

0.1852 g Sbst.: 0.5813 g CO₂, 0.0909 g H₂O. --- 0.1552 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 762 mm).

C₂₂H₁₆N₂. Ber. C 85.71, H 5.19, N 9.09.

Gef. » 85.61, » 5.14, » 9.17.

α,γ,μ-Triphenyl-pyrimidin löst sich in Äther, Benzol und Alkohol leicht auf, im Wasser ist es ganz unlöslich. In warmer 15-prozentiger Salzsäure wird es, wenn auch schwerer als Methyl-diphenyl-pyrimidin, gelöst. In verdünnterer Salzsäure ist es sehr schwer löslich; mit konzentrierter Salzsäure bildet es ein in demselben Reagens schwer lösliches Salz, welches durch Wasser leicht hydrolysiert wird.

Tokyo, 8. Mai 1914.

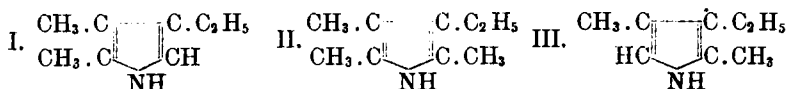
263. Hans Fischer und K. Eismayer: Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs.

[Aus dem Physiol. Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 20. Mai 1914.)

Der Blutfarbstoff zerfällt bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff in basische und saure Komponenten. Über den basischen Anteil, das von Nencki und Zaleski entdeckte Hämopyrrol, lagen eine Reihe von teils widersprechenden Angaben¹⁾ vor. Eine restlose Aufklärung dieser Widersprüche konnten Fischer und Bartholomäus²⁾ geben in einer Arbeit: »Die Lösung der Hämopyrrol-Frage«.

Es wurde gezeigt, daß neben Hämopyrrol (I) und Phyllopyrrol (II)



noch Kryptopyrrol (III), das Knorr und Heß³⁾ synthetisch gewonnen haben, vorhanden war. Der Mischschmelzpunkt des Kryptopyrrol-pikrats mit Hämopyrrol-pikrat lag bei 110°, ein Schmelzpunkt, der bei analytischem, nicht genügend umkrystallisiertem Hämopyrrol-pikrat häufig beobachtet wird. Auch das Ausgangsmaterial von Fischer und Bartholomäus zeigte diesen Schmelzpunkt.

Diese Feststellungen wurden später von Piloty und Stock⁴⁾ durchaus bestätigt. Auch sie erhielten das Kryptopyrrol. Ihre Aus-

¹⁾ Hr. Dr. Hahn hat in der Zeitschrift für Biologie, Bd. 64, eine Darstellung der Geschichte des Hämopyrrols gegeben; dort findet man die einschlägige Literatur.

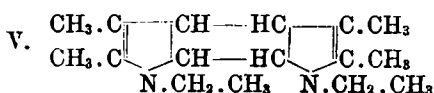
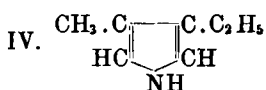
²⁾ D. 45, 1979 [1912]. ³⁾ B. 44, 2758 [1911]. ⁴⁾ A. 392, 215 [1912].

beute war prozentisch bei mehr als der 20-fachen Menge Ausgangsmaterial die gleiche wie die von Fischer und Bartholomäus.

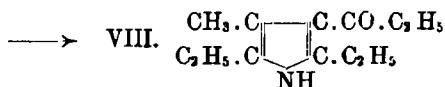
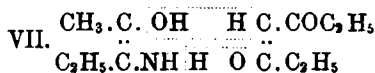
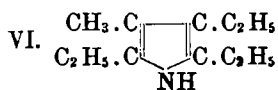
Inzwischen sind wir in den Besitz größerer Mengen von Hämopyrrol-Öl gelangt und haben dieses benutzt zur Ausarbeitung einer relativ scharfen Trennungsmethode für Häm- und Kryptopyrrol. Das Verfahren benutzt die von Willstätter und Asahina¹⁾ eingeführte fraktionierte Pikrinsäure-Fällung derart, daß gleich bei der ersten Fällung soviel Pikrinsäure zugesetzt wird, als dem Hämopyrrol entspricht. (Einzelheiten im experimentellen Teil.) Es ist uns so gelungen, schon bei Anwendung von 20 g Häm in die Trennung der Basenfraction in Häm- und Kryptopyrrol durchzuführen.

Für die Gewinnung des Phyllopyrrols in reinem Zustand ist das »Auskuppelungsverfahren«²⁾ weitaus das beste, jedoch darf nicht zu lange, besonders in konzentrierter ätherischer Lösung, mit Diazobenzolsulfosäure geschüttelt werden, weil das Phyllopyrrol durch dieses Reagens relativ schnell zerstört wird.

Es ist selbstverständlich, daß wir unser Augenmerk mit auf die von Piloty und Stock³⁾ entdeckten Pyrrole:



Hämopyrrol a(IV), Hämopyrrol e(V) und Hämopyrrol f gerichtet haben. V, das übrigens von Piloty und Wilke⁴⁾ wieder zurückgezogen wurde, und f haben wir nicht beobachten können, dagegen Methyl-äthyl-pyrrol (IV). Für seine Isolierung haben wir die von Piloty und Stock angegebene charakteristische Eigenschaft, mit Pikrinsäure kein Salz zu geben (mit den Widersprüchen der Hämopyrrol-Frage hat also dieses Pyrrol nichts zu tun), benutzt. Da kein kristallisiertes Derivat gewonnen werden konnte, führten wir nach der Alkylierungsmethode von Fischer und Bartholomäus 2 Äthylreste in α -Stellung ein und erhielten so ein triäthylirtes Pyrrol von der Konstitution VI.



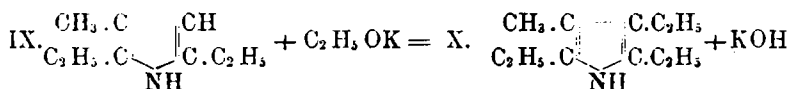
¹⁾ A. 385, 199 [1911].

²⁾ Fischer und Bartholomäus, B. 45, 467 [1912].

³⁾ l. c. und B. 46, 1008 [1913]. ⁴⁾ B. 46, 1598 [1913].

Das Ausgangsmaterial gab bei der Oxydation Methyl-äthyl-maleinimid, was schon Piloty und Stock festgestellt haben, womit eine Methyl- und Äthyl-Gruppe in β -Stellung festgelegt waren. Zur völligen Sicherung des Befundes haben wir die Synthese des 2.3.5-Triäthyl-4-methyl-pyrrols (VI) ausgeführt.

Isonitroso-propyl-methyl-keton wurde mit Dipropionylmethan¹⁾, entsprechend der Knorr'schen Pyrrolsynthese (Formel VII), zu 2.5-Diäthyl-4-methyl-3-propionyl-pyrrol (VIII) kondensiert. Dieses wurde mittels mäßig konzentrierter Schwefelsäure vom Propionylrest befreit und so 2.5-Diäthyl-3-methyl-pyrrol (IX),



erhalten, das wir durch seinen schön krystallisierenden Azofarbstoff mit Diazobenzolsulfosäure charakterisierten. Bemerkenswerterweise gibt das Pyrrol ein schön krystallisierendes Pikrat. Es ist unseres Wissens nach das erste alkylierte Pyrrol mit einer freien β -Stellung, das diese Eigenschaft besitzt.

In Pyrrol IX führten wir wiederum einen Äthylrest ein und erhielten so 2.3.5-Triäthyl-4-methyl-pyrrol (X), dessen Pikrat sich als identisch mit dem analytisch-synthetisch erhaltenen erwies. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß β, β -Methyl-äthyl-pyrrol im Hämopyrrol-Gemisch vorhanden ist.

Was nun die Ausbeuten an einzelnen Pyrrolen anlangt, so haben wir diese, entsprechend den größeren Quantitäten Hämins und den gesammelten Erfahrungen, teilweise erheblich steigern können. Wir finden, berechnet auf Hämin, 8.8 % Hämopyrrol (Pikrat Schmp. 121°) (Piloty und Stock 2.7 %), 2.7 % Kryptopyrrol (Piloty und Stock 0.9 %), Phyllopyrrol 1%. An Methyl-äthyl-pyrrol finden wir 0.75 % Rohöl, während Piloty und Stock 1.5 % erzielten. Die größere Ausbeute dieser Autoren rührt wahrscheinlich daher, daß diese Forscher zuerst sehr viele (über 30) Fraktionen mit Pikrinsäure erzeugten, was viel Zeit in Anspruch nimmt; dabei ist sicherlich ein gut Teil zersetzter höher alkylierter Pyrrole mit in die Endfraktion gegangen.

Aber selbst bei Annahme der Piloty-Stock'schen Ausbeute ist erklärlich, daß Fischer und Bartholomäus, die von 60 g Hämin bei der Isolierung des Kryptopyrrols ausgegangen waren, das kein Pikrat gebende Methyl-äthyl-pyrrol entgehen mußte, und es ist sicherlich für Piloty und Stock kein Grund vorhanden, zu behaupten, die Lösung der Hämopyrrol-Frage sei nicht gelungen.

¹⁾ Fischer und Bartholomäus, B. 45, 1983 [1912].

Will man hierfür die quantitative Zerlegung des Hämopyrrol-Öles verlangen, so sind wir (und Piloty und Stock) hiervon allerdings noch weit entfernt.

Dagegen ist es Fischer und Bartholomäus gelungen, die restlose Aufklärung sämtlicher Widersprüche in der Hämopyrrol-Frage zu geben und den Konstitutionsbeweis für die 3 Hauptbestandteile zu liefern, der mitbegründet ist auf den Arbeiten von Küster, Knorr und Heß und Willstätter und Asahina.

Experimenteller Teil.

Unser Ausgangsmaterial war durch Reduktion von Hämin in der üblichen Weise gewonnen, und die entstandenen Basen wurden nach dem Abdestillieren des Äthers zuerst der Destillation im Vakuum unterworfen. Zur Verfügung standen uns insgesamt 250 g Hämopyrrol-Öl, das in Portionen von je 16 g zu den vielen Vorversuchen benutzt wurde. Diese können füglich übergangen werden; erwähnt sei nur, daß in einem Versuch eine Probe des Öls mit Pikrinsäure total ausgefällt wurde. Das erhaltene Pikrat schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 115° scharf und behielt diesen Schmelzpunkt auch bei noch dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol.

Wir beschreiben nur unseren Hauptversuch, dessen Resultat an einem aus Hämin frisch dargestellten Hämopyrrol-Öl (25.5 g) bestätigt wurde.

64.5 g Basengemisch wurden mit 64 ccm Äther gemischt und unter kräftigem Umschwenken mit 520 ccm 10-prozentiger ätherischer Pikrinsäure versetzt. Auch nach dem Zusatz des Fällungsmittels wurde der fast völlig erstarrende Brei ständig durchgeschüttelt. Nach ca. $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen in Eis wurde abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit 480 ccm ätherischer Pikrinsäure, die gleichzeitig als weiteres Fällungsmittel dient, ausgewaschen. Es wurde so eine erste Fraktion (A) erhalten von 71.5 g.

Die Mutterlauge schied nach erneutem Zusatz ätherischer Pikrinsäure (480 ccm) beim Stehen in Eis während ca. $\frac{1}{2}$ Stunde weitere 49.4 g Pikrate ab (B).

Die Mutterlauge dieser zweiten Fällung wurde nun nochmals mit 520 ccm Pikrinsäure-Lösung versetzt, und ohne Rücksicht auf etwa sich abscheidende Krystalle in einer großen Schale schnell im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. An den Wänden der Schale bemerkt man ein rotes Öl. Nachdem der Äther völlig verjagt war, wurde der Rückstand mit viel Petroläther durchgearbeitet, abgenutscht (C) 75.7 g und das Filtrat entsprechend der von Piloty und Stock¹⁾ gegebenen Vorschrift behandelt. Der Rückstand destillierte bei 15 mm Druck zwischen 75° und 80° ziemlich gleichmäßig. Ausbeute 1.7 g (D).

¹⁾ A. 392, 232.

Im Destillationskolben blieb ein geringer Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen.

A. Die erste Fällung — 71.5 g — wurde aus der zehnfachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Zu diesem Zweck wird das gepulverte Pikrat mit der entsprechenden Menge siedendem Alkohol (715 ccm) übergossen und solange in einem heftig siedenden Wasserbad unter Umschwenken belassen, bis alles in Lösung gegangen war, was nach längstens einer Minute der Fall ist. Nun wurde unter der Wasserleitung rasch abgekühlt, so daß das Pikrat nur wenige Minuten mit dem heißen Alkohol in Berührung blieb. Auf diese Weise wird eine Zersetzung des Pikrates, die beim Kochen in allen Lösungsmitteln ziemlich rasch eintritt, fast völlig vermieden; die Flüssigkeit bleibt hell gelblichrot. Nach dem Abkühlen wurde noch etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden in Eis stehen gelassen und dann abgesaugt.

Man erhält so 60.1 g vom Schmp. 121°. Es ist nahezu reines Hämopyrrol-pikrat. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge siedendem Alkohol schmolz das Salz scharf bei 124°.

0.1388 g Sbst.: 20.6 ccm N (16°, 706 mm).

$C_{14}H_{16}O_7N_4$ (352.17). Ber. N 15.91. Gef. N 16.10.

B. Die bei der zweiten Fällung erhaltenen 49.4 g repräsentieren im wesentlichen das Kryptopyrrol-pikrat. Es wird daraus durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol im Verhältnis 1:46 in der oben beschriebenen Weise erhalten. (Ebensogut kann Benzol 1:40 angewandt werden.)

Die 49.4 g Salz wurden in 2270 ccm siedendem Alkohol gelöst. Nach dem Abkühlen schieden sich daraus nach dem Animpfen mit reinem Kryptopyrrol-pikrat 19.75 g Pikrat in schönen Nadeln ab, die nach dem Trocknen bei 136° schmolzen. Eine Probe wurde nochmals aus der 20-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigte jetzt den scharfen Schmp. 138—139°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Kryptopyrrol-pikrat zeigte keinerlei Depression.

0.2086 g Sbst.: 31.0 ccm N (16°, 703 mm).

$C_{14}H_{16}O_7N_4$ (352.17). Ber. N 15.91. Gef. N 16.05.

Die alkoholische Mutterlauge wurde im Vakuum bei ca. 40° auf die Hälfte eingeeengt. So wurden nochmals 15.6 g Pikrat erhalten, das bei 124° schmolz und nach einmaligem Umkrystallisieren diesen Schmelzpunkt behielt.

C. Die durch das Abdunsten der Ätherlösung erhaltene dritte Fraktion enthält neben reichlichen Mengen von Pikrinsäure in erster Linie Phyllopyrrol-pikrat. Zur Entfernung der Pikrinsäure wurde zunächst aus der 5-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Beim Stehen in Eis wurden erhalten ca. 35 g eines Pikrates, das bei 90°

schmolz. Nachdem eine Probe gezeigt hatte, daß es auch durch öfteres Umkrystallisieren nicht gelingt, den Schmelzpunkt über 96—97° emporzutreiben, wurde versucht, ob es möglich sei, auch ohne Anwendung von Diazobenzolsulfosäure reines Phyllopyrrol zu isolieren. Dies gelang auch in der Tat, und zwar durch Regenerierung der Pyrrole aus den genannten Pikraten und fraktionierte Destillation. Hierbei ging die Hauptmenge bei 15 mm Druck bei 95—96° über und erstarrte in der Vorlage völlig. Nach Abpressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier unter hohem Druck blieben 3.2 g Phyllopyrrol, das indessen immer noch die Ehrlichsche Aldehydreaktion zeigte. Hierbei ist zu bemerken, daß man nach dem Zusatz der salzsauren Lösung von Dimethylamino-benzaldehyd immer noch Alkohol hinzufügen muß. Nur wenn die Reaktion auch nach Zufügen von Alkohol negativ bleibt, ist sie beweisend für die Abwesenheit trisubstituierter Pyrrole. Das Pikrat, das aus einer Probe des Phyllopyrrols gewonnen wurde, schmolz bei 106°.

D. Die durch das Aufarbeiten der dritten Fraktion mit Petroläther erhaltenen 1.7 g nicht pikrat-bildendes Pyrrol wurden mit einer Lösung von 3.4 g Kalium in 20 ccm absolutem Alkohol 4 Stdn. auf 210° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich schwacher Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Wasserdampf behandelt und das Destillat ausgeäthert. Der nach dem Verjagen des Äthers bleibende Rückstand (2.0 g) wurde mit 40 ccm ätzerischer Pikrinsäure versetzt. Beim Stehen in Eis schied sich eine reichliche Menge Pikrat ab, das nach 1/2 Stde. abgesaugt und mit wenig Äther ausgewaschen wurde. Ausbeute 1.3 g vom Schmp. 102—103°.

Aus der Mutterlauge wurden durch Abdunsten des Lösungsmittels nochmals 1.4 g erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus 7 ccm Alkohol 0.8 g Krystalle gaben vom Schmp. 98—100°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem obigen vom Schmp. 102—103° gab keine Depression.

Zur Analyse wurden die 1.4 g nochmals aus der 8-fachen Menge siedendem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper zeigt so den unveränderten Schmp. 102—103°. Die Aldehydreaktion war negativ.

0.1479 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 0.3274 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — 0.1813 g Sbst.: 24.3 ccm N (16°, 705 mm). — 0.1496 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 720 mm). — 0.2130 g Sbst.: 27.4 ccm N (16°, 722 mm).

C₁₇H₂₂O₇N₄ (394.22).

Ber. C 51.75, H 5.63, N 14.22.

Gef. » 52.15, 51.61, » 6.00, 6.24, » 14.52, 14.55, 14.28.

Zur weiteren Sicherung des Befundes wurde der Mischschmelzpunkt mit 2.3-Diäthyl-4.5-dimethyl-pyrrol-pikrat (Schmp. 106—107°) genommen. Er ergab eine erhebliche Depression (90° unscharf). Das

Pikrat des 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrols kommt nicht in Betracht (Schmp. 90°).

Oxydation des Methyl-äthyl-pyrrols zu Methyl-äthyl-maleinimid.

Aus 120 g Hämin waren 0.9 g nicht pikrat-bildendes Öl erhalten worden. Diese 0.9 g wurden zu Methyl-äthyl-maleinimid oxydiert. Erhalten 0.3 g. Aus Wasser + Alkohol umkrystallisiert Nadeln vom Schmp. 68°; Mischschmelzpunkt mit synthetischem Material ergab keine Depression.

0.1123 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 702 mm).

$C_7H_9O_2N$ (139.09). Ber. N 10.07. Gef. N 10.32.

Zum Schluß wurde die Trennungsmethode ausgeführt an den Basen, die bei der Reduktion von 20 g Hämin erhalten wurden. Sie wurden nach der Wasserdampf-Destillation ausgeäthert und nach dem Abdestillieren des Äthers direkt, also ohne der Vakuumdestillation unterworfen worden zu sein, mit Pikrinsäure behandelt.

Der gesamte Basenrückstand betrug 7.5 g, die Pikrinsäuremenge wurde 7.0 g Hämopyrrolöl entsprechend angewandt.

Fraktion I, erhalten mit 60 ccm 10-prozentiger ätherischer Pikrinsäure, betrug 7.85 g.

Fraktion II, erhalten durch weiteren Zusatz von 52 ccm 10-prozentiger Pikrinsäure-Lösung, betrug 3.1 g. Daraus wurden durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol (1:46) 0.9 g Pikrat vom Schmp. 137—138° erhalten (entspricht etwa 2% vom angewandten Hämin).

0.1824 g Sbst.: 26.2 ccm N (13°, 720 mm).

Ber. N 15.91. Gef. N 15.90.

Fraktion III wurde erhalten durch Zusatz von 60 ccm Pikrinsäure, Abdunsten des Äthers und Verreiben mit viel Petroläther; 8.9 g, aus der achtfachen Menge Alkohol 1.2 g.

Aus dem Petroläther wurden bei der Vakuumdestillation 0.15 g Öl erhalten.

Synthese des 2.3.5-Triäthyl-4-methyl-pyrrols.

2.5-Diäthyl-4-methyl-3-propionyl-pyrrol.

43 g Dipropionyl-methan in 660 ccm Eisessig wurden mit 40.5 g Isos-nitroso-methyl-propyl-keton versetzt und unter schwacher Kühlung 215 g Zinkstaub innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden eingerührt. Dann wurde das Wasserbad allmählich angeheizt und unter ständigem kräftigem Rühren $1\frac{1}{4}$ Stunden im siedenden Wasserbad gelassen. Von dem Zinkstaub wird abgesaugt, mit $\frac{1}{2}$ l siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat in ca. 2 l Wasser gegossen.

Das Pyrrol scheidet sich ölig aus, wird aber rasch fest. Nach einstündigem Stehen wird abgesaugt. Ausbeute 85 g.

Zur Analyse wurde aus 50-proz. Alkohol 2-mal umkrystallisiert. Das Pyrrol zeigt den Schmp. 100—101°, farblose Prismen, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Die Reaktion mit Dimethylamino-benzaldehyd ist in der Kälte bereits schwach positiv, beim Kochen wird sie intensiv.

0.2020 g Sbst.: 0.5924 g CO₂, 0.1851 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 716 mm). — 0.1848 Sbst.: 12.5 ccm N (15°, 723 mm).

C₁₂H₁₉ON (193.16). Ber. C 74.55, H 9.91, N 7.25.
Gef. » 74.18, » 10.25, » 7.61, 7.54.

Abspaltung der Propionylgruppe: 2.5-Diäthyl-3-methylpyrrol.

20 g Roh-Propionyl-pyrrol wurden mit einem Gemisch von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (12 %) und 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure 1½ Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt und dann sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wird ausgeäthert, der Äther getrocknet, im Vakuum verdunstet und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Es geht fast absolut einheitlich bei 94—95° bei 15 mm Druck über.

Ausbeute 7.3 g.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Azofarbstoff hergestellt.

0.5 g Pyrrol werden in ca. 50 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 0.7 g Diazobenzolsulfosäure in 70 ccm Wasser und 2 ccm verdünnter Salzsäure kurze Zeit geschüttelt, der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert und nach dem Lösen in 50 ccm 1/10-n. Natronlauge nach Zusatz von 20 ccm Alkohol mit verdünnter Salzsäure bis zur Trübung versetzt. Der Farbstoff krystallisiert in schönen, hell braunroten Nadeln. Durch den Farbumschlag der alkalischen zur sauren Lösung erweist er sich als β-Azo-farbstoff¹⁾.

0.1901 g Sbst.: 0.1370 g BaSO₄. — 0.1402 g Sbst.: 16.3 ccm N (16°, 725 mm).

C₁₅H₂₀O₃N₃S (322.26). Ber. S 9.95, N 13.04.
Gef. » 9.90, » 12.94.

Bemerkenswerterweise gibt das α, α'-Diäthyl-β-methyl-pyrrol ein schön krystallisierendes Pikrat, das in Alkohol äußerst leicht löslich ist. Schmp. 90—91°.

0.1021 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 714 mm).

C₁₅H₁₈O₇N₄ (366.18). Ber. N 15.30. Gef. N 15.70.

2.3.5-Triäthyl-4-methyl-pyrrol.

6.6 g 2.5-Diäthyl-4-methyl-pyrrol werden mit 240 ccm absolutem Äthylalkohol und 30 g Kalium im Autoklaven 3 Stdn. auf 210° erhitzt. Der Druck stieg dabei auf 49 Atmosphären.

¹⁾ B. 45, 1919 [1912].

Der Autoklaven-Inhalt wird mit Wasserdampf abgetrieben und das Destillat ausgeäthert. Die Ätherlösung zeigt noch starke Aldehydreaktion. Da ein Versuch mit Diazobenzolsulfosäure auszukuppeln, nicht zum Ziele führte — das Pyrrol verschwand völlig, unter Abscheidung eines blauen Farbstoffes —, wurde der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum vertrieben und das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Nach einem reichlichen Vorlauf, der hauptsächlich aus einem äußerst unangenehm riechenden Öl besteht (Zersetzungsprodukte des Äthylats), geht das Pyrrol bei 104—110° (15 mm Druck) über. Ausbeute 2.1 g.

Die 2.1 g Öl werden mit 32 ccm ätherischer, 10-proz. Pikrinsäure versetzt. Beim Stehen in Eis scheiden sich 2 g derbe Krystalle ab, die bei 98—100° schmelzen, nachdem bei 95° schwache Sinterung eingetreten war. Aldehydreaktion noch positiv.

Aus der Mutterlauge wurden durch Abdunsten und Anreiben mit Alkohol nochmals 1.2 g erhalten.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt das Pikrat den Schmp. 103° nach schwachem Sintern ab 100°. Die Aldehydreaktion ist jetzt negativ.

Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen analytischen Pikrat ergab keinerlei Depression.

0.1661 g Sbst. im Vakuum über P_2O_5 , getr.: 0.3144 g CO_2 , 0.0916 g H_2O . — 0.1380 g Sbst.: 0.2622 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.1597 g Sbst.: 20.4 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{17}H_{29}O_7N_4$ (394.22). Ber. C 51.75, H 5.63, N 14.22.
Gef. » 51.62, 51.82, » 6.17, 6.24, » 14.26.

264. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.

VII. Beständigkeitsgrenzen komplexer Anionen.

(Eingegangen am 15. Mai 1914.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen¹⁾, in denen der Einfluß des Anions auf die Beständigkeit komplexer Kationen geprüft worden war, sollte festgestellt werden, wie sich die Beständigkeit eines komplexen Anions verschiebt, wenn das zugehörige Kation wechselt. Um wieder, wie früher, den Dampfdruck als Maß für die Beständigkeit benutzen zu können, mußten komplexe Anionen gesucht werden, die bei reversibler Spaltung ein Gas liefern. Als geeignet hierfür

¹⁾ Sechste Mitteilung: B. 46, 3742 [1913].