

$C_{11}H_{15}NO_4$ . Ber. C 58.66, H 6.67, N 6.22.  
Gef. » 58.75, » 7.05, » 6.37.

Die in der vorstehenden Mitteilung angeführten Pyrrol-Derivate sind von uns zum ersten Mal synthetisch dargestellt worden, und wir bitten, uns die weitere Untersuchung vorläufig ungestört zu überlassen.

### 337. O. Piloty und E. Dormann: Über die Phonopyrrol-carbonsäure und ihre Begleiter.

[Aus dem Chem. Labor. d. Kgl. Bayr. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

Wir haben vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> zuerst gezeigt, daß bei der Reduktion des Hämins mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium ebenso wie bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure Phonopyrrol-carbonsäure entsteht. Daneben fanden wir einen Begleiter, ebenfalls eine Säure, welche wir Xanthopyrrol-carbonsäure nannten. Unterdessen fanden Piloty und Thannhauser<sup>2)</sup> bei der Behandlung von Bilirubin mit Jodwasserstoffsäure eine der Phonopyrrol-carbonsäure isomere Säure, die sog. Isophonopyrrol-carbonsäure. Diese letztere Säure gab ein Oxim, welches demjenigen aus Xanthopyrrol-carbonsäure sehr ähnlich war. Während das Oxim aus Isophonopyrrol-carbonsäure sich sehr reichlich bildete, konnten aus der Xanthopyrrol-carbonsäure nur sehr kleine<sup>4</sup> Mengen erhalten werden. Die außerordentlich große Ähnlichkeit der Säuren selbst und ihrer Pikrate macht es sehr schwer, die Säuren exakt von einander zu unterscheiden. Es lag sehr nahe, die Isophonopyrrol-carbonsäure auch im Säuregemisch aus Hämin zu suchen.

Zu diesem Zweck trennten wir das Phonopyrrol-carbonsäure-Pikrat in der früher (l. c.) beschriebenen Weise ab und setzten aus den niedriger schmelzenden Pikraten die zugrunde liegenden Säuren in Freiheit. Wir hatten 16 g Säuren zur Verfügung.

Aus der ätherischen Lösung suchten wir, durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure die einzelnen Komponenten zu trennen, und erhielten in der Tat mehrere Fraktionen, welche denselben Schmelzpunkt wie das Pikrat der Isophonopyrrol-carbonsäure besaßen, näm-

<sup>1)</sup> A. 388, 313.    <sup>2)</sup> A. 390, 191.

lich 146° und ihn auch nach dreimaligem Umkrystallisieren behielten. Auch nach dem Mischen mit dem Pikrat der Isophonopyrrol-carbonsäure zeigte sich keine Depression des Schmelzpunktes.

0.1422 g Sbst.: 0.2372 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 714 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 45.45, H 4.04, N 14.14.

Gef. » 45.49, » 4.35, » 14.28.

Die Säure wurde aus dem Pikrat in Freiheit gesetzt; sie zeigte den unscharfen Schmp. 118—122° und lieferte in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit zwei verschiedene Oxime. Das eine, sehr schwer löslich in Äther, zeigte den Zersetzungspunkt des Oxims aus der Phonopyrrol-carbonsäure, das zweite, in Äther und Wasser leichter lösliche, fing bei 202° an zu sintern, bräunte sich bei 212° und schmolz unter Zersetzung bei 227°. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß die Säure trotz aller übrigen Zeichen der Einheitlichkeit nicht einheitlich war. Wir erhielten auch neben dem Pikrat vom Schmp. 146° ein solches vom konstant bleibenden Schmp. 138.5°. Aber auch diesem Pikrat lag ein Säuregemisch zugrunde. Wohl ist es daher denkbar, daß das von uns bei der Xanthopyrrol-carbonsäure beobachtete Oxim nicht von dieser Säure selbst, sondern von einem möglichen Begleiter herrührt. Kurz, diese kleine Menge von 16 g Säuregemisch war nicht hinreichend, um eine scharfe Trennung der einzelnen Komponenten zu erzielen, und es bedarf auch die Xanthopyrrol-carbonsäure einer erneuten Untersuchung. Diese Arbeit hat nur Aussicht auf exakten Erfolg, wenn sie mit hinreichend großen Mengen und Mitteln ausgeführt wird. Wir werden uns gerne dieser Aufgabe unterziehen und erwarten, daß wir sie ungestört gründlich durchführen können.

Ganz besonders bei diesen Säuregemischen mahnt eine außerordentlich merkwürdige Erscheinung, die wir beobachteten, zur besonderen Vorsicht. Wir teilen die Erscheinung mit, ohne vorläufig eine befriedigende Erklärung geben zu können. Als wir eine ziemlich große Menge desjenigen Pikratgemisches, welches wir in der vorigen Mitteilung (l. c.) mit Pikrat I bezeichnet haben, aus Methylalkohol (Äthylalkohol hatte nicht die gleiche Wirkung) zum Zwecke der vollständigen Reinigung des hauptsächlich darin steckenden Phonopyrrol-carbonsäure-Pikrats umzukrystallisieren suchten, verwandelte sich das rein gelbe Pikrat zuerst allmählich bei längerem Kochen anscheinend vollständig in ein Pikrat von schokoladebrauner Farbe. Es fiel beim Erkalten der methylalkoholischen Lösung in Form prachtvoller, brauner, unter dem Mikroskop völlig einheitlich aussehender,

prismatischer Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol zeigte es den Schmp.  $122^{\circ}$  und behielt ihn beim nochmaligen Umkrystallisieren.

0.1213 g Sbst.: 0.2020 g  $\text{CO}_2$ , 0.0440 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1202 g Sbst.: 15 ccm N ( $17^{\circ}$ , 714 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_9$ . Ber. C. 45.45, H 4.04, N 14.14.

Gef. » 45.42, » 4.06, » 13.80.

Das sind Zahlen, welche genau auf Phonopyrrol-carbonsäure-Pikrat (Schmp.  $157^{\circ}$ ) stimmen würden.

Um die Säure in Freiheit zu setzen, haben wir 3.5 g des Pikrats in einer Reibschale mit 50 ccm Wasser und 42.7 ccm  $\frac{1}{2}$ -Kalilauge (5 Mol. KOH auf 1 Mol. Pikrat) in der Kälte angerieben. Nach dem Abfiltrieren des im Eis auskrystallisierten Kaliumpikrats wurde der Überschuß der Kalilauge mit 34.2 ccm  $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure (4 Mol.) zurücktitriert. Die saure Lösung wurde dreimal mit viel Äther ausgezogen, der Äther getrocknet und auf dem Dampfbad völlig eingedampft, wobei die zurückbleibende Säure sich sofort noch in der Wärme als schwach gelbe krümlige Krystallmasse abschied. Aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert, wurden 0.8 g in farblosen, langen, flachen Nadeln krystallisierende Säure vom Schmp.  $129^{\circ}$  erhalten. Sie zeigte starke Pyrrolreaktion. Eine Probe, mit ätherischer Pikrinsäure versetzt, lieferte ein gelbes Pikrat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp.  $158$ — $159^{\circ}$  zeigte. Es lag also Phonopyrrol-carbonsäure vor. Die Probe des Pikrats veränderte sich beim Kochen mit Methylalkohol nicht.

0.1118 g Sbst.: 8.5 ccm N ( $17^{\circ}$ , 718 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Ber. N 8.38. Gef. N 8.45.

Das Oxim der Säure wurde in der gewöhnlichen Weise gemacht. Es ist schwer löslich in heißem Wasser und krystallisiert in pfeilspitzen- oder spindelförmigen Blättchen, die für das Phonopyrrol-carbonsäure-Oxim so sehr charakteristisch sind. Schmp.  $241^{\circ}$ . Bei  $225^{\circ}$  entstanden in der Masse winzig kleine geschmolzene Pünktchen; ein Zeichen, daß die Phonopyrrol-carbonsäure doch nicht ganz rein war.

Dem Kaliumpikrat konnte durch Äther eine zweite Säure entzogen werden, welche beim Eindampfen des trocknen Äthers als sich an der Luft rasch rötender Sirup hinterblieb, aber in der Kälte sehr bald in Form langer, flacher, strahlig angeordneter Nadeln krystallisierte. In Wasser sehr schwer löslich, kommt sie aber nur unvollständig wieder heraus. Schmp.  $58^{\circ}$ . Die Substanz gab starke Pyrrolreaktion.

Die ätherische Lösung dieser Substanz gab nun mit ätherischer Pikrinsäure wiederum das braune Pikrat, welches jetzt scharf bei  $120^{\circ}$

schmolz. Auch von diesem Pikrat liegt aus einer anderen Portion eine Analyse vor:

0.1870 g Sbst.: 0.3225 g CO<sub>2</sub>, 0.0781 g H<sub>2</sub>O. — 0.1408 g Sbst.: 17.1 ccm N (19°, 725 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 46.83, H 4.39, N 13.65.

Gef. » 47.04, » 4.67, » 13.54.

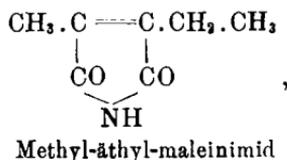
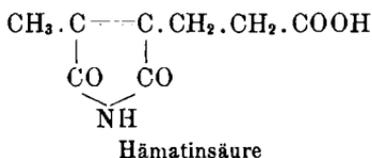
Wir möchten, belehrt durch frühere Erfahrung, auf diese einzige, bis jetzt ausgeführte Analyse keine Deutung gründen und können vorläufig, wie gesagt, dieser merkwürdigen Wirkung des Methylalkohols auf das gelbe, noch unreine Phonopyrrol-carbonsäure-Pikrat keine genügende Erklärung geben. Es liegt hier vielleicht ein ähnlicher Fall vor wie bei einem Gemisch von Eisen- und Kupfervitriol.

### 338. O. Piloty und P. Hirsch: Über die Hämatopyrrolidinsäure.

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

Alle von uns ausgeführten Analysen bestätigen, wie neulich<sup>1)</sup> wiederum festgestellt wurde, für das Pikrat der Hämatopyrrolidinsäure die komplizierte Formel (C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>. Der amorphe Zustand dieses Pikrats, sowie der Hämatopyrrolidinsäure selbst läßt berechnete Zweifel an der Einheitlichkeit dieser Substanzen aufkommen, wie das früher von uns schon mehrfach betont wurde. Andererseits hat der eine von uns mit S. J. Thannhauser (l. c.) auf die weitgehende Analogie in den Eigenschaften zwischen der amorphen Hämatopyrrolidinsäure und der krystallisierten, aus Bilirubin von ihnen gewonnenen Bilinsäure hinweisen können. Namentlich ist der gleiche Zerfall beider Säuren bei der oxydativen Aufspaltung in Hämatinsäure und Methyl-äthyl-maleinimid,



<sup>1)</sup> A. 390, 209.