

Ich möchte bei dieser Gelegenheit zu den früheren Mitteilungen über die gemischten Carbonyle des Rutheniums³⁾, Osmiums⁴⁾ und Iridiums⁵⁾ noch nachtragen, daß durch die Isolierung dieser Kohlenoxyd-Verbindungen die Zweiwertigkeit bei den genannten Elementen durch wohldefinierte Verbindungen noch mehr als bisher charakterisiert worden ist. Vom Iridium⁶⁾ sind eine Reihe Verbindungen der zweiwertigen Stufe bereits beschrieben, während für Osmium nur das von Ruff⁷⁾ in etwas unreiner Form erhaltene Dichlorid OsCl_2 , für Ruthenium die von Claus, später von Howe⁸⁾ beschriebene komplexe Säure H_4RuCy_6 und ihre Salze die zweiwertige Stufe vertreten. Für die Existenz von zweiwertigem Rhodium liegt aber bisher überhaupt noch kein Beleg vor. Für das Rhodium wurde also durch die Arbeit von Manchot und König zum erstenmal die zweiwertige Form durch eine wohldefinierte Verbindung festgelegt. Damit ist für alle Platinmetalle die zweiwertige Stufe bekannt, während die einwertige Stufe bei ihnen, wie es scheint, noch nicht beobachtet wurde.

Bei den Nachbar-Elementen des Eisens kennt man dagegen jetzt eine geschlossene, vom Mangan über Eisen, Kobalt und Nickel bis zum Kupfer sich erstreckende Reihe einwertig auftretender Elemente.

35. W. Tschelinzeff und B. Maxoroff: Darstellung und Eigenschaften der Pyrrol-*N*-carbonsäure, sowie ihres Amids, Pyrrolids und Glycin-Derivates.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Saratow (Rußland).]

(Eingegangen am 11. November 1926.)

Der Ester der Pyrrol-*N*-carbonsäure ist zuerst von G. Ciamician und M. Dennstedt¹⁾ durch Einwirkung von Chlor-kohlensäure-ester auf Kalium-pyrrol, später von uns²⁾, durch Einwirkung des gleichen Esters auf Pyrrol-magnesiumbromid und neuerdings auch auf Pyrrol in Gegenwart von Natrium bzw. Natrium- oder Kaliumäthylat in absol. Äther erhalten worden. Da wir bei allen diesen Versuchen jedoch verhältnismäßig nur sehr kleine Ausbeuten an Ester erzielten, fragten wir uns, ob vielleicht ein Teil des Produktes verseift und in das Salz der Säure verwandelt worden sei. Dies veranlaßte uns, die bei der Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser entstehende Lösung etwas näher zu untersuchen; hierbei wurden wir zur Entdeckung der freien Pyrrol-*N*-carbonsäure geführt.

Weiterhin war zu prüfen, ob in der alkalischen Lösung der Reaktionsprodukte etwa nicht nur die Pyrrol-*N*-carbonsäure als Salz vorlag, sondern auch die mit ihr isomere Pyrrol- α -carbonsäure enthalten war. Von der ersteren Säure erwarteten wir, daß sie sich beim Ansäuern mit

¹⁾ Manchot und König, B. **57**, 2130 [1924].

²⁾ Manchot und König, B. **58**, 229 [1925].

³⁾ Manchot und Gall, B. **58**, 232 [1925].

⁴⁾ Claus, A. **107**, 137 [1857]; Seubert, B. **11**, 1761 [1878].

⁵⁾ Ruff, Ztschr. anorgan. Chem. **65**, 455 [1910].

⁶⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **18**, 981 [1896].

⁷⁾ B. **15**, 2579 [1882]; A. **210**, 400.

⁸⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1915**, I 161.

Mineralsäure, als Analogon der Carbamidsäure, alsbald unter CO₂-Entwicklung zersetzen würde, während eine Pyrrol- α -carbonsäure unter denselben Verhältnissen weit beständiger sein sollte. In der Tat entwickelte sich beim Ansäuern der Lösung auch Kohlensäure, zu unserer Überraschung jedoch nur verhältnismäßig langsam. Bei Temperatur-Steigerung verstärkte sich die Gasentwicklung zwar, doch hörte sie andererseits bei Temperatur-Senkung fast vollkommen auf. Es war demnach im Reaktionsprodukt zweifellos eine Pyrrol-*N*-carbonsäure vorhanden, die jedoch bedeutend stabiler als die gewöhnliche Carbamidsäure sein mußte. Da die neue Säure mithin auch in theoretischer Hinsicht interessant erschien, so haben wir uns mit ihr etwas eingehender beschäftigt und sie in verschiedene Derivate verwandelt.

Hierzu veranlaßte uns außerdem folgende Überlegung: Da die Säure auch unmittelbar bei der Einwirkung von Kohlensäure auf die *N*-Metall-Derivate des Pyrrols erhalten wird, so läßt sich vermuten, daß sie sich analog bei der Assimilation in den Chlorophyll-Molekülen nach dem Schema:



bilden wird.

Aus den einfachsten Magnesium-Derivaten des Pyrrols mit freien α -Stellungen bilden sich, wie aus den Arbeiten von B. Oddo³⁾ bekannt ist, bei der Einwirkung der Kohlensäure, infolge Umlagerung, α -Säuren; in den Chlorophyll-Ringen sind aber die α -Stellungen besetzt, und demgemäß müssen sich in diesem Falle Salze der *N*-Säuren bilden. Ferner muß infolge der immerhin leichten Decarboxylierung⁴⁾ der Pyrrol-*N*-carbonsäure bei der Zersetzung der Säure die freie aktive Gruppe I auftreten, welche dann bei der Kondensation verschiedene Assimilationsprodukte, zunächst II,



ergeben dürfte. Dieser Vorgang kann sich dann öfter wiederholen; dies wird, wie ich vor kurzem⁵⁾ zu zeigen versuchte, zur Bildung immer komplizierterer Assimilationsprodukte und schließlich zu den Kohlehydraten führen.

Die Erscheinungen bei der Decarboxylierung sind in der letzten Zeit ziemlich häufig studiert worden, im besonderen von Neuberg und anderen bei der Gärung; die Decarboxylierung der Pyrrol-*N*-carbonsäure kommt nun als ein schönes Beispiel hinzu, welches man experimentell auch gut bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit verfolgen kann, und das vielleicht auch für die synthetische Verknüpfung der Kohlensäure benutzbar sein wird.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der freien Pyrrol-*N*-carbonsäure.

Die bei Einwirkung von Chlor-kohlensäure-ester auf Pyrrol in Gegenwart von metallischem Natrium erhaltene wäßrige Lösung wurde angesäuert und unter Abkühlen mit Äther extrahiert. Aus dem Äther-Extrakt schied

³⁾ B. Oddo, Gazz. chim. Ital. **39**, I 649 usw.

⁴⁾ W. Tschelinzeff, „Wissenschaftl. Leistungen d. Universität Saratow“, Bd. 5 [1926].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 181 [1925].

sich die Säure dann in farblosen Krystallen ab. Während Pyrrol- α -carbonsäure bei 192° und die β -Säure bei 166° schmilzt, verflüssigt sich die neue Säure bereits bei 95° und zersetzt sich hierbei sofort in Kohlensäure und freies Pyrrol. Bemerkenswert ist, daß sich diese Zersetzung ohne jegliche Verharzung vollzieht und dementsprechend ein vollkommen reines Pyrrol in beinahe quantitativer Ausbeute ergibt. Später erhielten wir dann die Säure auch direkt durch vorsichtige Verseifung ihres Esters.

Zur Darstellung des Äthylesters gingen wir von Kalium-pyrrol aus, das in Toluol-Lösung hergestellt, nach dem Erkalten abfiltriert, mit absol. Äther ausgewaschen und dann zu Chlor-kohlensäure-ester in absol. Äther in kleinen Dosen hinzugefügt wurde. Die Reaktion verläuft sehr lebhaft; bei vorsichtiger Ausführung bei Zimmer-Temperatur und Abkühlen des Kolbens mit kaltem Wasser gelang es uns jedoch, sie ziemlich ruhig durchzuführen und eine Verharzung fast ganz zu vermeiden. Schließlich resultierte eine hellgelbe Lösung, welche wir, im Gegensatz zu den früheren Autoren, nicht mit Wasser behandelten, sondern direkt von dem ausfallenden KCl abfiltrierten; die nach Vertreiben des Äthers erhaltene Substanz wurde dann fraktioniert. Auf diese Weise gewannen wir aus 23 g Pyrrol und 11.5 g Kalium in Äther etwa 40 g reinen Pyrrol-*N*-carbonsäure-ester vom Sdp. 180°, die 88 % der Theorie entsprechen.

Für die Verseifung wurden 7 g des Esters, mit 20 ccm Kalilauge 1:1 und 10 ccm Äthylalkohol vermischt, 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Hiernach verdünnten wir die Lösung mit wenig Wasser und kühlten sie bis auf -10° ab; bei dieser Temperatur setzten wir zu der Lösung dann unter Kontrolle mit Tropäolin-Papier langsam 66-proz. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, wonach wir die Lösung rasch 2- oder 3-mal mit Äther extrahierten. Der Äther-Extrakt wurde dann in einer Krystallisierschale unter Überstülpen eines mit der Pumpe verbundenen Trichters zu rascher Verdampfung gebracht.

Schon beim Ansäuern der Lösung des so erhaltenen K-Salzes beginnt die Säure teilweise in Krystallen auszufallen, weil sie in Wasser verhältnismäßig schwer löslich ist; der Rest wird durch Extrahieren mit Äther erhalten. Auf diesem Wege erzielt man ziemlich befriedigende Ausbeuten: aus 7 g Ester etwa 2 g Säure, entspr. 36 % der Theorie. Beim Absaugen des Äthers fällt die Säure in Form langer, farbloser Prismen aus, die aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkrystallisiert werden können; bei vorsichtigem Krystallisieren erzielt man sehr große (bis 0.6 cm lange), prismenförmige Krystalle. Beim Stehen zersetzen sich diese Krystalle ziemlich rasch: bereits in 24 Stdn. verändert sich ihr Schmelzpunkt ein wenig, und in etwa zwei Wochen bleibt von der Säure beim Aufbewahren in Glasgefäßen mit nicht genügend eingeschliffenem Stopfen nur Pyrrol übrig.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und sehr schwer in Ligroin und Benzol. In wäßriger Lösung zersetzt sie sich beim Stehen bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter langsamer Entwicklung von Kohlensäure-Bläschen. Diese Zersetzung verstärkt sich bei Temperatur-Steigerung und wird bei etwa 70° lebhaft. Im trocknen Zustande ist die Säure merklich beständiger; sie nimmt aber selbst in hermetisch verschlossenen Gefäßen innerhalb von 3–4 Tagen eine hellrosa Färbung an und beginnt nach Pyrrol zu riechen.

Unter der Einwirkung sogar verd. Mineralsäuren wird sie zunächst rot, dann schwarzbraun und verharzt schließlich.

Die Analyse der frisch umkrystallisierten und über CaCl_2 gut getrockneten Säure lieferte folgende Ergebnisse:

0.1845, 0.2371 g Sbst.: 0.3671, 0.4708 g CO_2 , 0.0761, 0.0964 g H_2O . — 0.1807, 0.2135 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 750 mm), 24.1 ccm N (14°, 731 mm).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}\cdot\text{COOH}$. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. „ 54.26, 54.15, „ 4.61, 4.54, „ 12.54, 12.76.

Beim Durchleiten von trockenem Ammoniak durch eine Äther-Lösung der Säure fallen seidenartige, weiße Krystallschuppen des Ammoniumsalzes aus; beim Erhitzen auf 150° verflüchtigt sich das Salz unter Zersetzung in Pyrrol, Kohlensäure und Ammoniak und Bildung eines Sublimats von Ammoniumcarbonat. Beim Zufügen von BaCl_2 oder CaCl_2 zu der wäßrigen Lösung entsteht kein Niederschlag, nach einigen Tagen fallen aber CO_3Ba und CO_3Ca aus.

Das Natrium- und das Kaliumsalz sind ebenfalls nicht beständig; beim Stehen in wäßriger Lösung, besonders leicht beim Erhitzen, scheiden sie Pyrrol ab und verwandeln sich in CO_3Na_2 und CO_3K_2 .

Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf die Wasser-Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silbersalz aus, zunächst in Form feiner weißer Nadeln, welche jedoch sofort gelb werden und in ein amorphes Pulver übergehen, das sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von metallischem Silber dunkel färbt. Infolge dieser schnellen Veränderlichkeit gelang es nicht, das Salz in Form der primär ausfallenden Krystalle zu analysieren; die amorphe Silberverbindung erwies sich als Silbercarbonat.

Pyrrol-*N*-carbonsäure-chlorid.

Zu einer Lösung von 3 g Säure in Chloroform wurden 8 g Phosphor-pentachlorid, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugesetzt; das Chloroform war zuvor mit Phosphor-pentoxyd unter Abkühlen auf 0° getrocknet. Bei 1-stdg. Stehen färbte sich die Lösung nur wenig dunkel, während die Pyrrol- α -carbonsäure nach E. Fischer und D. van Slyke⁶⁾ unter denselben Bedingungen bereits eine große Menge Harz und Pyrrolrot entstehen läßt. Zur Darstellung verschiedener Derivate der Pyrrol-*N*-carbonsäure aus diesem Chlorid, wie des Amids, Carbpyrriids, Pyrroyl-glycin-esters und Pyrroyl-glycins, wird die Chloroform-Lösung behufs Entfernung des Chloroform-Überschusses einige Male im Vakuum bei 30–40° eingedampft, der Rückstand mit absol. Äther verdünnt, von den hierbei ausfallenden Phosphorverbindungen abfiltriert und die sich so ergebende klare, hellgelbe Lösung direkt verwendet. Bei völligem Eindunsten hinterließ diese Lösung eine ölige Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunte, schwach benzoylchlorid-artig roch und die Augen sehr stark zu Tränen reizte. Mit Wasser zersetzte sich dieses Öl nur ziemlich langsam.

Pyrrol-*N*-carbonsäure-amid.

Beim Durchleiten eines trocknen Ammoniak-Stromes durch eine Äther-Lösung des Säurechlorids fällt unter starker Selbsterwärmung ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Das Gemisch wurde mit wenig Wasser durchgeschüttelt, dann die Äther-Lösung abgegossen und eingedampft. Hierbei hinterblieben bräunliche Schuppen, die, zur Reinigung in Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und schließlich aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisiert wurden. So erhielten wir vollkommen farblose Krystalle vom Schmp. 166°, die auf die

⁶⁾ B. 44, 3166 [1911].

Formel $C_4H_4N.CO.NH_2$ stimmende Zahlen gaben. Für dieses Amid ist von G. Ciamician und M. Dennstedt zunächst der Schmp. 167—168⁷⁾, später von G. Ciamician und P. Maniani⁸⁾ der Schmp. 165—166⁰ angegeben worden. Die genannten Autoren erhielten es aus dem Äthylester der Säure mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr und bezeichneten es als Tetrol-harnstoff.

Pyrrol-*N*-carbonsäure-pyrrolid,
N,N'-Carbonyl-di-pyrrol, „Carbpyrrid“, $C_4H_4N.CO.NC_4H_4$.

Wurde bei der Einwirkung einer Äther-Lösung des Säurechlorids auf Kalium-pyrrol in absol. Äther in einer schon bei gewöhnlicher Temperatur heftigen Reaktion gewonnen. Das hierbei ausgeschiedene Kaliumchlorid wurde abfiltriert und die Äther-Lösung eingedampft. Es blieb ein bräunliches Öl zurück, welches auch nach langer Zeit keine Anzeichen beginnender Krystallisation wahrnehmen ließ. Als wir dann aber Ligroin zugeben und von den sich abscheidenden harzigen Produkten abfiltrierten, entstanden in der Ligroin-Lösung beim Stehen Krystalle, welche, auf Porzellan abgesaugt und dann umkrystallisiert, bei 61⁰ schmolzen. G. Ciamician und P. Maniani (loc. cit.) haben für dieses Produkt den Schmp. 62—63⁰ angegeben.

N-Pyrroyl-glycin-ester, $C_4H_4N.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Zur Darstellung dieser bisher noch unbekanntten Verbindung führten wir 3 g Säure in das Chlorid über und behandelten die Äther-Lösung des letzteren mit 10 g frisch destilliertem Glykokoll-ester in absol. Äther. Dabei wurde eine ziemlich heftige Reaktion beobachtet. Die Lösung färbte sich unter starker Selbsterwärmung dunkel, und es fiel ein reichlicher, feinkrystallinischer Niederschlag von Glykokoll-ester-Hydrochlorid (Schmp. 144⁰) aus. Die Äther-Lösung wurde dann filtriert und im Vakuum bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft. Bei 2—3-tägigem Stehen fielen aus diesem Sirup Krystalle aus, die wir aus Ligroin unter Zusatz von wenig Benzol umkrystallisierten. Bei der dritten Krystallisation entstanden lange, seidenartige, in strahlförmigen Drusen angeordnete Nadeln von pfefferminz-artigem Geruch; ihr Schmelzpunkt lag bei 77—78⁰. Der analoge Ester aus Pyrrol- α -carbonsäure schmilzt nach E. Fischer und D. van Slyke bei 118⁰; das entsprechende Derivat der Pyrrol- β -carbonsäure ist noch unbekannt.

0.1295, 0.1371 g Sbst.: 16.2 ccm N (19⁰, 756 mm), 17.2 ccm N (20⁰, 756 mm).

$C_4H_4N.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.23, 14.20.

N-Pyrroyl-glycin.

Die Verseifung des Esters wurde mittels Kalilauge 1:2 bei 30—40⁰ vorgenommen; sie verlief ziemlich rasch. Die Lösung wurde dann auf 0⁰ abgekühlt, mit verd. H_2SO_4 neutralisiert und 5-mal mit Äther extrahiert. Beim Abdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieb ein krystallinisches Produkt, welches nach 2-maligem Umlösen aus einem Gemisch von Chloroform und Äthylalkohol bei 156⁰ schmolz. Das entsprechende Glycin aus der Pyrrol- α -carbonsäure schmilzt nach E. Fischer und D. van Slyke⁹⁾ bei 167⁰.

⁷⁾ B. 15, 2579 [1882].

⁸⁾ B. 18, 414 [1885].

⁹⁾ B. 44, 3166 [1911].

Frisch erhaltene Krystalle des *N*-Pyrroyl-glycins sind vollständig farblos, nehmen aber beim Stehen eine hellrosa-violette Färbung an; sie bilden kurze Prismen, die sich zu Drusen gruppieren und einen säuerlich-salzigen Geschmack haben. Ihre Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering, beim Erwärmen wird sie jedoch beträchtlich größer. In Alkohol und Aceton lösen sich die Krystalle sehr leicht, schwerer in Äther, noch schwerer in Chloroform, Benzol und Benzin.

Die von uns gewonnene Säure gibt, im Gegensatz zum entsprechenden α -Pyrroyl-glycin, mit Eisenchlorid keine rote Färbung.

0.0927, 0.0794 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 752 mm), 11.8 ccm N (20°, 750 mm).
 $C_4H_4N.CO.NH.CH_2.COOH$. Ber. N 16.66. Gef. N 16.51, 16.69.

Schluß.

Aus den angeführten Versuchen kann man ersehen, daß die Pyrrol-*N*-carbonsäure nicht nur existenzfähig ist, sondern unter gewissen Verhältnissen auch ein Säurechlorid ergibt, aus welchem dann verschiedene andere, etwas beständigere Derivate zu erhalten sind. Die Salze der Säure, welche mit dem ebenfalls salzähnlichen System des Chlorophyllkerns mit Magnesium eine gewisse Analogie aufweisen, sind zwar darstellbar, jedoch leicht zersetzlich unter Abspaltung von CO_2 vom Stickstoff-Atom des Pyrrols.

Unserer Meinung nach beleuchten die angeführten Versuche mit der Pyrrol-*N*-carbonsäure die Einzelheiten der ersten Assimilationsstufen, ohne jedoch im voraus zu entscheiden, wie dieser Vorgang weiter verlaufen wird.

Frau N. N. Rauschenbach sprechen wir für ihre Beihilfe bei dieser Abhandlung unseren besten Dank aus

36. Franz Feist, Hans Janssen und Chou-Ay Chen: Über die Bildung eines Naphthalin-Derivates aus Abkömmlingen des Acetessigesters. (II. Abhandlung über Xanthophansäuren.)

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

(Eingegangen am 15. Dezember 1926.)

Wir wandten unsere Aufmerksamkeit bei unseren Untersuchungen zur Aufklärung der Konstitution der Xanthophansäuren von vornherein auf das von Liebermann aufgefundene „Nebenprodukt“ $C_{20}H_{22}O_5$, welches bei der Darstellung der (Diäthyl-)Xanthophansäure nach Claisen aus den alkoholischen und Chloroform-Mutterlaugen nach Abscheidung der Xanthophan- und Glaukophansäure krystallisiert, um eventuell aus seiner Konstitution und Bildungsweise Rückschlüsse auf die der Xanthophansäure selbst ziehen zu können. Unser Interesse wuchs, als wir fanden, daß diese Verbindung aus Diäthyl-xanthophansäure bei der Ozon-Spaltung, und ganz besonders leicht beim Kochen mit Alkohol, ja selbst bei mehrwöchigem Stehen einer alkoholischen Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht¹⁾.

¹⁾ I. Abhandlung (nebst Literatur-Nachweisen) siehe B. 59, 2958 [1926].

²⁾ Daß auch Glaukophansäure gegen Alkohol empfindlich ist, beobachtete schon Liebermann, ohne dies weiter zu verfolgen.