

zuerst eine Äthoxylgruppe verseift wird und deshalb alle Reaktionsprodukte in die Lösung übergehen können, dann aber die zweite Äthoxylgruppe rasch verseift wird und das gedildete  $K_2SO_3$  den Alkohol aussalzt.

Alles oben Gesagte läßt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

I. Der Äthylester der schwefligen Säure ist sowohl durch schwache, als auch durch starke Laugelösungen leicht verseifbar, wobei normale Verseifungsprodukte unter der Bedingung erhalten werden, daß die Produkte der Reaktion bald nach ihrem Ablauf untersucht werden; wenn dagegen die Verseifungsprodukte nach längerer Zeit (ca. 3 Wochen oder länger) untersucht werden, so zeigt sich in mehr oder weniger großen Mengen ein anomales Produkt — äthylsulfonsaures Kalium. Über die Bildungsmechanik des letzteren läßt sich zurzeit nichts bestimmtes aussagen.

II. Rosenheim und seine Mitarbeiter haben den Äthylester der schwefligen Säure mit Unrecht zur Kategorie der schwer verseifbaren Ester gerechnet, weil sie beim Verseifen mit starker Kalilauge nur das sichtbare, daher falsche Bild beobachteten.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin, Rußland, 20. November 1909.

### 685. O. Piloty und E. Quitmann: Über die Konstitution des Hämopyrrols und der Hämopyrrolcarbonsäure.

[Aus dem Chem. Laborat. d. Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingeg. am 2. Dezember 1909; mitget. in der Sitz. von Hrn. C. Neuberg.)

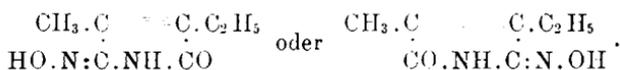
Über die Konstitution des von Nencki und Zaleski<sup>1)</sup> entdeckten Hämopyrrols herrscht noch Ungewißheit namentlich deshalb, weil man es bis jetzt nicht im reinen Zustand isolieren konnte. Dies ist uns nun gelungen, indem wir 21 g dieses nach der von dem einen von uns<sup>2)</sup> beschriebenen Methode dargestellten Produktes einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unterwarfen. Wir erhielten eine höchste Fraktion, die bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und eine niedrigste Fraktion, die selbst im Chlorcalcium-Eis-Gemisch nicht fest wird. Die erstere ist das Hauptprodukt, die letztere eine Verunreinigung, welche den Kohlenstoffgehalt des Hämopyrrols etwas herab-, den Stickstoffgehalt etwas hinaufsetzt, basische Eigenschaften besitzt und den Schmelzpunkt des Hämopyrrols ganz ungeheuer herabdrückt. Das reine, bei 39° schmelzende Hämopyrrol hat die Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 997 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **366**, 237.

$C_8H_{13}N$ , wie sie schon Nencki und Zaleski (l. c.) aus der Analyse des krystallisierten Pikrats berechnet haben.

Dieses Hämopyrrol geht bei entsprechender Behandlung mit salpetriger Säure in ein Monoxim des Äthyl-methyl-maleinimids über.

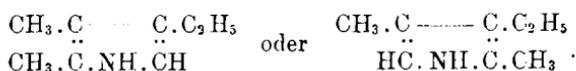


Das Hämopyrrol verliert dabei eine Methylgruppe.

Ein analoges Verhalten zeigt das von L. Knorr<sup>1)</sup> synthetisch dargestellte  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-pyrrol. Wie wir fanden, geht dasselbe bei der gleichen Behandlung mit salpetriger Säure in ein Oxim des Citraconsäureimids über.



Da in diesem letzteren Falle unzweifelhaft die  $\alpha$ -ständige Methylgruppe verloren wird, so darf mit Gewißheit angenommen werden, daß das bei der gleichen Behandlung vom Hämopyrrol eingebüßte Methyl ebenfalls ein  $\alpha$ -ständiges ist. Demnach ist das Hämopyrrol ein trisubstituiertes Pyrrol und zwar ein Dimethyl-äthylpyrrol, für welches zwei Formeln möglich sind:



Zwischen diesen beiden Formeln kann vorläufig eine Entscheidung noch nicht getroffen werden.

Das Verhalten des Hämopyrrols und des  $\alpha, \beta$ -Dimethylpyrrols gegenüber salpetriger Säure stimmt völlig überein mit dem Verhalten des ersteren gegenüber Chromsäure und Eisessig, das Küster<sup>2)</sup> beobachtete und das ihn zum Äthylmethylmaleinimid, und des letzteren bei gleicher Behandlung, das Plancher und Cattadori<sup>3)</sup> zum Citraconsäureimid führte.

Daß Nencki und seine Schüler und auch Küster so lange an der Auffassung des Hämopyrrols als Methyl-propyl-pyrrol festhielten, hat seinen Grund darin, daß diese Forscher glaubten, das Hämopyrrol Nenckis und die sogenannten Hämatinsäuren Küsters auf denselben Komplex im Häm in und Hämatin zurückführen zu müssen. Über

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **236**, 318.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **55**, 505; diese Berichte **40**, 2017 [1907].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. **33**, I, 402.

die Richtigkeit der späteren Argumente Küsters<sup>1)</sup>, welche diese Annahme als irrig bezeichnen, mag sich der Leser durch die Lektüre der eben zitierten Mitteilung Küsters selbst ein Urteil bilden. Sollten diese Argumente den Leser auch nicht überzeugen, so ist ihr Ziel nichtsdestoweniger richtig. Die These, daß die Bildung des Hämopyrrols und der Hämaminsäuren aus dem Hämin nichts mit einander zu tun haben, wurde von dem einen von uns (l. c.) behandelt und bewiesen durch die Entdeckung der Hämopyrrolcarbonsäure und ihrer Beziehungen zu der Hämaminsäure Küsters.

In einer Reihe von Mitteilungen haben sich Marchlewski<sup>2)</sup> und seine Schüler mit den Einwirkungsprodukten von Diazobenzolchlorid auf Hämopyrrol beschäftigt. Die Schlußfolgerungen aus den zahlreichen Verbindungen leiden an dem Umstand, daß die Versuche mit sehr unreinem Hämopyrrol ausgeführt wurden. Doch ist auch Marchlewski schließlich etwas schwanker geworden in seinem Glauben an die besonders von ihm so anhaltend verteidigte Auffassung des Hämopyrrols als Methyl-propyl-pyrrol. Aus dem oben Gesagten erhellt, daß diese Auffassung nun endgiltig als beseitigt gelten muß.

Die Entdeckung, daß das Hämopyrrol bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Methyl-äthyl-maleinimid gibt, hat Küster (l. c.) zwar veranlaßt, die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß das Hämopyrrol ein Dimethyl-äthyl-pyrrol sei, doch betrachtete er sie mit Recht nicht als einen Beweis für diese Anschauung; denn man hätte einer solchen Schlußfolgerung entgegen halten können, daß das Methyl-äthyl-maleinimid seine Entstehung einem Pyrrolderivat  $C_7H_{11}N$  verdanke, welches im Hämopyrrol-Gemisch enthalten sei. Nach seinen Untersuchungen über das Hämopyrrol nahm Küster selbst ein solches Derivat in dem letzteren an.

Nun aber, da man das reine feste Hämopyrrol, das unzweifelhaft die Zusammensetzung  $C_8H_{13}N$  besitzt, kennt und es bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine Methylgruppe verliert und dabei ein Derivat des Methyl-äthyl-maleinimids entsteht, kann es nicht mehr zweifelhaft sein, daß das Hämopyrrol ein Dimethyl-äthyl-pyrrol ist.

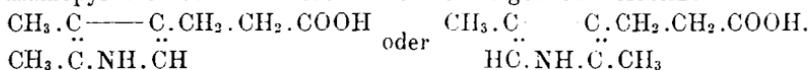
Die Beweisführung, daß das zweite Methyl ein  $\alpha$ -ständiges ist und nicht etwa am Stickstoff sitzt, wird durch die Existenz einer *N*-Acetyl-, und einer Kaliumverbindung des Hämopyrrols unterstützt, und das Vorhandensein noch einer Methingruppe durch die Existenz einer *C*-Acetylverbindung bewiesen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. 55, 505.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. 43, 410 u. 415; 45, 176; 47, 331; 51, 464; 54, 151; 56, 316; 61, 276.

Die Oxime, von welchen oben die Rede war, werden leicht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift und in die betreffenden Säureimide übergeführt.

Was nun die Hämopyrrol-carbonsäure anbelangt, so geht sie bei der Behandlung mit salpetriger Säure, wie früher (l. c.) schon gezeigt wurde, in ein Monoxim der Hämatinsäure Küsters,  $C_8H_9NO_4$ , über, aus dem sich leicht die Hämatinsäure gewinnen läßt. Unter Heranziehung derselben Beweisführung, wie sie vorhin für das Hämopyrrol gegeben wurde, muß dieser Übergang ebenfalls unter Verlust einer  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe erfolgen, und man erhält für die Hämopyrrolcarbonsäure eine der beiden folgenden Formeln:



Zwischen diesen beiden Formeln kann ebenfalls jetzt noch nicht entschieden werden. Es wird diese Entscheidung auf eine Weise herbeizuführen versucht werden, welche auch die noch ausstehende Beantwortung der Frage nach der Stellung der einen Methylgruppe im Hämopyrrol einschließt, sobald uns genügende Mengen Hämopyrrol-carbonsäure zur Verfügung stehen werden. Die Hämopyrrol-carbonsäure ist also eine Dimethyl-pyrrolyl-propionsäure.

#### Fraktionierung des Hämopyrrols.

21 g Hämopyrrol wurden bei 35 mm im Vakuum über Bariumoxyd destilliert. Es ging alles zunächst zwischen 108 und 125° über. Die erhaltenen Fraktionen wurden wieder in Unterfraktionen zerlegt, so daß wir schließlich sieben Fraktionen erhielten und der Analyse unterwerfen konnten, deren Resultate tabellarisch zusammengestellt folgen. In den ersten drei Horizontalkolumnen finden sich die theoretischen Werte für alle etwa in Betracht kommenden einfachen Pyrrolderivate; es folgen dann die erhaltenen Zahlen der einzelnen Fraktionen und schließlich die theoretischen Zahlen für  $C_8H_{13}N$ , das reine Hämopyrrol. I ist die niedrigst siedende, VII die höchst siedende Fraktion.

$C_7H_{11}N$	. . . . .	C	77.06	H	10.09	N	12.84		
Pyrroline	{	$C_7H_{13}N$	. . . . .	»	75.68	»	11.71	»	12.61
		$C_8H_{15}N$	. . . . .	»	76.80	»	12.00	»	11.20
Fraktion I, nicht fest	. . . . .	»	76.60	»	10.69	»	12.76		
» II, nicht fest	. . . . .	»	77.08	»	10.69	»	—		
» III, Schmp. $-8^\circ$ bis $+3^\circ$	. . . . .	»	77.35	»	10.99	»	11.91		
» IV, Schmp. $3-5^\circ$	. . . . .	»	77.71	»	10.73	»	11.75		
» V, Schmp. $12-15^\circ$	. . . . .	»	77.77	»	10.75	»	10.91		
» VI, Schmp. $18-21^\circ$	. . . . .	»	78.56	»	10.89	»	—		
» VII, Schmp. ca. $25^\circ$	. . . . .	»	78.34	»	10.94	»	11.34		
$C_8H_{13}N$	. . . . .		78.05	»	10.57	»	11.38.		

Saugt man von der noch nicht ganz erstarrten Fraktion VII das Öl ab, so bleiben Krystalle, welche den höchsten, bis jetzt von uns beobachteten Schmp.  $39^{\circ}$  zeigen, der vorläufig wenigstens für den Schmelzpunkt des reinen Hämopyrrols gelten muß. Sämtliche Fraktionen geben in ätherischer Lösung, mit feucht ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, dasselbe krystallisierte Pikrat vom Schmp.  $108.5^{\circ}$  und zwar mit um so besserer Ausbeute, je höher der Schmelzpunkt der Fraktion ist. Wir haben die Quantitäten der gewonnenen Pikrate benutzt, um den Gehalt des Roh-Hämopyrrols an der Verunreinigung zu schätzen. Eine annähernde Schätzung ergab, daß diese 10 % der ursprünglich vorhandenen Menge Hämopyrrol nicht überschreitet.

Das reine, bei  $39^{\circ}$  schmelzende Hämopyrrol siedet unter 35 mm Druck bei  $114-115^{\circ}$ .

0.1303 g Sbst.: 0.3743 g  $\text{CO}_2$ , 0.1283 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1092 g Sbst.: 11.3 ccm N ( $18^{\circ}$ , 712 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ . Ber. C 78.05, H 10.57, N 11.38.

Gef. » 78.34, » 10.94, » 11.34.

Im geschmolzenen Zustande ist das Hämopyrrol ein schwach fluorescierendes, farbloses Öl. Die Krystalle sind flache Tafeln von quadratischem Habitus. Die Substanz mischt sich mit Äther, Alkohol, Benzol u. dergl. in jedem Verhältnis, ist in Wasser sehr schwer löslich, viel leichter, und zwar mit gelber Farbe, in verdünnten Säuren und reagiert völlig neutral. Das Pikrat ist schon früher beschrieben worden und schmilzt bei  $108.5^{\circ}$ .

Die Kaliumverbindung des Hämopyrrols,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NK}$ , entsteht, wenn man in das siedende Öl das Kalium in kleiner Stückchen einträgt unter Wasserstoff-Entwicklung, und ebenso nur etwas langsamer, wenn man die Substanz in Toluol löst und am Rückflußkühler mit der berechneten Menge Kalium kocht. Die Umsetzung wird in beiden Fällen nur sehr langsam vollständig. Die Kaliumverbindung stellt ein farbloses, krystallinisches Pulver dar, das sofort an der Luft unter schwacher Verpuffung verkohlt.

Die Acetylverbindungen des Hämopyrrols bilden sich unter ähnlichen Bedingungen und Erscheinungen, wie sie Ciamician und Deunstedt<sup>1)</sup> beim Acetylieren des Pyrrols beobachtet und beschrieben haben, nur verkohlt das Hämopyrrol noch viel leichter wie das Pyrrol, und dementsprechend sind die Ausbeuten so gering, daß wir uns nicht entschließen konnten, so viel des kostbaren Hämopyrrols zu opfern, als für die genaue Untersuchung der gebildeten Acetylverbindungen erforderlich gewesen wäre.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2349 [1883].

Wir erhielten beim Erhitzen von Hämopyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 150° neben viel Teer eine flüssige, mit Dampf destillierbare, am Stickstoff acetylierte Verbindung, die leicht von Kalilauge unter Rückbildung von Hämopyrrol verseift wird. Außerdem ließ sich in der gleichen Weise, wie es die genannten Autoren beim Pyrrol geschildert haben, eine krystallisierte, am Kohlenstoff acetylierte Verbindung isolieren, die, aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert, in mikroskopisch kleinen, prismatischen Stäbchen und kreisrunden Scheibchen ausfällt und den Schmp. 190° unter vorheriger Sinterung zeigt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das rohe Hämopyrrol.

Ciamician und Zanetti<sup>1)</sup> haben, ähnlich wie früher Ciamician und Dennstedt das Pyrrol selbst, das  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- und  $\alpha, \beta'$ -Dimethylpyrrol mit Hydroxylamin aufgespalten und dabei folgende beiden Dioxime erhalten:



Wir versuchten, das Hämopyrrol einer ähnlichen Aufspaltung zu unterwerfen.

3.5 g rohes Hämopyrrol wurden mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g trockenem Natriumcarbonat in 35 g 90-prozentigem Alkohol am Rückflußkühler 10 Stunden erhitzt. Nach etwa 6 Stunden vermehrte sich das im Kühler befindliche Sublimat von Ammoniumcarbonat nicht mehr. Der Alkohol wurde im Vakuum vollständig verdampft, der Rückstand mit etwa 100 ccm Wasser aufgenommen und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Dabei schied sich eine ziemlich bedeutende Menge eines hellbraun gefärbten Öles aus, das sich als unangegriffenes Hämopyrrol erwies. Die alkalische Lösung wurde genau nach der Vorschrift von Ciamician und Zanetti auf ein ähnliches Dioxim, wie die oben genannten verarbeitet. Es wurde zwar ein Sirup gewonnen, der aber nicht krystallisierte und zu wenig war, um nach Zanetti<sup>2)</sup> auf eine zu erwartende substituierte Lävulinsäure verarbeitet werden zu können.

Es mag ein kleiner Teil des Hämopyrrols in dem bezeichneten Sinne reagiert haben, hauptsächlich aber wird durch diese Behandlung dem rohen Hämopyrrol die Verunreinigung entzogen.

Das zurückgewonnene, durch Äther der oben genannten alkalischen Flüssigkeit entzogene Hämopyrrol nämlich wurde fraktioniert und dabei im ganzen trotz der großen Empfindlichkeit des Hämopyrrols 1.7 g fast ganz reines Produkt erhalten. Die letzten Tropfen des Destillats wurden schon im Ansatzrohr des Destillierkölbchens fest und hatten den Schmelzpunkt ca. 25°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 3176 [1889] und **23**, 1789 [1890]. Ciamician und Dennstedt, ebenda **17**, 533 [1884].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **21**, II, 25.

In der Kältemischung wurde das ganze Destillat fest und schmolz dann bei ca. 13°. Die ganze Menge wurde in zwei Fraktionen I und II geteilt. I. Schmp. ca. 5°, II. Schmp. ca. 21°.

I. 0.2235 g Sbst.: 0.6368 g CO<sub>2</sub>, 0.2158 g H<sub>2</sub>O. — 0.1395 g Sbst.: 14.9 ccm N (18°, 716.5 mm). — II. 0.2039 g Sbst.: 0.5874 g CO<sub>2</sub>, 0.2000 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 78.05, H 10.57, N 11.38.

Gef. » I. 77.71, II. 78.56, » I. 10.73, II. 10.89, » 11.77.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Hämopyrrol.  
(Formeln s. Einleitung.)

Zu der Darstellung des Monoxims des Äthyl-methyl-maleinimids, welche schon früher<sup>1)</sup> beschrieben wurde, ist Folgendes nachzutragen.

Den ätherischen Auszug des Filtrats vom ausgeschiedenen Monoxim schüttelte man mit kleinen Portionen einer konzentrierten Sodalösung so lange aus, um die mitgelöste Salpeter- und salpetrige Säure zu entfernen, bis die alkalische Reaktion der Sodalösung stehen blieb. Der Äther hinterließ dann nach dem Verdunsten einen zum Teil krystallisierenden Sirup, der aus einem Gemisch von Monoxim und Äthyl-methyl-maleinsäureimid besteht. Durch Auflösen dieses Gemisches in wenig Natronlauge, Ausäthern der alkalischen Lösung und Eindampfen des Äthers erhält man das Imid in ziemlich reinem Zustand. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wird das Monoxim in Freiheit gesetzt und fällt krystallinisch aus der wäßrigen Lösung aus. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisierten Monoxims liegt nicht, wie früher angegeben, bei 206—207°, sondern bei 201°.

Die Verseifung des Oxims. 1 g des Oxims wurde mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure ca. 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht; dann wurde die Lösung, welche stark reduzierend auf Fehlingsche Flüssigkeit wirkt, schwach alkalisch gemacht und ihr durch sehr häufiges Ausäthern das in Freiheit gesetzte Imid entzogen. Der Äther hinterläßt nach dem Eindampfen einen braungelben Sirup, der beim Impfen mit Krystallen des Äthyl-methyl-maleinimids zum allergrößten Teil krystallinisch erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton wurden die Krystalle aus Petroläther umkrystallisiert und zeigten dann den Schmp. 68—69° (Küster fand 70°).

Die Substanz hat wie die anderen Imide dieser Reihe einen eigentümlichen, an Brenztraubensäure erinnernden Geruch und ist unzersezt sublimierbar. Es kommt ihr die Formel



zu.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 366, 254.

0.1088 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 718 mm).

$C_7H_9NO_2$ . Ber. N 10.08. Gef. N 10.43.

Hämopyrrol-carbonsäure und salpetrige Säure. Auch die Darstellung des auf diese Weise erhaltenen Oxims der Hämatinsäure ist früher (l. c.) schon geschildert worden. Um die Hämatinsäure,  $C_8H_9NO_4$ , welche früher nur als Nebenprodukt erhalten wurde, aus dem Oxim zu gewinnen, verfährt man genau so, wie es soeben beim Oxim des Äthyl-methyl-maleinimids beschrieben wurde, und reinigt das Produkt in der früher angegebenen Weise.

0.1296 g Sbst.: 0.2503 g  $CO_2$ , 0.0608 g  $H_2O$ .

$C_7H_9NO_4$ . Ber. C 52.46, H 4.92.

Gef. » 52.67, » 5.21.

#### $\alpha, \beta'$ -Dimethyl-pyrrol und salpetrige Säure.

3 g  $\alpha, \beta'$ -Dimethylpyrrol wurden in etwa 100 ccm 30-prozentiger Schwefelsäure gelöst, dann auf  $-15^\circ$  abgekühlt und schnell mit einem großen Überschuß einer kaltgesättigten Natriumnitritlösung versetzt. Es tritt anfangs eine dunkelbraune Färbung auf, die bald wieder verschwindet, und es scheidet sich dann neben Glaubersalz das feine, hellgelb gefärbte Krystallpulver des Monoxims des Citraconimids ab. Das Filtrat dieses Niederschlags wurde mit Soda neutralisiert, das Glaubersalz mit möglichst wenig Wasser gelöst und vom ungelösten Oxim abfiltriert. Glaubersalzlösung und ursprüngliches Filtrat wurden zusammen mit Äther erschöpft und schließlich der krystallinisch erstarrende Ätherrückstand mit dem vorher erhaltenen Oxim vereinigt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es fällt dann in fast rein weißen, prismatischen, meist zu Rosetten vereinigten Kryställchen aus. Schmp. 223—224°. Ausbeute etwa ebenso viel wie angewandtes Pyrrolderivat.

0.1326 g Sbst.: 0.2322 g  $CO_2$ , 0.0585 g  $H_2O$ . — 0.1238 g Sbst.: 25.0 ccm N (16°, 713 mm).

$C_5H_6N_2O_2$ . Ber. C 47.62, H 4.76, N 22.22.

Gef. » 47.76, » 4.90, » 22.31.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in Äther, Essigäther, Petroläther usw. sehr schwer, leicht in Alkali und ist das Oxim des Citraconsäureimids (Formel s. Einleitung).

Die Verseifung des Oxims wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie es beim Oxim des Äthyl-methyl-maleinsäureimids geschildert wurde und führt zur freien Citraconsäure, welche aus der sauren Lösung ausgeäthert werden muß. Schmp. 90.5°. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther und krystallisiert aus sehr wenig Wasser in feinen,

spitzigen Lamellen, die sich strahlenförmig zu Sternen vereinigen, aus Äther-Petroläther in kurzen, dicken, unregelmäßig ausgebildeten Prismen.

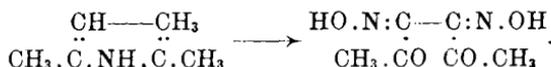
0.1515 g Sbst.: 0.2551 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 46.15, H 4.62.

Gef. » 45.96, » 4.86.

#### α,α'-Dimethyl-pyrrol und salpetrige Säure.

Das α,α'-Dimethylpyrrol wurde gleichzeitig von Paal<sup>1)</sup> und L. Knorr<sup>2)</sup> synthetisch dargestellt. Wir haben uns der Knorr'schen Vorschrift für die Herstellung dieses Körpers bedient. Die Wirkung der salpetrigen Säure auf dieses Pyrrolderivat ist eine ganz andere als diejenige, welche wir bei Pyrrolen beobachteten, die nur eine α-Stellung durch Methyl, die β-Stellungen aber entweder vollständig oder teilweise besetzt enthalten. Der Ring wird geöffnet und das Dioxim des Dimethyltetraketons gebildet:



4 g des α,α'-Dimethylpyrrols wurden in etwa 30 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter starker Kühlung mit einer konzentrierten Natriumnitritlösung versetzt. Anfangs tritt bei Zugabe jeder Portion des Nitrits eine dunkelbraune Färbung auf, die bald wieder verschwindet. Tritt keine Färbung mehr ein, so wird die stark saure Lösung etwa zehnmal möglichst rasch hinter einander ausgeäthert. Die gelb gefärbte, ätherische Lösung wurde zur Entfernung der Salpetersäure solange jedesmal mit ca. 2 ccm verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis die Lauge dauernd alkalische Reaktion beibehielt. Bei den letzten Ausschüttelungen färbt sich die Lauge dunkelbraun, indem sie einen kleinen Teil des Reaktionsproduktes aufnimmt. Die trockne ätherische Lösung wurde eingedampft; der schwach gelb gefärbte sirupöse Rückstand erstarrte bald vollständig krystallinisch. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Wasser und Äther und ist unlöslich in Petroläther. Aus der konzentrierten ätherischen Lösung wird sie durch Petroläther in Form von prismatischen Nadeln gefällt und hat den Schmp. 153°.

0.1360 g Sbst.: 0.2093 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1256 g Sbst.: 18.2 ccm N (17°, 722 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 41.86, H 4.65, N 16.28.

Gef. » 41.97, » 5.15, » 16.13.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **18**, 2251 [1885].

<sup>2)</sup> Ebenda **18**, 299 und 1558 [1885] und Ann. d. Chem. **236**, 296.

Diese Verbindung wurde aus dem Diacetylbernsteinsäureester bereits durch Thal<sup>1)</sup> gewonnen; das Verhalten derselben stimmt genau mit der Schilderung Thals überein. Diese Öffnung des Pyrrolringes scheint besonders für die  $\alpha, \alpha'$ -Substitutionsprodukte des Pyrrols charakteristisch zu sein; denn solche Körper werden bekanntlich schon durch Hydroxylamin besonders leicht unter Bildung von Dioximen aufgespalten.

Um die Verunreinigung des Hämopyrrols, von der oben die Rede war, zu fassen, haben wir versucht, sie dem rohen Hämopyrrol dadurch zu entziehen, daß wir seine ätherische Lösung mit kleinen Portionen verdünnter Schwefelsäure ausschüttelten. Mit der Verunreinigung gehen aber nicht unbeträchtliche Mengen Hämopyrrol in Lösung. Aus der schwefelsauren Lösung konnte ein Öl wiedergewonnen werden, das stark alkalisch reagiert und einen charakteristischen, basischen Geruch besitzt, der daneben etwas an Menthol erinnert, kühlend wirkt und schließlich eine kratzende Empfindung in den Schleimhäuten der Nase hinterläßt. Rein konnten wir die geringe verfügbare Menge nicht erhalten.

Wir gingen von der Annahme aus, daß dem aus Hämatoporphyrin durch Jodwasserstoff erhaltenen Hämopyrrol die gleiche Verunreinigung anhängt und haben Hämatoporphyrin der Einwirkung von Jodwasserstoff bei Gegenwart von Phosphor unter Druck einer Temperatur von  $230^{\circ}$  ausgesetzt, also unter Umständen, unter denen man nach den Erfahrungen Knorrs eine Aufspaltung der Pyrrolringe erwarten konnte. Die Produkte, welche hierbei entstehen, sind mannigfaltig. Neben einem harzigen Körper, Kohlenwasserstoffen und einem hochsiedenden Öl wurde aber in geringer Menge ein niedriger siedendes basisches Öl erhalten, das genau denselben Geruch zeigt wie die Verunreinigung unseres Hämopyrrols und stark alkalisch reagiert. Es gibt in ätherischer Lösung ein schön krystallisierendes Pikrat, das auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sehr unscharf den Schmp.  $143-145^{\circ}$  zeigt ohne Zersetzung. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Substanz wieder fest. In Äther sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

0.1393 g Sbst.: 0.2451 g  $\text{CO}_2$ , 0.0677 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1180 g Sbst.: 16.8 ccm N ( $15^{\circ}$ , 720.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. C 47.46, H 5.08, N 15.82.  
Gef. » 47.98, » 5.40, » 15.96.

Das basische Öl ist nach dieser Analyse des Pikrats das Pyrrolin des Hämopyrrols. Wir werden die Versuche, das Hämatoporphyrin

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 1718 [1892].

und Hämin der Einwirkung von Jodwasserstoff unter Druck auszusetzen, wiederholen und später ausführlicher darüber berichten. Sehr auffällig ist es, daß dieses Pyrrolin nicht identisch ist mit dem Pyrrolin, welches der eine<sup>1)</sup> von uns und S. Merzbacher durch Aufspaltung von Hämatopyrrolidinsäure mittels Alkali beobachtet haben.

### 686. Fr. Fichter und Hans Obladen:

#### Über $\alpha$ -Äthyl-pentensäuren und über Xeronsäureanhydrid.

(Eingegangen am 25. November 1909.)

Zum ausführlichen Studium der von Fichter und Pfister<sup>2)</sup> entdeckten und von Fichter und Müller<sup>3)</sup> weiter untersuchten Gesetzmäßigkeiten über das Verhältnis der Dissoziationskonstanten  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigter Säuren war es notwendig, eine Reihe von neuen einbasischen Fettsäuren darzustellen. Dem von Fichter und Rudin<sup>4)</sup> untersuchten Isomerenpaar  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ ,  $\gamma$ -pentensäure und  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -pentensäure stellt sich das von uns studierte Paar  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ ,  $\gamma$ -pentensäure und  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -pentensäure an die Seite.

Durch Reduktion des von J. Wislicenus und F. Clowes<sup>5)</sup> beschriebenen Äthyl-acetbernsteinsäureesters (I.) entsteht die  $\alpha$ -Äthyl- $\gamma$ -methyl-paraconsäure (II.), die zwar unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden kann, aber bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck neben einander  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ ,  $\gamma$ -pentensäure (III.) und viel Xeronsäureanhydrid (V.) liefert. Die  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ ,  $\gamma$ -pentensäure läßt sich nach der bekannten Fittigschen Reaktion<sup>6)</sup> durch Kochen mit Natronlauge umlagern in die  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -pentensäure (IV.), deren Dissoziationskonstante durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt und, wie in allen anderen Fällen niedriger als die der isomeren Säure III. gefunden wurde.

Das bis dahin nur schwer zugängliche Xeronsäureanhydrid<sup>7)</sup> haben wir der Einwirkung kochender Natronlauge unterworfen und dabei eine wohl krystallisierte Säure von der Zusammensetzung  $C_8H_{12}O_4$  und dem Schmp.  $136^\circ$  erhalten, die wir als  $\alpha$ -Äthyl- $\gamma$ -

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 3253 [1909].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **334**, 201 [1904].    <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **348**, 256 [1906].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 1615 [1904].    <sup>5)</sup> Diese Berichte **8**, 1208 [1875].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **283**, 47 [1894].

<sup>7)</sup> Fittig, Ann. d. Chem. **188**, 59 [1877]; Otto, Ann. d. Chem. **239**, 277 [1887].