

Die Verbindung $C_{19}H_{22}N_4O_6$ ist eine zweisäurige Base. Sie ist unlöslich in Wasser und in Alkalien, leicht löslich in Mineralsäuren. Sie löst sich gar nicht in Äther und Ligroin, sehr schwer in Benzol, Chloroform und kaltem Alkohol, schwer in kochendem Alkohol. Aus Alkohol scheidet sich die Base in fast weißen, wolligen Nadelchen ab, die bei ca. 238° unter lebhafter Gasentwicklung und Schwärzung schmelzen. Die relative Beständigkeit gegen Permanganat ist oben schon erwähnt worden.

Das *Dichlorhydrat* krystallisiert aus Alkohol in Form weißer, prismatischer Nadelchen, die unter vorhergehendem Sintern bei ca. 238° sich ähnlich wie die Base zersetzen.

0.2190 g Sbst.: 0.1310 g AgCl.

$C_{19}H_{20}N_4O_6 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 15.01. Gef. Cl 14.80.

Abbau zur Cinchoninsäure.

10 g der Verbindung $C_{19}H_{20}N_4O_6$ wurden nach den Angaben von Skraup¹⁾ mit Chromsäure oxydiert. Aus der Oxydationsflüssigkeit konnten wir bisher nur die Cinchoninsäure in einer Ausbeute von 2.5 g auf dem üblichen Wege über das Kupfersalz hinweg isolieren. Die gewonnene Substanz zeigte sämtliche Eigenschaften, die als charakteristische für die Cinchoninsäure in der Literatur angegeben sind. Wir begnügen uns mit der Mitteilung einer Stickstoffbestimmung.

0.1758 g Sbst.: 12.1 ccm N (11° , 754 mm).

$C_{10}H_7NO_2$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.11.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere Chinaalkaloide ausgedehnt.

278. William Küster: Über das Hämopyrrol.

[Aus dem chemischen Institut der Tierärztl. Hochschule zu Stuttgart.]

(Eingegangen am 16. April 1907.)

Über meine die Oxydation des Hämopyrrols betreffenden Versuche habe ich in diesen »Berichten« zwei Mitteilungen gemacht. Ich konnte zunächst²⁾ nachweisen, daß das Hämopyrrol durch Chromsäure zu dem Imid einer bisubstituierten Maleinsäure oxydiert wird, und daß durch Verseifung des letzteren mittels Barytwasser ein Bariumsalz entsteht, dessen Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform Analogien mit den entsprechenden Eigenschaften des Bariumsalzes der

¹⁾ Ann. d. Chem. **201**, 294 [1880].

²⁾ Diese Berichte **35**, 2948 [1902].

Methyl-äthyl-maleinsäure aufwiesen. Aus der Analyse der sehr geringen Menge (0.059 g) schien zu folgen, daß Derivate des Methyl-propyl-maleinsäureanhydrids, $C_8H_{10}O_3$, vorliegen, wonach das Hämopyrrol, dem nach Nencki und Zaleski¹⁾ die Formel $C_8H_{13}N$ zukam, als β, β' -Methyl-propyl-pyrrol anzusprechen war.

Bei der Fortsetzung der Versuche, die ich mit Hrn. Dr. K. Haas unternahm²⁾, konnten wir indessen nur ganz geringe Mengen eines Imids im reinen Zustande erhalten, das den Schmp. 63—64° aufwies und somit mit dem inzwischen synthetisch hergestellten Imid der Methyl-propyl-maleinsäure, das bei 56—57° schmilzt, nicht identisch zu sein schien. Aus der Schwierigkeit, mit welcher die Reinigung des Rohimids verbunden war, folgerten wir, daß in ihm ein kompliziertes Gemisch vorlag, und daß demnach auch das Hämopyrrol kein einheitlicher Körper sein dürfte. Wie ich dann in einer Anmerkung zu einer ausführlichen Abhandlung³⁾ beschrieb, gelang es in der Tat, das Hämopyrrol zunächst einmal in einen Teil zu trennen, welcher sich aus saurer Lösung durch Äther ausschütteln ließ, und in einen anderen, der nur aus alkalischer Lösung in den Äther überging. Auf diese Weise getrennt, lieferte die Oxydation des »sauren Hämopyrrols« ein Imid, das bald krystallinisch erstarrte, während das aus dem »basischen Hämopyrrol« erhaltene Rohimid ein Sirup blieb. Beiden Rohimiden haftete aber der charakteristische Geruch an. Die Wiederaufnahme dieses Versuchs, die im August und September 1906 erfolgte, ergab dann durchweg die gleichen Resultate, und ich konnte in einem Vortrage⁴⁾ gelegentlich der Naturforscherversammlung bereits angeben, daß nunmehr auch die Reinigung der Rohimide gelungen war.

Zur Reduktion wurden immer 5.5 g Hämin verwendet, die Ausbeute an Rohimid aus »saurem Hämopyrrol« schwankte dann von 0.2—0.4 g, so daß aus 10 Versuchen 2.85 g Rohimid vorlagen. Bei der Reinigung, die schließlich dadurch erreicht wurde, daß die ätherische Lösung des Imids mit konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt wurde, reduzierte sich diese Menge erheblich; doch wurde jetzt ein Präparat in Form fast farbloser Nadeln erhalten, mit allen Eigenschaften der Imide bisubstituierter Maleinsäuren begabt, das den Schmp. 67—68° aufwies. Danach konnte nur Methyl-äthyl-maleinsäureimid vorliegen⁵⁾, ein Gemisch mit dem synthetisch erhaltenen schmolz allerdings schon bei 64°, auch lieferte die Analyse nur unscharfe Werte.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1002 [1901]. ²⁾ Diese Berichte **37**, 2470 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. **346**, 7 [1906].

⁴⁾ Berichte der Deutsch. Pharm. Gesellsch. **16**, 400 [1906].

⁵⁾ Haas fand dessen Schmelzpunkt bei 67—68°, ich hatte einst 72.5° gefunden.

0.1334 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.2985 g CO₂, 0.083 g H₂O. — 0,1205 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 746 mm).

C₇H₉O₂N. Ber. C 60.40, H 6.50, N 10.10.

Gef. » 61.00, » 6.91, » 10.34.

Als dann die Reinigung mit der kleinen, noch verfügbaren Meuge von 0.5 g wiederholt wurde, ergab sich ein noch weniger gutes Resultat.

0.1447 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.1065 g H₂O = 61.44 % C, 8.29 % H.

Ich veranlaßte nun Hrn. K. Fuchs zur Fortsetzung der Versuche, bei denen dann statt Hämin Dehydrochloridhämin reduziert wurde, was den Vorteil bot, daß auf 5 g etwa 50 ccm Eisessig zur Lösung ausreichten, während beim Hämin 100 ccm nötig sind. Auch fingen wir das abgeblasene Hämopyrrol in Natronlauge auf, in der Hoffnung, zuerst das basische, dann nach dem Ansäuern das saure Hämopyrrol zu gewinnen. Doch zeigte es sich bald, daß der Äther bereits aus der alkalischen Flüssigkeit den größten Teil, aus der sauer gemachten nur noch wenig Hämopyrrol aufnahm. Doch wurde auch das hier gewonnene »saure Hämopyrrol« oxydiert und die geringe Menge des erhaltenen Imids möglichst gereinigt. Hr. Fuchs fand den Schmp. 63—65° und bei der Analyse 62.55 % C und 8.15 % H, (0.1026 g Sbst.: 0.2353 g CO₂, 0.0746 g H₂O). Demnach mußten dem Imid hartnäckig kohlenstoffreichere Verunreinigungen anhaften, und wenn es mir auch kaum noch zweifelhaft war, daß wirklich Methyl-äthyl-maleinsäureimid vorlag, so entschloß ich mich doch, vor der Veröffentlichung der Resultate eine neue Versuchsreihe anzusetzen, da mir die einwandfreie Aufklärung der empirischen Zusammensetzung dieses Imids geboten schien; ich mußte diese Arbeit aber bis zum März 1907 verschieben, da meine Amtstätigkeit im Semester die Ausführung von Versuchen, welche peinlichste Überwachung erfordern, unmöglich macht. Jetzt erhielt ich aus sechs Versuchen 1.62 g Rohimid, das bereits schön krystallisierte, durch die Reinigung mit konzentrierter Salzsäure dann 0.65 g eines Präparats, das bei 69—70° schmolz.

0.1315 g Sbst.¹⁾ (bei 75° 1/2 Stunde getrocknet): 0.2907 g CO₂, 0.080 g H₂O.

C₇H₉O₂N. Ber. C 60.40, H 6.50.

Gef. » 60.29, » 6.76.

Danach kann kein Zweifel mehr bestehen, daß bei der Oxydation des »sauren Hämopyrrols« als Hauptprodukt das Methyl-äthyl-maleinsäureimid entsteht.

¹⁾ Ich verdanke diese Analyse meinem Assistenten, Hrn. Apotheker Lacour, und danke ihm auch an dieser Stelle für die Ausführung derselben.

Was das »basische Hämopyrrol« betrifft, so wurden aus den ersten, von mir im August 1906 erhaltenen Portionen aus 10 Versuchen durch die Oxydation 3.15 g Rohimid in Gestalt eines charakteristisch riechenden, dunkelbraunen Öls erhalten, dessen Reinigung durch öfteres Ausschütteln der ätherischen Lösung mit konzentrierter Salzsäure gelang. Erhalten wurden schließlich 0.8 g gefärbte Nadeln, denen aber noch sichtbare Verunreinigungen anhafteten; durch Wiederholung der Reinigung ergaben sich dann 0.7 g schwach gelb gefärbte, zu Büscheln angeordnete Krystalle, deren Schmp. bei 64—66° lag. Ein Gemisch der Imide aus »saurem« und aus »basischem« Hämopyrrol schmolz bei 63°.

0.1333 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.294 g CO₂, 0.083 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 11.5 ccm N (24°, 746 mm). — 0.0936 g Sbst.: 0.2068 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 728.6 mm)¹⁾.

C₇H₉O₂N. Ber. C 60.40, H 6.50, N 10.10.

Gef. » 60.15, 60.26, » 6.92, 7.46, » 10.27, 10.34.

Trotz des um 2° zu niedrig befundenen Schmelzpunkts ist somit auch hier an der Identität mit dem Methyl-äthyl-maleinimid nicht zu zweifeln.

Aus den angeführten Beobachtungen ergibt sich, daß das Hämopyrrol ein Gemisch ist, in dem sich zwei Pyrrolderivate befinden, welche beide basischen Charakter haben, dazu besitzt das »saure Hämopyrrol« schwach saure Eigenschaften. Letzteres läßt sich glatter oxydieren, und ich möchte annehmen, daß in ihm das β, β' -Methyl-äthyl-pyrrol vorliegt. In dem nur basische Eigenschaften aufweisenden zweiten Bestandteil haben wir es dagegen entweder mit einem β, β' -Methyl-äthyl-pyrrolin oder einem α, β' -Dimethyl- β' -äthyl-pyrrol oder -pyrrolin zu tun, das bei der Oxydation die α -ständige Methylgruppe verliert; dafür spricht, daß sich bei seiner Oxydation weit mehr harzige Produkte bilden als bei der des »sauren Hämopyrrols«, so daß die Ausbeute an Rohimid aus beiden Hämopyrrolen fast die gleiche ist, obwohl sicher mehr »basisches« gebildet wird.

Ich werde in einer ausführlichen Mitteilung an anderer Stelle demnächst zu begründen versuchen, wie sich die bei der Reduktion des Hämins erhaltenen Resultate mit den bei der Oxydation gewonnenen vereinen lassen.

Stuttgart, am 15. April 1907.

¹⁾ Von Hrn. Fuchs mit einem neuen Präparat ausgeführt.