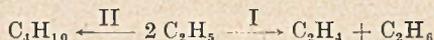
Fig. 1

Eine Betrachtung des Kurvenbildes zeigt, daß einer Zu-, bzw. Abnahme des Propionsäure-äthylesters eine solche der ungesättigten Kohlenwasserstoffe entspricht (A). Ein gleiches Verhalten zeigen die Ausbeuten an Kohlendioxyd, Dimethyl-bernsteinsäure und Methyläthyl-essigsäure (B), jedoch verhalten sich die beiden Gruppen A und B invers zueinander, d. h. einer Abnahme von

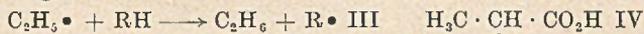
Propionsäureäthylester und Äthylen entspricht eine Zunahme von Kohlendioxyd, Methyläthyl-essigsäure und Dimethyl-bernsteinsäure. Das Bild macht weiterhin deutlich, daß der Einfluß der *Stromdichte* (Pt-Anode) auch auf die Bildung der Sekundärprodukte der Elektrolyse nur gering ist, dagegen macht sich der *Zusatz von Wasser* in einem sehr beträchtlichen Abfall der Ausbeute an höheren Säuren bemerkbar. Bei Verwendung einer *Kohleanode* fehlen die höheren Säuren sogar fast völlig, während die Bildung von Propionsäureäthylester sehr stark begünstigt ist.

Diskussion des Reaktionsverlaufes

Eine Erklärung für die Bildung aller bei der Elektrolyse von Propionat in wasserfreier Propionsäure auftretenden Reaktionsprodukte läßt sich geben, wenn man annimmt, daß nach der Entladung des Anions kurzlebige Acylylradikale ($\text{RCOO}\cdot$) auftreten, die teils unter CO_2 -Abspaltung in Alkylradikale ($\text{R}\cdot$) übergehen*), teils aber mit dem Alkylradikal ($\text{R}\cdot$) reagieren (Bildung von Propionsäureäthylester, wobei offenbar die Natur der Anode bzw. deren Oberfläche (Kohle) von großer Bedeutung ist). Die durch den schnellen Zerfall der Acylylradikale entstehenden Alkylradikale unterliegen weiteren Umsetzungen¹⁰). Sie können sich dimerisieren zum Butan (II) oder disproportionieren zu Olefin und Paraffin (I)¹¹). Es müßten dann jedoch gemäß der Gleichung I äquimolekulare Mengen der Disproportionierungsprodukte Äthan und Äthylen auftreten.



Wie aus der Untersuchung der gasförmigen Produkte hervorgeht, ist das nicht der Fall; Äthan befindet sich stets in beträchtlichem Überschuß gegenüber dem Äthylen. Dies weist darauf, daß Äthan aus Äthyl auch durch Dehydrierung anderer wasserstoffhaltiger Moleküle, ähnlich wie dies beim Zerfall der Acyl-peroxyde durch T. H. Gelissen und P. Hermans¹²) zuerst nachgewiesen wurde, sich bildet¹³). Dadurch entstehen Sekundärradikale, die weiteren Umsetzungen unterworfen sind.



*) Die Existenz dieser Radikale ließ sich nachweisen durch Elektrolysen unter analogen Bedingungen, jedoch in Gegenwart von polymerisierbaren Stoffen (Styrol, Acrylsäurenitril) St. Goldschmidt u. E. Stöckl, B. **85**, 630 [1952].

¹⁰) W. Evans, D. Braitwaite und E. Field, Am. Soc. **62**, 535 (1940).

¹¹) B. Eistert, *Chemismus und Konstitution I*, S. 309ff., Stuttgart 1948.

¹²) B. **58**, 285 (1925).

¹³) Daß im Anodenraum weitgehende Dehydrierungen als Nebenreaktion auftreten, ergibt sich daraus, daß hier stets geringe Kohleabscheidung (Spiegel) an Wänden und Elektrode im Verlauf der Elektrolyse stattfindet. Diese fehlt völlig im Kathodenraum.

Die wasserstoffhaltigen Moleküle werden hier durch das Lösungsmittel Propionsäure gebildet, das durch Dehydrierung, z. B. in α -Stellung, das neue Radikal IV ergibt, und somit am Aufbau der bei der Elektrolyse in wasserfreiem Medium auftretenden anodischen Produkte teilnehmen kann. Diese Sekundärreaktionen verlaufen offenbar nur bei Ausschluß von Wasser. Dies zeigte der Elektrolyseversuch mit einem Wasserzusatz von 2%, bei dem Sekundärprodukte nur noch in geringem Umfang zu finden sind, und ein weiterer Versuch in wäßrigsaurem Milieu, bei dem diese Stoffe völlig fehlen.

II. Zersetzung von Propionyl-peroxyd in aliphatischen Säuren

Die Zersetzung aromatischer Acyl-peroxyde in verschiedenen Lösungsmitteln ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen¹⁴⁾ gewesen. Die Arbeiten haben schließlich zu der heute unbestrittenen Auffassung geführt, daß der Zerfall unter Bildung von $\text{RCOO}\cdot$, bzw. $\text{R}\cdot$ Radikalen stattfindet, die sich mit dem Lösungsmittel unter Dehydrierung umsetzen nach dem sogenannten RH-Schema¹⁵⁾, wie es von D. H. Hey und Mitarb. ausführlich diskutiert wurde¹⁶⁾. Die analoge Zersetzung aliphatischer Acyl-peroxyde wurde viel später studiert. So hat der eine von uns (G.) 1935 festgestellt, daß der Zerfall von Propionylperoxyd in Propionsäure zu Propionsäureäthylester und sym. Dimethylbernsteinsäure führt¹⁷⁾.

Mit der Zersetzung des Acetyl-peroxydes in verschiedenen Lösungsmitteln haben sich in den letzten Jahren besonders M. S. Kharash und Mitarb.¹⁸⁾ beschäftigt und dabei festgestellt, daß das dabei gebildete CH_3 -Radikal im Vergleich mit längerkettigen Radikalen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit aufweist und daß in aliphatischen Säuren als bemerkenswerteste Reaktion die Bildung substituierter Bernsteinsäuren auftritt.

Zerfall in Propionsäure

Wir untersuchten in Analogie zu den vorstehend beschriebenen Elektrolyseversuchen zunächst den Zerfall von Propionylperoxyd

¹⁴⁾ Erörterungen über die Entstehung aller Reaktionsprodukte s. S. 161.

¹⁵⁾ J. Boeseken und J. H. Gelissen, *Rec. trav. chim. Pays Bas* **43**, 869 (1924); J. H. Gelissen und J. H. Hermans, *B.* **58**, 285, 476, 765, 984, 2396 (1925); **59**, 63, 662 (1926); H. Wieland und Mitarb., *A.* **480**, 157 (1930); **513**, 93 (1934); **532**, 175 (1937); **551**, 249 (1942).

¹⁶⁾ *Chem. Soc.* **1934**, 1966; **1948**, 2213; *Chem. Reviews* **21**, 169 (1937).

¹⁷⁾ Unveröffentlicht. — Die Zersetzung von Acyl-peroxyden ohne Lösungsmittel (z. B. Fr. Fichter und E. Krummenmacher, *Helv.* **1**, 146 (1918)) kann nicht zum Vergleich herangezogen werden.

¹⁸⁾ *Am. Soc.* **63**, 526 (1941); **65**, 15 (1943); **70**, 1269 (1948); *J. org. Chem.* **10**, 386, 394, 401 (1945); **14**, 84, 91 (1949).

in wasserfreier Propionsäure. Das Peroxyd erhielten wir einfacher als nach St. Gambarjan¹⁹⁾ durch Zutropfen von Natronlauge zu einer Mischung von Wasserstoffperoxyd und Propionsäureanhydrid bei niederer Temperatur in einer einzigen Operation mit einem Peroxydgehalt über 95%. Es wurde nach der Darstellung sofort mit der wasserfreien Propionsäure verdünnt.

Gase. Die Gase bestanden aus Kohlendioxyd, Äthylen, Äthan und Butan. Die Abhängigkeit ihrer Mengen von der *Zersetzungstemperatur* sowie von dem *Mischungsverhältnis Peroxyd:Säure* bei gegebener Temperatur zeigt die Tab. 2. Man ersieht daraus, daß die insgesamt entwickelte Gasmenge mit steigender Zersetzungstemperatur zunimmt ebenso wie Kohlendioxyd und Äthan. Da Äthylen praktisch konstant bleibt, bedeutet dies, daß das Verhältnis $C_2H_6:C_2H_4$ mit der Temperatur steigt. Steigert man das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten zu Gunsten des Lösungsmittels, so bleiben Gesamtgas und Kohlendioxyd praktisch konstant, Äthylen und Butan nehmen ab, während mehr Äthan entsteht. Damit wächst wiederum das Verhältnis $C_2H_6:C_2H_4$, das niemals bis auf den Wert 1 sinkt. Dies bedeutet in beiden Fällen, daß die Dehydrierungsreaktion des Lösungsmittels stärker in den Vordergrund tritt.

Tab. 2

Zersetzung von $\frac{1}{10}$ Mol Peroxyd in Propionsäure

a) Einfluß der Zersetzungstemp. Peroxyd : Propionsäure = 1:10

1	2	3	4	5	6	7
t	Gesamtgas ccm	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Verh. 5:4	C ₄ H ₁₀
80°	5680	3460	218	1450	6,65:1	540
100°	5980	3640	226	1510	6,70:1	591
130°	6220	3700	226	1680	7,43:1	591

b) Einfluß des Verh. Säure: Peroxyd (t = 100°)

Mol.- Verh.	2	3	4	5	6	7
23:1	5850	3580	231	1160	5,03:1	844
10:1	5980	3630	226	1510	6,70:1	591
20:1	5890	3570	183	1610	8,80:1	503

Nichtgasförmige Reaktionsprodukte. Die nach Ablauf der Zersetzung entstandenen flüssigen Reaktionsprodukte stellen ein kompliziertes Gemisch, hauptsächlich aus Carbonsäuren dar. Es hat sich wie oben als zweckmäßig erwiesen, nach Entfernung der Hauptmenge Propionsäure in saure und neutrale Anteile zu zerlegen und diese getrennt zu verarbeiten. Die Säuren wurden in ihre Methyl-ester übergeführt und an einer guten Kolonne fraktioniert. Zur

¹⁹⁾ B. 42, 4010 (1909).

Isolierung von solchen Säuren, die nur in sehr kleinen Mengen auftreten (selbst unter 1 g) haben wir die Träger-Dampfdestillation²⁰⁾ (Trägerdampf war ein Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen des entsprechenden Sdp.-Bereichs)²¹⁾ mit sehr gutem Erfolg angewandt.

Zur Orientierung über das Vorhandensein von Säuren, die sich durch die C-Gliederzahl unterscheiden, haben wir deren papierchromatographische Trennung²²⁾ benützt. Die Auftrennung von isomeren Säuren gelang nach einem Verfahren von H. L. Krauss²³⁾, in dem die Säuren über ihre α -Bromsubstitutionsprodukte in Aminosäuren übergeführt und als solche in bekannter Weise papierchromatographisch nachgewiesen wurden. An Säuren wurden isoliert und nachgewiesen: Methyläthyl-essigsäure (X), n-Valeriansäure (XIII), Äthylpropyl-essigsäure (XI), Dimethyl-bernsteinsäure (VIII), α -Methylglutarsäure (XII) und Trimethyl-tricarballoylsäure (IX) sowie geringe Mengen hochsiedender, harziger Säuren²⁴⁾. An neutralen Stoffen wurde außer Propionsäure-äthylester und Diäthylketon (XIV)²⁵⁾ ein hochsiedendes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl isoliert, das ähnlich wie bei den Elektrolyse-Versuchen, wenigstens teilweise, aus einem nicht trennbaren Gemisch von Laktone bestand.

Diskussion des Reaktionsverlaufes

Die Entstehung aller isolierten Produkte läßt sich zwanglos aus der Annahme erklären, daß Propionylperoxyd zunächst unter Bildung des Acidylradikales (I) $C_2H_5COO\cdot$ gespalten wird, das weiter in CO_2 und das Alkylradikal (II) $C_2H_5\cdot$ zerfällt. Beide Primärradikale vereinigen sich teilweise zu Propionsäure-äthylester (III), teilweise entsteht durch Dimerisierung Butan (IV), durch Disproportionierung Äthylen und Äthan (V). Die Primärradikale setzen sich ferner mit dem Lösungsmittel unter Dehydrierung um, die in der Hauptsache in α -Stellung (VI), in untergeordnetem Maße in β -Stellung (VII) erfolgt. Die so sich bildenden Sekundärradikale reagieren dann in mannigfaltiger Weise weiter (VIII—XIII). Die Entstehung aller Produkte veranschaulicht die Tab. 3, S. 162.

Zu den bis jetzt diskutierten Reaktionen muß noch eine weitere nicht unbeträchtlichen Umfangs kommen. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der in 1 Mol Peroxyd insgesamt gebundenen Menge

²⁰⁾ A. W. Weitkamp, Am. Soc. **67**, 447 (1945).

²¹⁾ Den Henkelwerken danken wir für Überlassung des kontinuierlich siedenden Gemisches.

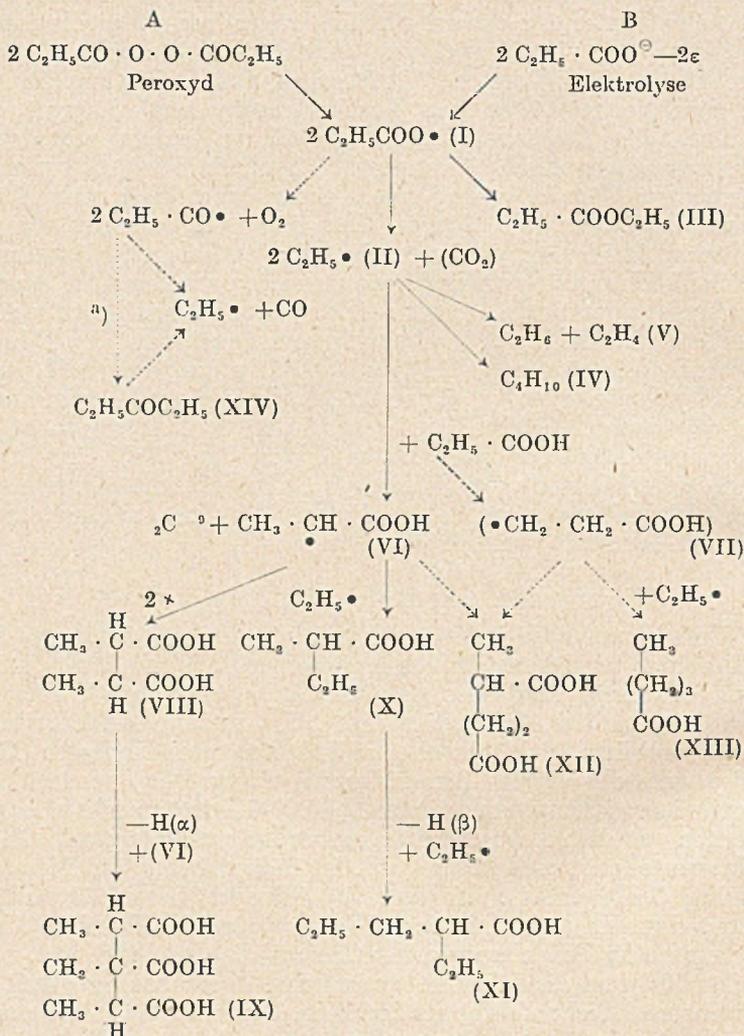
²²⁾ E. Brown und E. Hall, Nature **166**, 66 (1950); s. auch A. Hiscox und Berridge, ib. **166**, 522 (1950).

²³⁾ Diplomarbeit Techn. Hochschule München 1952.

²⁴⁾ Wahrscheinlich bestehen diese teilweise aus einem Äthyl-Substitutionsprodukt der Trimethyl-tricarballoylsäure.

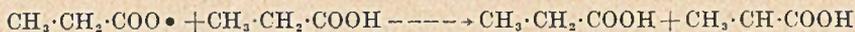
²⁵⁾ Die Zahlen beziehen sich auf die Tab. 3.

Tab. 3



^{a)} punktierte Pfeile: Nebenreaktionen.

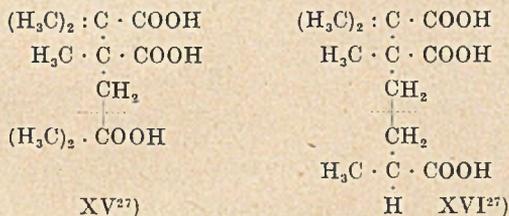
CO₂ (2 Mol) und der beim Zerfall als Kohlendioxyd und Propionsäureäthylester (I—III) nachgewiesenen Menge dieses Gases. Anstatt der erwarteten 44,8 l wurden nur 35,35 l als CO₂ und 2,93 l als Propionsäureester erhalten, so daß eine Differenz von 6,52 l oder 14,5% auftritt. Der scheinbare Verlust führt sich auf eine Reaktion zwischen dem Acidylradikal und dem Lösungsmittel unter Rückbildung von Propionsäure zurück.



Diese Umsetzung läßt sich bei der Verwendung der Propionsäure als Lösungsmittel nicht nachweisen. Führt man aber die Peroxydzersetzung in einem anderen Lösungsmittel, z. B. in einer höheren Fettsäure durch, so findet man unter den sauren Reaktionsprodukten die vorher nicht vorhandene Propionsäure. Um einen Einblick in die Menge der bei dieser Reaktion gebildeten Propionsäure zu gewinnen, haben wir eine Peroxydzersetzung im neutralen Diäthylketon durchgeführt. Sie hat ergeben, daß dabei etwa 14% Propionsäure gebildet werden²⁶⁾.

Zersetzung von Propionylperoxyd in höheren Säuren

a) *iso*-Buttersäure. Der Zerfall in dieser Säure entspricht weitgehend dem in Propionsäure, nur tritt als Sekundärradikal $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOH}$ auf. Neben seinem Dimerisierungsprodukt Tetramethyl-bernsteinsäure und geringen Mengen von C_6 und C_4 -Säuren wurde noch eine unbekannte Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$ gebildet, deren Isolierung nach anfänglichen Schwierigkeiten über das gut kristallisierende Anhydrid $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$ der Methylestersäure gelang. Durch kurze Verseifung entsteht daraus die Estersäure $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$, deren Estergruppe nur unter sehr energischen Bedingungen (200°) abgespalten wird. (Carboxyl an einem quartären C-Atom). Unter Berücksichtigung der Neigung der Estersäure zur Anhydrid- und Imid-Bildung kommt nur eine Bernsteinsäure in Betracht, für die die beiden Formeln XV und XVI zur Verfügung stehen. Hiervon scheidet XVI aus, da hier die dritte Carboxylgruppe nicht an ein quartäres C-Atom gebunden ist.

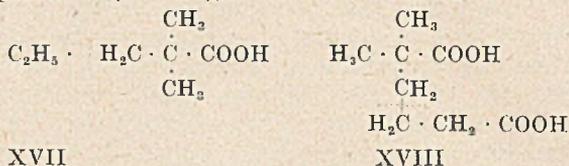


Wenn somit also die Formel XV auch als sehr wahrscheinlich gelten kann, so muß der definitive Beweis noch durch eine übersichtliche Synthese erbracht werden.

²⁶⁾ Bei der Elektrolyse von Propionat in Propionsäure läßt sich selbstverständlich die sekundäre Bildung der Propionsäure nicht nachweisen.

²⁷⁾ Die punktierten Linien veranschaulichen, aus welchen (Sekundärradikalen) (α -, bzw. β -) die Bildung der Säure zustande kommen kann.

b) *Pivalinsäure*. Hier haben wir zwei saure Reaktionsprodukte isoliert, die α,α -Dimethyl-valeriansäure (XVII), die durch Eintritt eines C_2H_5 -Radikals in die Pivalinsäure entsteht, sowie die α,α -Dimethyl-adipinsäure (XVIII),



die merkwürdigerweise wohl durch eine analoge Reaktion der Pivalinsäure mit einem durch β -Dehydrierung aus Propionsäure²⁸⁾ entstandenen Radikal sich bildet. Bemerkenswert ist noch die Bildung des iso-Buttersäureäthylesters in iso-Buttersäure (a) und des Pivalinsäure-äthylesters in Pivalinsäure (b). Da man unter den Reaktionsbedingungen kaum an eine Umesterung des gleichzeitig entstehenden Propionsäure-äthylesters denken kann, müßten die genannten Ester wohl aus den Acidyl-Radikalen der Säuren und Äthyl-Radikalen entstanden sein.

Tab. 4
Vergleich der bei der Elektrolyse und beim Peroxydzerfall erhaltenen Produkte und Ausbeuten

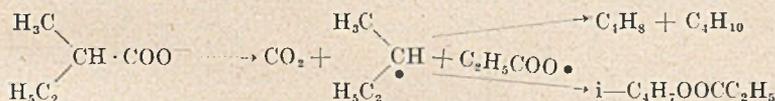
Reaktionsprodukt	I a) Peroxydzerfall	II b) Elektrolyse
CO ₂	1,548 Mol (61,6%) c)	63,4% d)
C ₂ H ₄	0,075 » (3,0%)	5,6%
C ₂ H ₆	0,706 » (28,1%)	14%
C ₄ H ₈	—	sehr wenig
C ₄ H ₁₀	0,173 » (6,9%)	15,8%
CO + O ₂	0,01 » (0,4%)	1%
Propionsäure-äthylester	0,13 Mol	0,02—0,06 Mol
Propionsäure-sec. butylester	—	wenig
Diäthylketon	50—100 mg	»
Propionsäure	0,28 Mol	(?) nicht feststellbar
Methyläthyl-essigsäure	0,038 »	0,002—0,014 Mol
n. Valeriansäure	0,001 »	? c)
Äthylpropyl-essigsäure	0,0006 »	wenig
Dimethyl-bernsteinsäure	0,106 »	0,00015—0,002 Mol
Trimethyl-tricarbalylsäure	0,015 »	—

a) Bildung von 2 Mol C₂H₅COO, b) Entladung von 2 Mol C₂H₅COO⁻, c) % des Gesamtgas, d) % des Anodengases (Pt. 0,1 A (cm²)), e) nicht untersucht.

²⁸⁾ Sowohl in iso-Buttersäure wie in Pivalinsäure findet eine sekundäre Bildung von Propionsäure statt.

Vergleich von Elektrolyse und Peroxydzerfall

In der Tab. 5 sind die Produkte der Elektrolyse und des Peroxydzerfalls nach Art und Menge nebeneinandergestellt. Sie zeigt einerseits die Gleichartigkeit der meisten Reaktionsprodukte, andererseits aber, daß bei der Elektrolyse die zum ersten Mal nachgewiesene Reaktion mit dem Lösungsmittel gegenüber der beim Peroxydzerfall mengenmäßig zurücktritt. Während *Methyläthyl-essigsäure* das sekundäre Hauptprodukt der Elektrolyse darstellt, ist sie beim Peroxydzerfall Nebenprodukt der hauptsächlich entstehenden sym. *Dimethyl-bernsteinsäure*. Butylen und Propionsäure-sec.butylester treten nur im Verlauf der Elektrolyse auf. Diese zuerst auffallend erscheinende Tatsache kann man leicht verstehen, wenn man berücksichtigt, daß auch die sekundär gebildete Methyläthyl-essigsäure der elektrolytischen Zersetzung unterliegt.



Wir sehen also, daß die Produkte der Elektrolyse und des Peroxydzerfalls sich weitgehend entsprechen, soweit nicht die besonderen Reaktionsbedingungen dies ausschließen. Daß die mengenmäßige Verteilung der Reaktionsprodukte in beiden Fällen beträchtliche Unterschiede aufweist, wird durchaus verständlich, weil bei der Elektrolyse die Primärradikale nur auf der Anodenoberfläche oder in der unmittelbaren Umgebung derselben auftreten²⁹⁾, bei der Peroxydzersetzung dagegen in der gesamten Reaktionsflüssigkeit gleichmäßig verteilt sind. Die Konzentrationsverhältnisse zwischen Primär- und Sekundär-Produkten differieren also weitgehend. Man darf daher als feststehend betrachten, daß Elektrolyse und Peroxydzerfall in gleicher Weise über reaktionsfähige Radikale erfolgen, wie dies in Tab. 4 A bzw. B zum Ausdruck kommt.

Beschreibung der Versuche

I. Elektrolyse-Versuche (W. Leicher)

1. Elektrolysenapparate

a) mit *Diaphragma*. Wir benutzten zunächst eine Apparatur, die der von G. und F. Nagel³⁰⁾ entsprach; sie war jedoch am oberen Ende entsprechend der Fig. 2 verändert. Ein Nachteil derselben bestand darin, daß der Abstand der Elektroden verhältnismäßig groß und infolgedessen der Stromdurchgang besonders gering war.

²⁹⁾ Daß die Hauptreaktionen in nächster Nähe der Anode stattfinden, ergibt sich daraus, daß in einer diaphragmalosen Apparatur die Reaktionsprodukte durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff nicht beeinflußt werden.

³⁰⁾ B. 64, 1744 (1931).

Wir verwendeten daher die in Fig. 2 angegebene Apparatur, bei der die runden Elektroden (Oberfläche 10 cm², Durchm. 3,6 cm) von der Seite eingeführt und weitgehend einander genähert werden können. Die Enden der Röhren A_1 und A_2 tragen Gummistopfen, durch die mit Quecksilberschluß versehene Spiralrührer geführt sind. Die Öffnungen E_1 und E_2 tragen Tropftrichter, durch welche

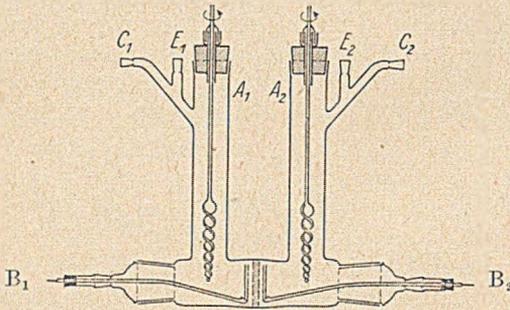


Fig. 2

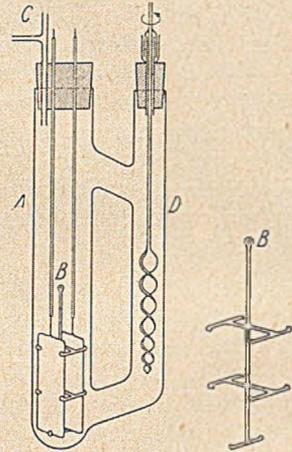


Fig. 3

die im Verlauf der Elektrolyse verschwundene Säure so nachgefüllt wird, daß das Flüssigkeitsvolumen möglichst konstant bleibt. Die Öffnungen C_1 und C_2 dienen zur Verbindung mit den Gas auffanggefäßen, evtl. unter Zwischenschaltung einer Kondensationsvorrichtung für flüchtige, leicht kondensierbare Reaktionsprodukte (z. B. Ester). Die verschiebbaren Elektroden sind mit Hilfe von Gummiverbindungen bei B_1 und B_2 eingeführt. Ihre Halterung erfolgt durch eine dünne von der Elektrode abstehende Metall-Lamelle, die in ein Glasrohr eingeschmolzen ist, das zur Herstellung des Kontaktes zwischen Elektrode und Stromzuführung etwas sorgfältig getrocknetes Quecksilber enthält. Da die Apparatur bei lange dauernden Elektrolysen an den großen Schliften stets etwas undicht wurde, befand sich unter derselben eine Emailschale, in der etwa abtropfende Flüssigkeit aufgefangen werden konnte.

b) *ohne Diaphragma.* Die Apparatur ist in der Fig. 3 wiedergegeben. Die rechteckigen Elektroden werden durch das Gestell B gehalten, das aus 5 mm dickem Glasstab gefertigt ist. Sie befinden sich in den durch die Querverbindungen gebildeten Taschen. Sie werden durch den das Rohr A verschließenden Gummistopfen wie bei Fig. 1 nach außen geführt und mit der Stromzuführung verbunden. Das Rohr A trägt ein T-Stück C, das zur Gasentnahme bzw. zum Nachfüllen der Säure dient. Da das Rohr A durch die Elektroden praktisch ausgefüllt ist, erfolgt die Rührung unter Benützung des seitlichen Ansatzes D. Er trägt einen mit Quecksilberschluß versehenen Spiralrührer, durch dessen Betätigung die durch die Stromwärme auftretende Zirkulation des Elektrolyten sehr verstärkt wird. Das Elektrodengestell wird so in das Gefäß eingestellt, daß der zirkulierende Flüssigkeitsstrom zwischen die Elektroden hineingedrückt und so dauernd erneuert wird.

2. Gasanalysen³¹⁾

Durchführung im Orsat-Apparat. Sperrflüssigkeit 20-proc. Natriumsulfatlösung mit Zusatz von 5% Schwefelsäure. Gasabsorption³²⁾: CO₂ mit KOH, Olefine mit gesättigtem Bromwasser, O₂ mit Pyrogallol, CO durch ammoniakalische CuCl-Lösung mit nachheriger Entfernung des NH₃ durch 2n-H₂SO₄, Butan und Äthan nach vorsichtiger Mischung mit O₂ durch Verbrennung und Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs.

3. Elektrolyt

a) Reine *Propionsäure* wurde mit 10% ihres Gewichtes an P₂O₅ versetzt. Nach 72-stündigem Stehen im gut verschlossenen Gefäß wurde vom Bodensatz dekantiert und die Säure in einer großen Kolonne (10 theor. Böden, Prüfung mit Essigsäure-Wassergemisch) rektifiziert. Nur der zwischen 139,5° und 140° übergehende Anteil kam zur Verwendung; die Reinheit wurde durch Titration mit n/10-NaOH kontrolliert.

b) *Kaliumpropionatlösung* wurde durch Lösen von Ätzkali purissimum Merck in überschüssiger reiner Propionsäure (s. oben) bereitet und i. V. bei 12 mm eingedampft. Der Rückstand wurde schließlich bei 10⁻³ mm und 150° getrocknet, bis sich in einer vorgelegten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle nichts mehr kondensieren ließ.

c) Der *Elektrolyt* bestand aus einer 2n-Lösung des Kaliumpropionats in Propionsäure. Sein Wassergehalt betrug, wie durch Titration nach Karl Fischer³³⁾ jeweils festgestellt wurde, unter 1^o/₁₀₀ (z. B. 0,73^o/₁₀₀).

4. Elektrolyse

Eine besondere Vorsicht beim Einfüllen des Elektrolyten war nur bei Verwendung der Diaphragma-Apparatur geboten, um eine gleichmäßige Durchfeuchtung der Glasfritte zu erreichen. Hierzu wurde der Elektrolyt zunächst einseitig eingefüllt, die andere Seite wurde erst dann bis zur gleichen Standhöhe aufgegossen, wenn Durchfeuchtung des Diaphragmas eingetreten war. Beim Einschalten des Stromes trat an der Kathode sofort H₂-Entwicklung ein, an der Anode zeigten sich die ersten Gasblasen erst nach einiger Zeit, wobei der Anodenraum sich wesentlich schneller als der Kathodenraum erwärmte. Elektrolysiert wurde in der Diaphragma-Apparatur im allgemeinen mit 1,1 Amp. (= 0,1 Amp./cm²), 110 V, die Temp. während der Elektrolyse blieb dann konstant bei etwa 100°. Die Wände und die Diaphragma-Oberfläche des Anodenraumes, nicht aber des Kathodenraumes überzogen sich im Verlauf der Elektrolyse mit einem schwarzen Belag, der sich ohne Rückstand verbrennen ließ und daher wohl aus Kohle bestand³⁴⁾. In der Apparatur ohne Diaphragma konnte infolge des geringen Widerstandes mit 12 V Spannung gearbeitet werden. Die Flüssigkeit erwärmte sich dann auch viel weniger.

5. Untersuchung der gebildeten Olefine

Die gesamten Reaktionsgase wurden durch 2 Auffanggefäße über Brom geleitet und in 2 auf 0° gekühlten Fällen die Bromadditionsprodukte kondensiert. An der Austrittsstelle der Gase waren schwache Nebel vorhanden, die sich durch

³¹⁾ Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungen, 8. Aufl., S. 91.

³²⁾ Bei den Versuchen ohne Zuhilfenahme eines Diaphragmas wurde wegen der Anwesenheit von Wasserstoff und der dadurch bedingten Ungenauigkeit auf eine vollkommene Gasanalyse verzichtet.

³³⁾ I. Mitchell und D. M. Smith, Aquametrie, New York 1948, S. 22, 104.

³⁴⁾ Zur Prüfung, ob während der Elektrolyse nicht eine Zersetzung der Propionsäure eintritt, wurden 200 g derselben 8 Tage auf 100° erwärmt. Die Destillation lieferte dann aber nur reine Propionsäure vom Sdp. 139–140° zurück.

Reaktion mit Silbernitrat als Bromwasserstoff erwiesen (geringe Substitution durch Brom). Nach Beendigung des Versuchs wurde der Inhalt sämtlicher Gefäße vereinigt und das unverbrauchte Brom mit Natronlauge entfernt. Dabei bildeten sich zwei Schichten. Die schwerere wurde abgetrennt und die Wasserschicht mit Äther ausgeschüttelt; schließlich wurden die Extrakte vereinigt, mit Chlorecalcium getrocknet und fraktioniert.

Fractionen eines Versuchs bei einem Umsatz von 10 Mol Propionsäure: A. 129 g Sdp. 128—130° Äthylbromid; B. 2 g Sdp. 70°/35; C. 1 g Sdp. 82°/35. Fraktion B. $C_4H_8Br_2$ Ber. Br 74,0, Gef. Br. 71,3.

6. Aufarbeitung des Elektrolysats

Nach Vollendung der Elektrolyse wurden zunächst alle unter dem Sdp. der Propionsäure übergehenden Stoffe sowie noch $\frac{1}{10}$ der vorhandenen Propionsäure an einer Kolonne (etwa 10 theor. Böden) abdestilliert, um auch solche Stoffe zu erfassen, deren Sdp. dicht bei dem der Propionsäure lag. Der Rückstand wurde mit H_2SO_4 stark kongosauer gemacht, wobei 2 Schichten entstanden. Die leichtere löste sich in Äther, der abgetrennt wurde. Die wässrige Schicht wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Die Ätherlösungen wurden vereinigt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Äthers an einer Kolonne wurde die Hauptmenge der Propionsäure abdestilliert. Die einzelnen Destillate bzw. der Rückstand wurden jeweils mit Sodalösung in einen sauren und neutralen Bestandteil zerlegt, die einzeln aufgearbeitet und fraktioniert wurden.

Versuch 1

Diaphragmaapparatur. Stromdichte 0,1 A/cm², Spannung 110 V, Platinanode 360 Ah.

Gase. Die Reaktionsgase wurden über Brom geleitet (s. S. 167). Die Aufarbeitung der gebildeten Additionsverbindungen ergab 120 g Äthylbromid vom Sdp. 129—130°. Der letzte Tropfen destillierte erst bei 135°.

Gasentnahme vor Reaktion mit Brom:

CO ₂	Unges.KW.	O ₂	CO	Äthan + Butan
59,8%	5,0%	0,8%	1,6%	31,4 %
58,2%	5,5%	0,5%	1,3%	34,2 %

Neutralstoffe. Fractionen: A. Sdp. 100—105° 1,5 g (Ester); B. Sdp. 110—180° (Geruch nach Kampher); C. Sdp. 140—145°/15 0,5 g; D. Sdp. 155—160°/15 0,5 g.

C und D lösten sich in starker Lauge. Nach Ansäuern der alkalischen Lösung wurde ausgeäthert. Durch Verdampfen des Ätherextraktes erhielt man die neutralen Ausgangsstoffe zurück.

Fraktion C:

$C_{11}H_{18}O_3$ Ber. C 66,7 H 9,1 Äqu.Gew. 198
Gef. » 66,02 » 9,34 a) 392,8, 399,8; b) 193,2

a) direkte Titration mit n/10-Lauge; b) 15 Min. Erwärmen mit überschüssiger Lauge und Rücktitration des Unverbrauchten; c) Reaktion mit Bromwasser oder $KMnO_4$ positiv.

Fraktion D:

Gef. C 64,45, H 9,31, Äqu.Gew. a) 600,2; b) 212,8; a, b und c wie oben.

Säuren. In Vorversuchen³⁵⁾ war festgestellt worden, daß bei der Elektrolyse höhere Säuren entstehen. Die Trennung derselben durch Fraktionierung gelang unvollständig. Alle sauren Reaktionen wurden deshalb mit Diazomethan verestert und die Ester an einer kleinen mit Metallwunden gefüllten Kolonne (9 theor. Böden) fraktioniert.

Esterfraktionen. A. Sdp. 114—116° 20 g; B. Sdp. 35—45°/15 0,5 g; C. Sdp. 45—50°/15 1 g; D. Sdp. 90—95°/15 2 g; E. Rückstand 2 g.

A. Äqu.Gew. durch Verseifung mit NaOH C₆H₁₂O₂, Ber. 116,0, Gef. 115,0. Die Hauptmenge Ester wurde durch Kochen mit Lauge verseift. Nach Ansäuern wurde das Verseifungsgemisch mit Äther ausgeschüttelt und der nach Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand destilliert. Sdp. 175—177°.

Äqu.Gew. C₅H₁₀O₂, Ber. 102,0, Gef. 103,0.

Die Säure wurde ferner nach N. Drake und J. Bronitzky³⁵⁾ in ihren Bromphenacyl-ester übergeführt. Schmp. 54°, Mischschmp. mit p-Bromphenacyl-ester der Methyläthyl-essigsäure unverändert.

D. Der Ester wurde wie oben auf die freie Säure aufgearbeitet; Sdp. 230—235° unter Abscheidung weißer Kristalle im Kühlrohr.

Ester. Äqu.Gew. der Verseifung: C₆H₈(COOCH₃)₂, Ber. 87,0, Gef. 89,0.

Die weißen Kristalle wurden i. V. sublimiert.

C ₆ H ₈ O ₃	Ber. C 56,13	H 6,29	Äqu.Gew. 64,0
	Gef. » 56,13	» 6,23	» 64,6

Mischschmp. mit Anhydrid der rac. Dimethyl-bernsteinsäure unverändert.

Versuch 2

Diaphragma-Apparatur. Spannung 48 V³⁷⁾, 0,1 A/cm², Platinanode, Elektrolyt: Zusatz von 2% Wasser. 270 Ah.

Gaszusammensetzung

CO ₂	Unges.KW.	O ₂	CO	C ₂ H ₁₀	C ₂ H ₆
63,8	63,8	11,2, 10,6	0,6, 0,2	0,8, 0,6	10,8
					13,8

Die gesamten Gase wurden durch zwei mit Eis-Kochsalz gekühlte Fallen geleitet. Diese enthielten dann 2 g Propionsäure-äthylester Sdp. 96—99°. Identifizierung durch Verseifungszahl; Äthylalkohol Überführung in 3,5-Dinitrobenzozat vom Schmp. 92°³⁸⁾. Sdp. der Säure 135—136°, erhalten durch Ausäthern der angesäuerten Verseifungsflüssigkeit. Die nach dem Propionsäureester übergehenden geringen Mengen aus den Fallen gaben eine positive Carbonylreaktion. Durch Umsetzen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhielt man ein Hydrazone, das nach Umkristallisieren bei 135° schmolz. Mischschmp. mit Diäthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon vom gleichen Schmp. unverändert.

C ₁₁ H ₁₄ O ₄ N ₄	Ber. C 49,62	H 5,30	N 21,05
	Gef. » 49,60	» 5,42	» 21,16

Säuren als Ester. Fraktionen: A. Sdp. 114—116° 3 g Methyläthyl-essigsäure-methylester; B. Sdp. 116—148° 1,5 g; C. Sdp. 150—155° 1 g³⁹⁾; D. Sdp. 88°/15 0,1 g Dimethyl-bernsteinsäure-methylester; E. Rückstand 2 g.

³⁵⁾ Siehe Doktordissertation W. Lechner, Techn. Hochschule München 1951.

³⁶⁾ Am. Soc. 52, 3816 (1930); s. ferner W. L. Judefind und E. Ried, ib. 42, 1043 (1920).

³⁷⁾ Erhöhung der Leitfähigkeit durch den Wasserzusatz.

³⁸⁾ G. Malone und E. Ried, Am. Soc. 51, 3424 (1929).

³⁹⁾ Identifizierung s. Vers. 4.

C. Verseifung⁴⁰); Äqu.Gew. $C_8H_{16}O_2$, Ber. 144,0, Gef. 133,6.

Versuch 3

Apparatur ohne Diaphragma. Stromdichte 0,1 A/cm², Spannung 12 V, Kohleanode, 540 Ah.

Gase	CO ₂	Unges.KW.	O ₂	CO	Rest
	43,2, 42,1	13,6, 13,3	0,3, 0,2	0,5, 0,5	42,4, 44,2

*Ester*⁴¹). 60 g Propionsäure-äthylester Sdp. 95—97°, Höher siedende Anteile (2 g) nicht durch Destillation zu trennen.

Säuren (als Ester). A. Sdp. 114—116° 2 g Methyläthyl-essigester; B. Sdp. 96°/22 0,5 g Dimethyl-bernsteinsäureester.

Versuch 4

[Apparatur und Bedingungen wie bei 3, jedoch Platinanode, 540 Ah.

Gase	CO ₂	Unges.KW.	O ₂	CO	Rest
	47,0, 47,0	4,6, 4,2	0,6, 0,6	0,4, 0,2	47,4, 48,0

Ester. A. 8 g Propionsäure-äthylester Sdp. 96—98°; B. Sdp. 130—133° 1 g; C. Rückstand 3 g.

Untersuchung von B. Äqu.Gew.: d. Verseifg. $C_7H_{14}O_2$, Ber. 130,0, Gef. 127,8. Nach Verseifung wurde das Gemisch wie oben auf Alkohol und Säure aufgearbeitet. Alkohol: Sdp. 95—97°, er wurde mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und Pyridin verestert. Der 3,5-Dinitrobenzoesäureester schmolz bei 75° (sec. Butylalkohol). Säure Sdp. 135—140° (Propionsäure).

Säuren (als Ester). A. Sdp. 114—116° 14 g Methyläthyl-essigester; B. Sdp. 118—150° 1 g; C. Sdp. 150—155° 3 g; D. Sdp. 105°/40 3 g Dimethyl-bernsteinsäureester; E. Rückstand 2 g.

Untersuchung von C. Verseifung: Äqu.Gew. $C_8H_{16}O_2$, Ber. 144,0, Gef. 142,5. Die durch Verseifung erhaltene Säure ging von 205—207° über.

$C_7H_{11}O_2$	Ber. C 64,6	H 10,8	Äqu.Gew. 130
	Gef. » 64,22	» 10,8	» 132,4

Die Säure wurde, wie oben, in ihren Phenacyl-ester übergeführt. Schmp. nach Umkrystallisieren 56°. Mischschmp. mit dem Phenacyl-ester von Äthylpropyl-essigsäure unverändert.

Versuch 5

Bedingungen und Umsatz wie Versuch 4, jedoch Stromdichte 0,01 A/cm² 270 Ah.

Gase	CO ₂	Unges.KW.	O ₂	CO	Rest
	45,4, 45,8	6,0, 6,0	0,6, 0,4	0,1, 0,2	47,9, 47,6

Ungesättigte KW. Aus den gesamten Reaktionsgasen wurden, wie angegeben, die Unges. KW. als Bromide isoliert. Bei der Destillation derselben erhielt man I. Sdp. 128—130° 126 g Äthylbromid; II. Sdp. 68—70°/70 2 g Butylbromid; III. Sdp. 82°/40 1 g.

Ester. A. 10 g Propionsäure-äthylester. B. 2 g nicht trennbares Gemisch.

⁴⁰) Der Ester ließ sich durch 5-stündiges Erwärmen auf 50° mit n/10-KOH völlig verseifen.

⁴¹) Isolierung wie bei Versuch 2.

Säuren (als Methylester). A. Sdp. 114—116° 6 g Methyläthyl-essigester; B. 116—105°/760—140 2 g; C. Sdp. 105°/40 2 g Dimethylbernsteinsäureester; D. Sdp. 107—180°/40 1,5 g. E. Rückstand 1 g.

Papierchromatographie des Gemisches von A und B nach E. Brown und E. Hall⁴²⁾. Das Säuregemisch wurde mit NaOH genau neutralisiert und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand wurde eine etwa 0,04 m wäßrige Lösung hergestellt. Elutionsmittel Butanol mit 1,5 n-wäßrig. NH₃ gesättigt. Indikator Bromkresolgrün. Laufzeit 5 Stunden. Mit dem Gemisch wurden bekannte Säuren gleichzeitig chromatographiert.

RF-Werte

	C ₃ H ₆ O ₂	C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₇ H ₁₄ O ₂	C ₈ H ₁₆ O ₂
Reine Säuren	0,16	0,39, 0,42	0,49	0,56	0,68
C ₃ -, C ₅ -, C ₇ -Säuren (Gemisch)	0,20	0,47	—	0,62	—
Säuregemisch (Elektrolyse)	—	0,44	—	0,60	—

Versuch 6

Bedingungen und Umsatz wie bei 4, jedoch Palladium-anode.

Gase	CO ₂	Unges. KW.	O ₂	CO	Rest
	45,8, 46,2	5,6, 5,0	0,2, 0,2	0,4, 0,2	48,0, 48,4

Die Anode wies nach Vollendung der Elektrolyse einen Gewichtsverlust von 0,5 g auf.

Neutralstoffe. A. Sdp. 96—98° 5 g Propionsäureäthylester; B. Sdp. 129—131° 2,5 g Propionsäure-sec. butylester; C. Sdp. 175—180° 1 g; D. Sdp. 195—200° 0,5 g.

C ₁₀ H ₂₀ O ₂ (C)	Ber. C 69,71	H 11,71
	Gef. » 69,96	» 11,17
C ₁₁ H ₂₀ O ₂ (D)	Ber. » 71,72	» 10,95
	Gef. » 70,90	» 11,21

Wegen der geringen Mengen von C und D mußte auf eine weitere Reinigung und Aufarbeitung auf die Komponenten verzichtet werden.

Säuren (als Methylester). A. Sdp. 114—116° 5,5 g Methyläthyl-essigsäureester. B. Sdp. 40—75°/12 1 g. C. Sdp. 81—83°/12 1 g Dimethyl-bernsteinsäureester. D. Rückstand 2 g.

II. Zersetzung der Acyl-peroxyde (H. Haas)

Darstellung von Propionyl-peroxyd

Zu einer Mischung von 208 g Propionsäureanhydrid und 110 cm³ 30-proc. H₂O₂ wird unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und kräftigem Rühren eine Lösung von 66 g NaOH in 200 cm³ H₂O innerhalb 2 Stunden zugetropft. Dabei soll die Temperatur nicht über 0° ansteigen. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere Stunde gerührt und anschließend das Peroxyd im Scheidetrichter mit Hilfe von 200 cm³ reinem, von Peroxyd freiem Äther abgetrennt. Die ätherische Lösung wird an einem kühlen Ort mit CaCl₂ getrocknet, wobei man zweckmäßig nach 2 Stunden das Trockenmittel wechselt. Anschließend wird der Äther i. V. bei 30° entfernt. Ausbeute 90—95% d. Th. Gehalt des Peroxyds 95—98%.

Die Gehaltsbestimmung des Peroxyds erfolgte jodometrisch nach V. R. Kokatnur und M. Jelling⁴²⁾. Wegen der hohen Zersetzlichkeit des aliphatischen

⁴²⁾ Am. Soc. 63, 1432 (1941).

Acylperoxyds muß man langsam erwärmen, da sonst neben der Umsetzung mit Kaliumjodid eine Zersetzung des Peroxyds eintritt, die bei etwa 60° beginnt. Man erhält dann zu tiefe Werte.

Die Reinigung der als Lösungsmittel verwendeten Fettsäuren erfolgte wie S. 167 beschrieben.

Apparatur und Versuchsverlauf

Die Zersetzung des Peroxyds wurde in einem Dreihalskolben (K) vorgenommen, der einen Rührer mit Quecksilberverschluß, einen Tropftrichter und einen Rückflußkühler (R) trug. Auf den Rückflußkühler folgte ein Überdruckventil (V), ein Blasenzähler (B), eine Kältefalle (—30°) (F), ein Trockenrohr und 2 Gas-auffanggefäße (T) von je 1 l Inhalt, die abwechselnd gefüllt wurden. Als Sperrflüssigkeit für diese diente eine ges. Lösung von Na_2SO_4 mit 5% H_2SO_4 .

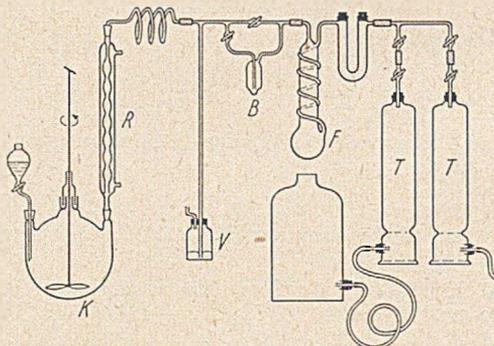


Fig. 4

Zunächst wurde ein Teil des Lösungsmittels (etwa 50 ccm) in den Kolben gegeben, die Apparatur mit Stickstoff durchgespült und der Kolben im Ölbad auf die gewünschte Zersetzungstemperatur erwärmt, die während des Versuchs auf $\pm 2^\circ$ konstant gehalten wurde. Dann wurde das Peroxyd, vermischt mit der Hauptmenge des Lösungsmittels, langsam zutropft. Die Dauer des Zutropfens ist bei den einzelnen Versuchen vermerkt. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde jeweils eine Probe jodometrisch auf unverbrauchtes Peroxyd geprüft.

Bestimmung der Reaktionsprodukte

a) Gase.

Gesamtgasmenge und Gasanalysen (s. S. 167) sind innerhalb von 1% reproduzierbar, wenn für die Versuche das gleiche Peroxyd verwendet wird. Andernfalls können sich etwas größere Schwankungen ergeben. Es wurde deshalb das Peroxyd, welches für die vergleichenden Gasanalysen Verwendung fand, einer Darstellung entnommen.

b) Nicht gasförmige Reaktionsprodukte.

Zunächst wurde an einer 10-bödigen Kolonne mit Mantelheizung und regelbarem Rücklauf sehr langsam das bis zum Siedepunkt des jeweils verwendeten Lösungsmittels Übergelende abdestilliert (Fraktion a). Dann wurde in der gleichen Weise die Hauptmenge des Lösungsmittels i. V. abdestilliert (Fraktion b). Der Rückstand wurde, falls notwendig, in weitere Fraktionen zerlegt.

Die gebildeten Fraktionen wurden durch Behandlung mit Sodalösung und Ausäthern in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegt. Die Trennung der

sauren Reaktionsprodukte erfolgte durch Destillation ihrer Methylester, die mittels Diazomethan nach der Vorschrift von Gattermann-Wieland dargestellt wurden, nachdem die Säuren durch saures Ausäthern der bei der Abtrennung der Neutralstoffe erhaltenen Natriumsalz-Lösungen wiedergewonnen und mit Na_2SO_4 getrocknet waren. Die Destillation des Estergemisches erfolgte an einer besonderen Kolonne. Höhe der Füllkörpersäule 20 cm, Durchmesser 1 cm, Füllkörper V-2A-Drahtspiralen⁴³). Die Kolonne hatte Außenheizung und regelbaren Rücklauf, konnte auch für Vakuumdestillation benützt werden und ermöglichte eine gute Fraktionierung auch kleiner Mengen bis etwa 3–5 cm³. Sie wurde mit Essigsäure-Wasser getestet (9 theor. Böden). Für die Trennung kleiner Mengen von Fettsäuren (< 3 cm) wurde die Trägerdampfdestillation²⁰) mit einem durchhydrierten Kohlenwasserstoffgemisch von konstant ansteigendem Siedepunkt verwendet. Hierzu wurden die Säuren mit 40 cm³ eines Kohlenwasserstoffgemisches von entsprechenden Siedegrenzen gemischt und an der oben beschriebenen Kolonne destilliert. Nach jeweils 3° Temperaturanstieg wurde die Vorlage gewechselt. Die gebildeten Fraktionen wurden mit je 25 cm n/10-NaOH ausgeschüttelt, die alkalische Schicht wurde quantitativ von dem Kohlenwasserstoffgemisch abgetrennt und die überschüssige Lauge mit n/10-HCl zurücktitriert. Dadurch ergaben sich Maxima des Laugeverbrauchs, welche auf die Anwesenheit einer Fettsäurefraktion schließen ließen. Die betr. Fraktionen wurden vereinigt, die bei der Titration entstandenen Lösungen der Natriumsalze nach Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge auf dem Wasserbad eingedampft und dann die Säuren auf die übliche Weise isoliert und in Derivate, meist die p-Brom- oder p-Phenylphenacylester überführt, deren Schmp. bestimmt wurde. Zu bemerken ist, daß die Säuren bei dieser Methode infolge der Bildung azeotropischer Gemische etwa 20° unterhalb ihres normalen Sdp. übergehen.

Sehr kleine Mengen von Fettsäuren wurden durch Papierchromatographie wie S. 171 analysiert. Die angegebene Methode ermöglicht eine Trennung von Fettsäuren verschiedener Kettenlänge, jedoch nicht eine Trennung der Isomeren. Sie wurde insbesondere als Vorprobe für die Trägerdampfdestillation mit Erfolg verwendet. Die Trennung der Isomeren konnte mit Hilfe einer neuen Methode von H. L. Krauss²²) durchgeführt werden, die auf der Überführung der Fettsäuren in die Aminosäuren beruht.

Zersetzung des Propionylperoxyds in Propionsäure

550 g 96-proc. Peroxyd, 2680 g Propionsäure (Molverhältnis 1:10), Badtemperatur 100°, Dauer des Zutropfens 2½ Stunden.

Fraktionierte Destillation der Reaktionsmischung.

Fraktionen: a) Sdp. bis 139,5°; b) Hauptmenge der Propionsäure; c) Sdp. 43–98°/14, 40 g z. T. Propionsäure; d) Sdp. 98–136°/14, 62,4 g, kristallisiert z. T. im Kühler; e) Rückstand 62 g, dunkles zähes Harz.

Fraktion a) (neutraler Anteil)

Propionsäureäthylester 49,5 g, Sdp. 97–99° (100,6° korr.). Äquiv. Gew. durch Verseifung 102,6 (ber. 102,1). Zur Bestimmung des Alkohols wurden 10 g Ester mit einem 20-proc. Überschuß an 4n wäßriger KOH 3 Stunden verseift, der entstandene wäßrige Alkohol wurde abdestilliert. Durch Umsetzung mit p-Nitrobenzoylchlorid in wäßrig-alkalischer Lösung wurde der p-Nitrobenzoesäureester erhalten. Schmp. 56° (57°), Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat ohne Depression.

Diäthylketon. 5 g des Esters wurden mit einer wäßrig-alkoholischen, stark salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Nach 1-tägigem

⁴³) Dem Institut für Kohleforschung in Mühlheim sei an dieser Stelle für die Überlassung der hierzu verwendeten V 2A-Drahtspiralen herzlich gedankt.

Stehen, wobei der Ester grobenteils verseift wurde, konnte durch Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag erhalten werden. Schmp. nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser 136°, Misch-Schmp. mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Diäthylketons 136°.

$C_{11}H_{11}O_4N_4$	Ber. C 49,62	H 5,30	N 21,05
	Gef. » 49,60	» 5,42	» 21,16

Fraktion a) (saurer Anteil)

Neben Propionsäure konnten keine anderen Säuren nachgewiesen werden.

Fraktion b). Die abdestillierte Propionsäure enthielt keine ungesättigten Bestandteile und keine Neutralstoffe.

Fraktion c) (saurer Anteil)

Methyläthylelessigsäure 14 g, Sdp. des Methylesters 114—116° (117°). Der Methylester wurde mit einem 20-proc. Überschuß von 4n-wäßrig-alkoholischer KOH 3 Stunden verseift. Die Säure wurde isoliert und mit Na_2SO_4 getrocknet. Korr. Sdp. nach Siwoloboff⁴⁴⁾ 177,6° (177°). Äquiv. $C_5H_9O_2$, Ber. 102,1, Gef. 103,6, 103,0, Schmp. und Mischschmp. des p-Bromphenacylesters 55° (55°).

n-Valeriansäure 0,4 g. Die oberhalb 116° übergehenden Methylester dieser Fraktion wurden wie oben verseift und die Fettsäuren durch Wasserdampfdestillation von kleinen Mengen Dimethylbernsteinsäure abgetrennt. Die papierchromatographische Untersuchung ergab nur die Anwesenheit von C_5 - und C_7 -Säuren. Daraufhin wurde eine Trennung durch Trägerdampfdestillation (s. oben) durchgeführt. Die Identifizierung der n-Valeriansäure erfolgte papierchromatographisch nach Krauss.

Äthylpropylelessigsäure 0,3 g. Die durch Trägerdampfdestillation isolierte C_7 -Fettsäure (s. oben) wurde in den Phenylphenacyl ester überführt. Schmp. und Mischschmp. mit Äthylpropylelessigsäure-phenylphenacyl ester 60°.

Fraktion d) (saurer Anteil)

Dimethylbernsteinsäure 56 g, etwa gleiche Anteile an Meso- und Racemform. Sdp. des Methylesters 84—86°. 20 g des Esters wurden mit wäßriger 4n-KOH 4 Stunden verseift. Nach Abdestillieren des Alkohols fiel beim Ansäuern die meso-Dimethylbernsteinsäure als weißer Niederschlag aus. Dieser wurde mit Wasser gewaschen, zweimal mit Benzol ausgekocht und aus heißem Wasser umkristallisiert. Schmp. 195° (195°). Ausbeute 7 g.

Anhydrid. 5 g der Säure wurden mit 20 cm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückfluß gekocht; das Essigsäureanhydrid wurde dann i. V. entfernt und das Reaktionsprodukt i. V. sublimiert. Durch Umkristallisieren aus Äther-Benzin wurde das Anhydrid der meso-Dimethylbernsteinsäure in Form von langen Nadeln erhalten. Schmp. 37° (38°).

Eine Probe des Anhydrids von etwa 1 g wurde mit Acetylchlorid 24 Stunden gekocht und anschließend aus einem kleinen Kälbehen bei gewöhnlichem Druck destilliert. Schmp. des so erhaltenen Anhydrids der rac.-Dimethylbernsteinsäure 87° (Mischschmp. 87°).

Die Mutterlauge der Verseifung des Methylesters wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Aus der getrockneten Ätherlösung wurden etwa 7 g der rac.-Dimethylbernsteinsäure erhalten, die durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wurden. Schmp. 124°. Daraus wurde durch Erhitzen auf 200° das Anhydrid gewonnen und durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Äther gereinigt. Schmp. 87° (87°).

$C_6H_8O_3$	Ber. C 56,25	H 6,29	Äqu. Gew. 64,06
	Gef. » 56,21	» 6,33	» 64,06, 1

⁴⁴⁾ C. Weygand, Org. chem. Experimentierkunst (1948), S. 718, 724.

α -Methylglutarsäure. Sdp. des CH_3 -Esters 101—103°/14 (5 g). Die Esterfraktion wurde wie oben verseift. Die Säure stellte nach ihrer Isolierung ein zähes, goldgelbes Harz dar, das erst im Laufe mehrerer Tage kristallisierte. Die Kristalle konnten durch Waschen mit CCl_4 gereinigt werden. Rohausbeute an kristallisierter Substanz etwa 2 g. Schmp. nach 2-maligem Umkristallisieren aus Äther-Benzin 77°. Vergleichssubstanz aus β -Jodpropionsäure und Methylacetessigester nach J. Wislicenus und L. Limpach⁴⁵⁾ Schmp. 77,5°, Mischschmp. 77,5°.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	Ber. C 49,31	H 6,90	Äqu.Gew. 73,07
	Gef. » 49,48, 49,49	» 6,85, 6,92	» 73,38

Mol.Gew. des Dimethylesters nach Rast Ber. 174, Gef. 181.

Anhydrid der α -Methylglutarsäure. 200 mg der Säure wurden mit 5 cem Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Essigsäureanhydrids i. V. wurde das hinterbliebene Öl vorsichtig i. V. sublimiert. Nach Entfernung von restlichem Essigsäureanhydrid erhielt man hierbei weiße Kristalle. Schmp. nach Umkristallisieren aus Äther-Benzin 38° (bisher in der Literatur nur als Öl beschrieben).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$	Ber. C 56,25	H 6,29
	Gef. » 56,17	» 6,50

Mischschmp. mit dem bei 37° schmelzenden isomeren Anhydrid der meso-Dimethylbernsteinsäure. Schon beim Zusammenreiben entstand ein Öl.

Rückstand e) (saurer Anteil)

Prüfung auf Adipinsäure. Der Vorlauf der CH_3 -Ester-Fraktion (Sdp. 90—130°/14) wurde wie oben verseift, die Säure durch Extraktion mit Äther isoliert und mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts an Ätzbaryt trocken destilliert⁴⁶⁾. Im Destillat konnte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Keton nachgewiesen werden.

Trimethyl-tricarballylsäure. 11—12 g, Sdp. des Methylsters 153 bis 156°/12. Der Ester wurde mit 4n-KOH 4 Stunden verseift. Die Säure stellte nach der Isolierung ein helles klebriges Harz dar, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach mehrstündigem Erhitzen mit konz. HCl im Einschlußrohr auf 130° konnte beim mehrtägigen Stehen das kristallisierte Anhydrid isoliert werden. Die Kristalle wurden mit Äther gewaschen, i. V. sublimiert und aus Ameisensäure umkristallisiert. Rautenförmige Plättchen, Schmp. 189—190° (188—190°).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$	Ber. C 54,00	H 6,04	Äqu.Gew. 66,7
	Gef. » 54,04	» 6,04	» 67,1

Mol.Gew. des CH_3 -Esters nach Rast: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ Ber. 260, Gef. 241.

Aus den oberhalb des Trimethyl-tricarballylsäure-esters siedenden Anteilen konnte eine reine Substanz nicht isoliert werden⁴⁷⁾.

Fraktion c), d) und e) (Neutralstoffe)

2,5 g eines aromatisch riechenden Öles, das zum größten Teil wasserdampf-flüchtig und mit 4n-Lauge verseifbar war. Dabei entstand eine gelbe Lösung, aus der mit Säure ein gelbes Harz ausfiel. Durch Kochen und anschließende Wasserdampfdestillation konnte ein Teil des ursprünglichen Öles wiedergewonnen werden. Die Isolierung eines reinen Stoffes gelang nicht.

⁴⁵⁾ A. 192, 128 (1878).

⁴⁶⁾ C. Weygand, l. c. S. 566.

⁴⁷⁾ Siehe H. Haas, l. c.

Zersetzung des Propionyl-peroxyds in Isobuttersäure

74,8 g 96,1-proc. Peroxyd, 450 g Isobuttersäure (Molverhältnis 1:10), Badtemperatur 100°, Dauer des Zutropfens 3 Stunden.

Fraktionierte Destillation

Fraktion a) bis 153°;

b) Hauptmenge der Isobuttersäure;

c) Rückstand 32 g, enthält noch Isobuttersäure.

Fraktion a) (neutraler Anteil)

Propionsäureäthylester 5,4 g, Sdp. 96—100° (100,6° korr.). Äqu.Gew. durch Verseifung. Ber. 102,1, Gef. 103,0.

Isobuttersäureäthylester 4,2 g, Sdp. 106,5—109° (110°). Äqu.Gew. durch Verseifung. Ber. 116,2, Gef. 114,0.

Die Säure wurde isoliert und in den Phenylphenacylester überführt. Schmp. 88°, Mischschmp. 88°.

Diäthylketon. Nachweis wie oben durch Schmp. und Mischschmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons.

Fraktion a) (saurer Anteil)

Durch mehrmaliges Fraktionieren konnten ungefähr 11 g Propionsäure abgetrennt werden. Zur Identifizierung wurde der Phenylphenacylester dargestellt. Schmp. und Mischschmp. 102°. Über die quantitative Bestimmung der beim Zerfall des Peroxyds gebildeten Propionsäure s. S. 179.

Fraktion b). Die abdestillierte Isobuttersäure enthielt keine ungesättigten Bestandteile und keine nennenswerten Mengen neutraler Stoffe.

Fraktion c) Säuren

Wie oben beschrieben, wurden die Methylester dargestellt und fraktioniert. Die zwischen dem Isobuttersäure-methylester (Sdp. 89—90°) und dem Tetramethyl-bernsteinsäuredimethylester (Sdp. 98—99°/22) übergehende Menge von 0,6 g wurde auf die Anwesenheit höherer Fettsäuren geprüft.

C₆- und C₈-Fettsäuren. Das Estergemisch wurde, wie oben beschrieben, verseift, die Säuren wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei gingen neben den Fettsäuren kleine Mengen Tetramethyl-bernsteinsäure-anhydrid mit über. Die Fettsäuren wurden durch verd. Sodalösung in der Kälte in Lösung gebracht, von dem Tetramethyl-bernsteinsäure-anhydrid wurde abfiltriert. Dann wurden die Fettsäuren isoliert und papierchromatographisch wie oben untersucht. Außer Isobuttersäure konnte eine C₆- und eine C₈-Fettsäure nachgewiesen werden. Die Struktur der Säuren wurde nicht untersucht.

Tetramethyl-bernsteinsäure 15,5 g, Sdp. des Methylesters 98—102°/22. Der Ester erstarrte nach kurzer Zeit. Durch Umkristallisieren aus Benzin erhielt man lange Nadeln vom Schmp. 32° (31°). 10 g des Esters wurden verseift, die erhaltene Säure wurde durch Vakuumdestillation in das Anhydrid überführt, das aus Benzin umgelöst und dann i. V. sublimiert wurde. Schmp. 146,5° (147°).



Ber. C 61,52

H 7,75

Äqu.Gew. 78,09

Gef. » 61,38

» 7,81

» 78,47

Tricarbonsäure C₁₂H₂₀O₆ 2 g. Die oberhalb 160°/12 übergehenden Methyl-ester-Anteile lieferten nach 3-stündiger Verseifung mit 4n-NaOH beim Ansäuern ein zähes Harz, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Anhydrid der Estersäure. Das Harz wurde mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Essigsäureanhydrids i. V. wurde der hinterbleibende Sirup mit Äther aufgenommen und Benzin (Sdp. 65—80°) zugefügt. Die Lösung ließ man in einem schlecht verschlossenen Gefäß stehen, so daß der Äther allmählich verdunsten konnte. Nach 2 Wochen war ein großer Teil der Substanz kristallisiert. Die Kristalle wurden mit Äther-Benzin gewaschen und ebenso umkristallisiert. Die Mutterlauge lieferte eine weitere Kristallisation. Roh-Ausbeute 1,5 g. Zur Reinigung wurde der Körper i. V. sublimiert und nochmals umkristallisiert. Säulen, Schmp. 110°.

$C_{13}H_{20}O_5$	Ber. C 60,92	H 7,87
	Gef. » 60,98, 61,08	» 7,89, 7,91

Mol.Gew. nach Rast, Ber. 256, Gef. 254, 264.

Estersäure. 0,5 g des Anhydrids wurden in 2n-NaOH unter Erwärmen gelöst. Beim Ansäuern fielen weiße Kristalle aus, die sich aus heißem Wasser umkristallisieren ließen. Nadeln Schmp. 132,8°. Beim Erhitzen über den Schmp. trat ab 170° Zersetzung unter Wasserabspaltung ein, die bei 180° sehr lebhaft verlief.

$C_{13}H_{22}O_6$	Ber. C 56,92	H 8,09
	Gef. » 56,92	» 8,29

Tricarbonsäure. a) *Saure Verseifung*. 0,2 g der Estersäure wurden mit einigen ccm verd. HCl im Bombenrohr 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Abkühlen kristallisierte langsam ein Stoff aus, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. 182° unter Wasserabspaltung. Bei raschem Erhitzen liegt der Schmp. um 2—3° höher. b) *Alkalische Verseifung*. 0,3 g des Anhydrids der Estersäure (Schmp. 110°) wurden mit 2n-KOH im Autoklaven 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung angesäuert und die ausgefallene Säure aus heißem Wasser umkristallisiert. Schmp. 182° unter Wasserabspaltung; Mischschmp. mit Säure a) unverändert.

$C_{12}H_{20}O_6$	Ber. C 55,37	H 7,75
	Gef. » 55,66 (a), 55,56 (b)	» 7,80, 7,84

Saures Imid der Tricarbonsäure. 0,2 g Säure wurde in verd. Ammoniak gelöst und im Bombenrohr 3 Stunden auf 200° erhitzt. Nach Abkühlen und Ansäuern kristallisierten Nadeln aus, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 217—218° schmolzen.

$C_{12}H_{19}O_4N$	Ber. C 59,73	H 7,94	N 5,86
	Gef. » 59,90	» 8,08	» 6,02

Der bei der Überführung in das Anhydrid der Estersäure (s. oben) nicht kristallisierende Anteil wurde mit verd. HCl im Bombenrohr 3 Stunden auf 200° erhitzt. Es wurde ein Öl erhalten, das nach einigen Tagen kristallisierte. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser konnte daraus ein leicht (A) und ein in Wasser sehr schwer lösliches Produkt (B) erhalten werden.

A. 0,5 g Tricarbonsäure vom Schmp. 182°.

B. Tricarbonsäure-anhydrid $C_{11}H_{20}O_5$. Der im Wasser schwer lösliche Anteil kristallisierte aus Äther in rechteckigen Plättchen, Schmp. 127,5°. Ausbeute 60 mg. Eine Wasserabspaltung beim Erhitzen bis auf 210° erfolgte nicht.

$C_{11}H_{20}O_5$	Ber. C 62,20	H 8,20
	Gef. » 62,28, 62,36	» 8,25, 8,23

Mol.Gew. nach Rast, Ber. 270, Gef. 264.

Eine kleine Probe von B wurde in verd. Natronlauge unter Erwärmen gelöst und mit Säure wieder ausgefällt. Der dabei abgeschiedene, in Wasser sehr schwer lösliche Körper schmolz bei 146°.

Fraktion c) (Neutralstoffe)

Etwa 2,5 g eines aromatisch riechenden Öles. Dieses war fast restlos mit Wasserdampf flüchtig, und stellte, wie beim Versuch mit Propionsäure ein Gemisch von Laktonen (vgl. S. 175) dar, dessen Trennung nicht gelang.

Zersetzung des Propionyl-peroxyds in Pivalinsäure

89,55 g 95,9-proc. Propionyl-peroxyd, 360 g Pivalinsäure⁴⁸⁾, (Molverhältnis 1:6), Badtemperatur 100°, Dauer des Zutropfens 3 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Fraktionierte Destillation.

Fraktion a) bis 164°;

b) Hauptmenge der Pivalinsäure;

c) Rückstand 25 g, enthält noch viel Pivalinsäure.

Fraktion a) (Neutralstoffe)

Propionsäure-äthylester 5,4 g, Sdp. 96—98° (100,6 korr.).

Pivalinsäure-äthylester 3,0 g, Sdp. 116—118 (119°).

Äqu. Gew. durch Verseifung, Ber. 130,2, Gef. 133,8.

Die Säure wurde als Phenylphenacyl ester identifiziert. Schmp. und Mischschmp. 112,5—113°.

Diäthylketon. Aus dem Ester konnte, wie bei den vorhergehenden Versuchen, eine kleine Menge Diäthylketon als 2,4-Dinitrophenylhydrazon abgetrennt werden.

Fraktion a) (Säure)

Propionsäure etwa 13 g. Die Identifizierung erfolgte wie oben durch Schmp. und Mischschmp. (102°) des Phenylphenacylesters.

Fraktion b). Die abdestillierte Pivalinsäure enthielt keine nennenswerten Mengen von Neutralstoffen und keine ungesättigten Bestandteile.

Fraktion c) (Säuren). Zerlegung des sauren Anteils dieser Fraktion durch Wasserdampfdestillation.

Wasserdampf flüchtiger Anteil. Die flüchtigen Fettsäuren wurden, wie üblich, mit Diazomethan in die Ester überführt, die fraktioniert wurden. Nach Abtrennung des Pivalinsäureesters, welcher die Hauptmenge darstellte, wurde der höher siedende Rest (etwa 2 g) verseift und zunächst papierchromatographisch untersucht. Dabei wurden C₅- und C₈-Fettsäuren nachgewiesen. Der Umfang des Flecks der C₅-Fettsäure deutete darauf hin, daß außer Pivalinsäure noch eine weitere C₅-Fettsäure vorhanden war. Die Trennung dieser Säuren gelang durch Trägerdampfdestillation.

Methyläthyl-essigsäure 0,5—1 g. Schmp. und Mischschmp. des Phenylphenacylesters 70° (70,5°).

α , α -Dimethyl-valeriansäure etwa 400 mg. Die Säure wurde zur Charakterisierung in ihr Amid⁴⁹⁾ übergeführt, indem man sie mit 5 ccm SOCl₂ eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmte. Nach Abdestillieren des überschüssigen SOCl₂ wurde das Chlorid mit abs. Äther vermischt und die Lösung in eine ätherische Lösung von NH₃ eingetropt. Schmp. des Amids nach Umkristallisieren aus Wasser 95° (95—96°).

Rückstand der Wasserdampfdestillation 3,7 g. eines gelben Harzes, das nach einigen Tagen zum Teil kristallisierte.

⁴⁸⁾ Der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen/Rhein, Werk Oppau, sei an dieser Stelle für die Überlassung von 500 g reiner Pivalinsäure herzlich gedankt.

⁴⁹⁾ R. Locquin und L. Leers, Bl. (4) 39, 434 (1926).

α,γ -Dimethyl-adipinsäure. Die Kristalle (1 g) wurden mit Benzin gewaschen und umkristallisiert. Rautenförmige Plättchen, Schmp. 90—91° (90°). Mit einer Lösung von Resorcin in konz. H_2SO_4 trat die charakteristische rote Farbe auf, die nach Alkalisieren grüne Fluoreszenz aufwies⁵⁰).

Destillation mit Baryt. 100 mg der Säure wurden mit etwa 20 mg Bariumhydroxyd gemischt und in einem kleinen Reagenzglas, dessen oberer Teil in eine geeignete Vorlage ausgezogen war, trocken destilliert. Es wurde eine aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin einen Niederschlag gab (Ketonbildung).

Versuch zur Darstellung eines Anhydrids. 200 mg Substanz lieferten nach 3-stündigem Kochen mit 5 ccm Essigsäureanhydrid neben Spuren eines Öles nur das Ausgangsprodukt (Mischschmp.) zurück.

Fraktion c) (Neutralstoffe)

3,0 g eines zum größten Teil wasserdampfflüchtigen gelben Öles (Laktone), aus dem kein reiner Stoff abzutrennen war.

Quantitative Bestimmung der gebildeten Propionsäure

30,34 g 95,3-proc. Peroxyd (Molverhältnis 1:10), Bad 100°, Dauer der Zugabe 2 Stunden.

Zersetzung des Dipropionyl-peroxyds in Diäthylketon

Von der Reaktionsmischung wurde mit einer 9-bödigen Kolonne die Hauptmenge des Diäthylketons abdestilliert. Dann wurden die zwischen 101° und 165° übergelassenen sauren Anteile aufgefangen. Das Destillat wurde mit Äther verdünnt und mit 100 ccm n/1-NaOH ausgeschüttelt. Die Lauge wurde durch mehrmaliges Nachwaschen mit Wasser quantitativ in einen Erlenmeyer-Kolben gespült und mit n/1-HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Verbr. 77,63 ccm 1n-Lauge entspr. 5,745 g Propionsäure.

⁵⁰) A. W. Grossley und N. Renouf, Chem. Soc. **89**, 1555 (1906).

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, Starnberg (Obb.); für den Anzeigenteil: Anton Burger, Weinheim (Bergstraße). — Copyright 1952 by Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim (Bergstraße). — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers.

CARL MAHR

Anorganisches Grundpraktikum

für Chemiker
und Studierende der Naturwissenschaften

1952., XV, 332 Seiten mit 53 Abbildungen und 16 Mikro-
aufnahmen · Kartoniert DM 15,—

Die klassischen analytischen Fällungs- und Trennungsoperationen haben zwar nach wie vor ihren großen Wert; die qualitative Analyse hat sich aber in der Praxis in ganz anderer Richtung entwickelt.

Die analytische Tätigkeit darf deshalb nicht mehr allein den ganzen Aufbau des Anfängerpraktikums bestimmen. Sie muß durch eine systematische Einführung in diejenigen Methoden ergänzt werden, die in der modernen chemischen Analyse jetzt wirklich zur Lösung qualitativ analytischer Fragen benutzt werden.

Prof. Mahr baut in seinem, in mehreren Jahren erprobten Praktikum den Analysenunterricht dementsprechend neu und folgerichtig auf. Durch einführende Experimente wird eine breite allgemein-chemische Grundlage geschaffen, ein sauberer chemischer Arbeitsstil entwickelt und zu exaktem Arbeiten angehalten.

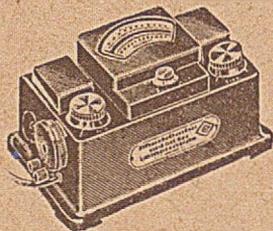
Der zweite Teil bezweckt die Vermittlung einer umfangreichen Stoffkenntnis. Das Wissen über die einzelnen chemischen Elemente und ihre Verbindungen wird praktisch erarbeitet und die Darstellung anorganischer chemischer Präparate geübt.

Teil III verschafft zunächst eine zusammenfassende Übersicht über den systematischen qualitativen Analysengang einschließlich Vorproben, Ausschlußverfahren und Auswertung. Nach dem Durcharbeiten dieses „klassischen“ Trennungsgangs folgt die Anwendung der wichtigsten organischen Spezialreagenzien. Es werden für jedes Element ein bis zwei möglichst selektive Nachweisverfahren gebracht. Den Abschluß bildet ein im Halbmikromaßstab durchzuführender Trennungsgang.

Prospekt auf Wunsch

VERLAG CHEMIE, GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Neues, verbessertes Universal-Kolorimeter, Modell IV



Erhöhte Empfindlichkeit · Doppelskala für Extinktion und Absorption · Eingebauter Stabilisator
Umschaltbar für Zeiger-Instrument und Multiflex-Galvanometer · Neue Interferenzfilter

Günstiger Preis: 500 DM

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeter-Broschüre

DR. B. LANGE



BERLIN - ZEHLENDORF, Hermannstraße 14-18 · Telefon 848122

Soeben erschien

Vol. 6

W. THEILHEIMER SYNTHETIC METHODS

of Organic Chemistry

Synthetische Methoden
der Organischen Chemie

Mit deutschem Register-
Schlüssel.

XI und 401 Seiten. 1952.
DM 54.10.

Zu beziehen durch:

VERLAG CHEMIE, G.M.B.H.,
Weinheim/Bergstraße
Abt. Sortiment und Antiquariat

PERIODICA CHIMICA

2. neubearbeitete Auflage

Herausgegeben von

Prof. Dr. MAXIMILIAN PFLÜCKE
und
ALICE HAWELEK

1952. 440 Seiten. Preis DM 35.—

Diesem Heft

liegt eine Bestellkarte bei

AKADEMIE-VERLAG, GMBH.,
Berlin NW 7
VERLAG CHEMIE, GMBH.,
Weinheim/Bergstraße

HERMANN STETTER

Enzymatische Analyse

1951. 210 Seiten mit 8 Abbildungen und 1 Tabelle. Ganzleinen DM 17,50

... In diesem sehr gut ausgestatteten Buch wurden in verdienstvoller Weise die in der Literatur außergewöhnlich weit verstreuten Nachweis- und Bestimmungsmethoden zusammengetragen.“ *Chimia, Heft 1, 1952*

Prospekt auf Wunsch

VERLAG CHEMIE, GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Alle den Anzeigenteil betreffenden Anfragen und Zuschriften sind ausschließlich zu richten an:
Verlag Chemie, GmbH., Anzeigenverwaltung, Weinheim/Bergstr.