

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

0.1870 g Sbst.: 0.3225 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1408 g Sbst.: 17.1 ccm N (19°, 725 mm).

C₁₆H₁₈N₄O₉. Ber. C 46.83, H 4.39, N 13.65.

Gef. » 47.04, » 4.67, » 13.54.

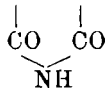
Wir möchten, belehrt durch frühere Erfahrung, auf diese einzige, bis jetzt ausgeführte Analyse keine Deutung gründen und können vorläufig, wie gesagt, dieser merkwürdigen Wirkung des Methylalkohols auf das gelbe, noch unreine Phonopyrrol-carbonsäure-Pikrat keine genügende Erklärung geben. Es liegt hier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

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

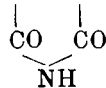
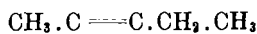
[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

Alle von uns ausgeführten Analysen bestätigen, wie neulich¹⁾ wiederum festgestellt wurde, für das Pikrat der Hämatopyrrolidinsäure die komplizierte Formel (C₁₇H₂₆N₂O₂)₂(C₆H₃N₃O₇)₃. 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,



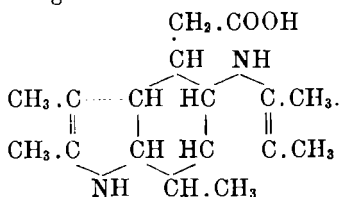
Hämatinsäure



Methyl-äthyl-maleinimid

¹⁾ A. 390, 209.

bemerkenswert und hat zur Aufstellung folgender Formel für die Hämatopyrrolidinsäure geführt:



Betrachtet man alle Umstände, namentlich den amorphen Zustand der Hämatopyrrolidinsäure und seines Pikrats, so ist vielleicht folgende Interpretation der obigen Pikratformel befriedigender als die bisherige. Das Pikrat besteht aus einer Doppelverbindung zweier einander sehr nahestehender Körper, wovon der eine die der oben gegebenen Formel entsprechende Konstitution besitzt, während der andere ein weniger hydriertes Produkt derselben Art darstellt oder aus einem isomeren Hämopyrrol in der gleichen Art aufgebaut ist. Beide Körper teilen sich in drei Moleküle Pikrinsäure.

Die Annahme verschieden hydrierter Produkte ist an sich nicht unwahrscheinlich, weil sie ihr Analogon im Hämopyrrol hat, in welchem gleichfalls Pyrrole und Pyrroline neben einander vorhanden sind, und welches bei einer ähnlichen Reduktion wie die Hämatopyrrolidinsäure entsteht. Sie erfährt eine kräftige Stütze durch die erneute Analyse des bei der Kalischmelze des hämatopyrrolidinsäuren Zinks entstehenden Pyrrolgemisches, das Piloty und Merzbacher¹⁾ Hämopyrrolin genannt haben.

Die Kalischmelze wurde so ausgeführt, wie es früher von Piloty und Merzbacher (l. c.) beschrieben wurde, nur mit dem Unterschiede, daß durch Äther aus der Zinkverbindung alles von der Darstellung anhaftende Hämopyrrol sorgfältig gewegewaschen war. Die Analyse des Hämopyrrolidins ergab 1. den Nachweis von α, β -Dimethyl-pyrrol, wie es die frühere und auch die jetzige Konstitutionsformel fordert, aber die erst neuerdings durch unsere Synthese erlangte Kenntnis dieses eigentümlichen Stoffes ermöglichte, 2. den Nachweis eines Hämopyrrols²⁾, dessen Pikrat bei 112° schmilzt,

¹⁾ B. 42, 3253 [1910].

²⁾ In einer Abhandlung über das Hämopyrrol, welche Piloty und J. Stock soeben der Veröffentlichung in Liebigs Annalen übergeben haben, wurde der Nachweis erbracht, daß dasjenige Hämopyrrol, dessen Pikrat den Schmp. 109° oder 112° ganz konstant zeigt, kein selbständiges Individuum, sondern ein Gemisch von isomeren Hämopyrrolen ist. Da die Trennung dieser Isomeren nur mit größeren Mengen exakt durchzuführen ist, so werden wir, wie wir hoffen, bald über die Auflösung des Hämopyrrols aus der Kalischmelze der Hämatopyrrolidinsäure besonders berichten.

3. den Nachweis, daß bei dieser Operation sich Pyrroline bilden — eine besonders wertvolle Stütze der oben gegebenen Konstitutionsformel, und 4., daß der Zerfall des Moleküls bei der Kalischmelze kein ganz einfacher ist.

Das Hämopyrrolin stammte zum Teil von früheren Versuchen, bei welchen die niedriger siedenden Anteile schon herausgenommen waren. Daraus und aus den schwierigen Eigenschaften des α, β -Dimethyl-pyrrols, welches in einer anderen Mitteilung beschrieben werden soll, erklärt es sich, daß so wenig dieses Körpers gefunden wurde.

Experimentelles.

1. α, β -Dimethyl-pyrrol.

Das neu dargestellte, aus 120 g Hämatorporphyrin stammende Pyrrolgemisch (17 g), siedete bei 12 mm Druck zwischen 60° und 90°. Es wurde zunächst durch Destillation in 2 Fraktionen zerlegt: Fraktion I: 5.3 g, 65—75° bei 15 mm Druck, Fraktion II: 11 g, 75° bis ca. 90° bei 15 mm Druck. Fraktion I, nochmals in zwei Fraktionen zerlegt, gab Ia: 2.6 g, 62—71° bei 14 mm Druck und Ib: 2.3 g, 71—80° bei 14 mm Druck. Zu Fraktion Ia wurde in konzentriert-ätherischer Lösung 1 g Pikrinsäure (in 10 g feuchtem Äther) hinzugefügt und mit etwas Hämopyrrol-pikrat angeimpft. Es fiel eine geringe Menge Hämopyrrol-pikrat vom Schmelzpunkt ca. 108° aus. Ins Filtrat wurden 2.5 g Pikrinsäure (in der 10-fachen Menge feuchtem Äther) gegeben und mit etwas synthetisch gewonnenem α, β -Dimethyl-pyrrol-Pikrat angeimpft und 12 Stunden im Kältegemisch stehen gelassen. Es fiel auch jetzt nur wenig Pikrat aus, das abfiltriert und aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurde. Es krystallisiert ebenso wie das synthetische in feinen, biegsamen, konzentrisch gruppierten Nadeln vom Schmp. 146°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Material ergab keine Depression. Wir haben mehrfach die Erfahrung gemacht, daß gerade das α, β -Dimethyl-pyrrol durch Pikrinsäure nur teilweise aus Pyrrolgemischen gefällt werden kann¹⁾. Zur Analyse reichte das hier gewonnene Material nicht hin. Jedoch zeigt der charakteristisch hohe Schmelzpunkt — es ist der höchste Pikrat-Schmelzpunkt sämtlicher bisher aus dem Blutfarbstoff herührender Pyrrole — genügend scharf, daß tatsächlich α, β -Dimethyl-pyrrol in diesem Gemisch vorhanden ist.

2. Trennung der höher siedenden Gemischanteile.

Zu 30 g Ölgemisch, das von dem niedrig siedenden Anteile so weit wie möglich befreit war, wurden 56 g Pikrinsäure (in 10-proz.

¹⁾ S. z. B. Piloty und Tannhauser, A. **390**, 200 ff.

feucht-ätherischer Lösung) nach einander in 10 gleichen Teilen zugegeben. Der erste Teil fällt, ohne die Lösung stark dunkel zu färben, 4,7 g Pikrat vom Rohschmelzpunkt 136° aus. Der zweite bis inkl. sechste Teil fällt unter starker Dunkelfärbung der Lösung im ganzen 27,8 g Pikrat vom Rohschmelzpunkt $109-112^{\circ}$ aus. Der siebente bis zehnte Teil fällt trotz starken Einengens der Mutterlauge kein Pikrat mehr aus, bis auf im ganzen 1 g eines bei ca. 280° schmelzenden, nicht weiter untersuchten Pikrats eines offenbar pyrogenen Nebenprodukts.

A. Hämopyrrol.

Das Pikrat vom Schmp. $109-112^{\circ}$ zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther den Schmp. 112° , ohne ihn bei weiterem Umkrystallisieren zu verändern (s. Anmerkung 2 zu S. 2596).

0.1299 g Sbst.: 0.2280 g CO_2 , 0.0602 g H_2O . — 0.1145 g Sbst.: 16.8 ccm N (20° , 715 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. C 47.73, H 4.55, N 15.91.
Gef. » 47.87, » 5.18, » 16.08.

Regeneration des Pyrrols. Das Pikrat wurde im Scheidetrichter unter Äther mit verdünnter Natronlauge so lange geschüttelt, bis alles Pyrrol in die ätherische Lösung übergegangen war. Nach dem Trocknen des Äthers wurde die Lösung auf dem Dampfbad auf ein kleines Volumen gebracht, von nachträglich ausgeschiedenem Natriumpikrat abfiltriert, der Rest des Äthers im Vakuum entfernt und das Öl unter vermindertem Druck und Kohlensäure-Nachführung destilliert. Sdp. $84-86^{\circ}$ bei 12 mm Druck.

Oxim. Die schwefelsaure Lösung des Öles in viel verdünnter Schwefelsäure wurde allmählich mit einem Überschuß konzentrierter Natriumnitritlösung ohne Kühlung versetzt. Schon in der Wärme schied sich das Oxim als braunrot gefärbtes Krystallpulver aus. Nach dem Erkalten in Eis wurde abfiltriert und das Produkt aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Zersetzungspunkt ca. 201° .

0.1230 g Sbst.: 0.2466 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1067 g Sbst.: 17.8 ccm N (19° , 716.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 54.54, H 6.49, N 18.18.
Gef. » 54.68, » 6.35, » 18.39.

B. Pyrrolin.

Das Pikrat vom Rohschmp. 136° wurde zweimal aus Essigäther umkrystallisiert; es zeigte dann den weiterhin unveränderlichen Schmp. 144° und bildete kleine, prismatische Nadeln, wobei auffiel, daß die Lösungen des Pikrates im Gegensatz zu den dunkelbraunen Lösungen der Pyrrolsalze hellgelb erschienen.

0.1338 g Sbst.: 0.2362 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1141 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 715.5 mm).

C₁₄H₁₈N₄O₇. Ber. C 47.46, H 5.08, N 15.82.

Gef. » 48.15, » 5.57, » 15.96.

Aus dem Pikrat wird durch Natronlauge ein charakteristisch und stark basisch riechendes Öl in Freiheit gesetzt, das keine Fichten-span-Reaktion zeigt. Ein Pyrrolin wurde auch schon von Piloty und Merzbacher (l. c.) im Hämopyrrolin vermutet, wurde aber damals nicht in Form eines einheitlichen Pikrates isoliert. Dagegen scheint unser Pyrrolin-pikrat identisch zu sein mit dem von Piloty und Quitmann¹⁾ bei der Behandlung von Hämatorporphyrin mit Jodwasserstoff unter Druck erhaltenen Salz, für welches damals der Schmp. 143—145° angegeben wurde und auch die Analysen ähnliche Werte ergaben.

C. Nebenprodukte.

Die ätherische Mutterlauge der fraktionierten Fällung des Hämopyrrolins durch Pikrinsäure, welche den siebenten bis zehnten Teil der zugesetzten Menge Pikrinsäure enthielt, wurde stark eingengt und mit soviel Petroläther versetzt, bis die Flüssigkeit keine braune Färbung mehr zeigte. Dabei fiel eine reichliche Menge eines sirupösen Pikratgemisches aus, während etwas freie Pikrinsäure neben einem Pyrrolgemisch im Petroläther gelöst blieb. Diese Lösung wurde abgessen und das Pikratgemisch in Äther aufgenommen.

Regeneration der Pyrrole aus dem Pikratgemisch. Die ätherische Lösung wurde mit viel Wasser unterschichtet und mit so viel Natronlauge geschüttelt, bis keine Pikrinsäure mehr vom Alkali gebunden wurde. Nach dem Trocknen und Abdunsten des größten Teils des Äthers wurde in der üblichen Weise der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert, solange noch farbloses Öl überging. So wurden 5 g reinen, farblosen Öls zurückgewonnen, während im Fraktionierkolben ca. 5 g eines braunen, harzigen Rückstandes zurückblieben. Das α,β -Dimethylpyrrol polymerisiert sich bei Gegenwart von Pikrinsäure außerordentlich leicht zu einer bis-Verbindung, deren Pikrat aus einem Gemisch nur widerwillig auskristallisiert, und hinterbleibt nach der Entfernung der Pikrinsäure als brauner, harziger Rückstand im Fraktionierkolben. Diese Erfahrung haben auch Piloty und S. J. Thannhauser (l. c.) bei einem Gemisch von Dimethyl- und Trimethylpyrrol gemacht. Das farblose Öl wurde durch Mononatriumphosphatlösung vom Pyrrolin befreit und siedete nach entsprechender Isolierung bei 14 mm Druck zwischen 78—100°; es waren noch 3.5 g. Die letzten Anteile wurden im Eis fest, und ein paar Tropfen der klaren Lösung gaben ein bei 91° schmelzendes Pikrat. Das Öl stellt ein Gemisch dar, dessen quantitative Untersuchung im Bedürfnisfalle mit mehr als der zurzeit zur Verfügung

¹⁾ B. 42, 4702 [1909].

stehenden Menge durchgeführt werden soll. Aus der Phosphatlösung wurden 0.3 g bei 14 mm Druck zwischen etwa 60–70° siedendes Pyrrolin isoliert.

Regeneration der Pyrrole aus der petrolätherischen Lösung.

Sie wurde genau so durchgeführt wie oben beschrieben. Es resultierten 2 g eines bei 10.5 mm Druck zwischen 73° und 76° siedenden farblosen Öles.

0.2309 g Sbst.: 0.6570 g CO₂, 0.2155 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 12.8 cem N (20°, 712 mm).

C₇H₁₁N. Ber. C 77.06, H 10.09, N 12.84.
Gef. » 77.60, » 10.44, » 11.70.

Bei den kleinen Mengen war wahrscheinlich das Pyrrol nicht ganz frei von Petroläther erhalten worden.

Die Base liefert mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung kein Oxim, wird aber bei dieser Gelegenheit zu einem Maleinimid oxydiert, das nach dem unscharfen Schmp. 69–108° aus einem Gemisch besteht, welches, nach dem Geruch nach Jodoform zu urteilen, auch Citraconimid enthält. Man wird nicht fehlgehen, auch in der Base demnach ein Gemisch anzunehmen.

Aus den vorstehenden Versuchen ist zu entnehmen, daß die Hämopyrrolidinsäure kein einheitlicher Körper ist, die konstante Zusammensetzung des Pikrates aber auf eine große Ähnlichkeit der Komponenten deutet.

339. Heinrich Wieland und Hans Lecher: Tetraanisylhydrazin (Über ditertiäre Hydrazine. XV.).

[Aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August 1912.)

Die fortgeführte Bearbeitung der aromatischen ditertiären Hydrazine hat, wie in einer demnächst in den »Annalen« erscheinenden Abhandlungsserie¹⁾ ausführlicher erörtert wird, als Richtlinie ergeben, daß die Dissoziation am Stickstoff bei negativer Substitution des Benzolkerns herabgesetzt, bei positiver dagegen gesteigert wird.

Die Synthese des ausgesprochen positiv substituierten *p*-Tetraanisylhydrazins ist vor einigen Jahren schon versucht worden. Damals wurde durch Oxydation von *p*-Dianisylamin mit Permanganat anstelle des erwarteten Hydrazins in scheinbar direkter Reaktion

¹⁾ A. 392, II.