

0.2128 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.2080 g Sbst.: 0.0699 g SnO₂.

(C₆H₁₁)₂SnBr₂ (445.02). Ber. C 32.30, H 4.98, Sn 26.74.
Gef. » 31.99, » 5.28, » 26.49.

Dicyclohexyl-zinndijodid.

Jod im Überschuß in Benzol mit Zinn-tetracyclohexan auf 110° erhitzt, bildete das Dijodid. Dieses gibt sehr leicht Jod ab und konnte noch nicht völlig rein erhalten werden. Es krystallisierte aus Benzol in roten zu Warzen vereinigten Nadeln, die bei 145° zu einer roten Flüssigkeit schmolzen und sich in Alkohol farblos, in Petroläther mit roter Farbe lösten. Die Analyse ergab zu niedrige Werte für Jod und entsprechend zu hohe für Zinn, Kohlenstoff und Wasserstoff, da es nicht möglich war, die Substanz ohne Jodverlust zu trocknen. Doch weisen die gefundenen Werte C 28.1 (ber. 6.7), H 5.0 (4.11), I 44.2 (47.1), Sn 23.4 (ber. 22.1) auf die Formel (C₆H₁₁)₂SnI₂.

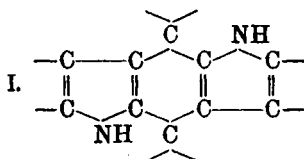
467. Hans Fischer: Bemerkung zu der Abhandlung von O. Piloty, W. Krannich und H. Will, Zur Konstitution des Blutfarbstoffs:

Dipyrryl-methen-Derivate mit Farbstoff-Struktur. III¹⁾.

[Aus dem physiol. Institut der Universität München.]

(Eingegangen am 16. November 1914.)

Synthetische Versuche über die Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffs sind sowohl von Piloty und seinen Mitarbeitern wie mir und meinen Mitarbeitern veröffentlicht worden. Bis Beginn 1914 vertrat Piloty²⁾ folgenden Standpunkt: »Bei den Betrachtungen über die Konstitution des Blutfarbstoffs und seiner Verwandten kam der eine von uns zu dem Resultat, daß in diesen Farbstoffen ein dem Anthracen analoges aus Pyrrolderivaten aufgebautes Gerüst anzunehmen sei und zwar von folgender Form (I.«:



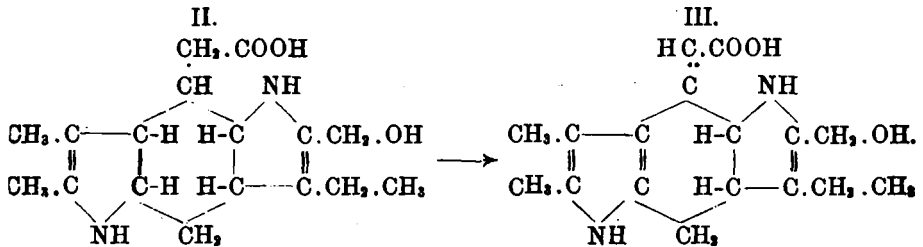
¹⁾ B. 47, 2531 [1914].

²⁾ O. Piloty und K. Wilke, B. 46, 1597 [1913].

»So konnte die Farbstoffnatur dieser physiologischen Farbstoffe auf den Typus der gefärbten Anthrachinon-Abkömmlinge zurückgeführt werden. Daher erschien es uns wünschenswert, aus Pyrrolderivaten selbst ein solches Gebilde aufzubauen«

Diese Versuche entsprachen der Auffassung Pilotys von der Konstitution der von Fischer und Röse zuerst beschriebenen Bilirubinsäure, die von Piloty und Thannhauser etwas später, aber nach derselben Methode¹⁾ (mit Eisessig-Jodwasserstoff) gewonnen war.

Für die Bilirubinsäure stellten die zuletzt genannten Autoren die Formel II. auf²⁾ und stützten sie durch Überführung in eine gelbe kristallisierte Säure, der dann die Konstitution III. zukommen sollte.



Dies waren die Ansichten Pilotys und seiner Mitarbeiter über die Konstitution von Blut- und Gallenfarbstoff bis zu Beginn des Jahres 1914.

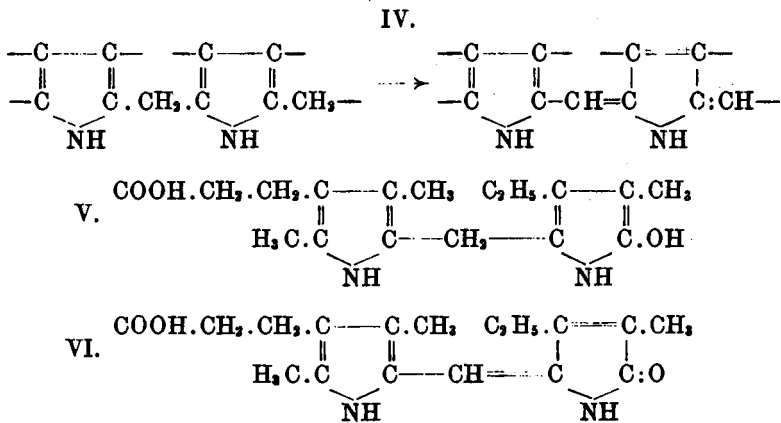
1912 begann ich mit Bartholomäus Blut- und Gallenfarbstoff in synthetischer Richtung zu bearbeiten. In systematischer Weise untersuchten wir die Bindungsmöglichkeiten der Pyrrole auf ihr chemisches Verhalten im Vergleich mit Blut- und Gallenfarbstoff und gelangten zu dem Resultat, daß im Blut- und Gallenfarbstoff trisubstituierte Pyrrole in α -Stellung durch Kohlenstoffatome mit einander verbunden seien³⁾. Die farblosen Derivate, wie z. B.

¹⁾ Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß die Eisessig-Jodwasserstoff-Reduktion zuerst von Nencki und Zaleski für die Pyrrolfarbstoffe angewandt wurde. Piloty hat sie dann durch seine Reduktionsmethode mit Zinn und Salzsäure ersetzt. Er wurde erst durch die gleichzeitigen Mitteilungen von Willstätter und Asahina und Fischer und Bartholomäus über die Überlegenheit dieser Methode gegenüber der Pilotyschen veranlaßt, auch seinerseits nunmehr mit Eisessig-Jodwasserstoff zu arbeiten. Die natürliche Folge dieses Verfahrens waren fortwährende Kollisionen.

²⁾ B. 45, 2393 [1912].

³⁾ Küster (Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 21, 513) hat schon früher auf Grund der Resultate des Hämin-Abbaues die gleiche Ansicht vertreten, ihre experimentellen Grundlagen erhielt sie aber erst durch unsere Versuche.

Porphyrinogen und Bilirubinsäure, wurden durch Methanderivate dargestellt; die zugehörigen Farbstoffe Mesoporphyrin und Xanthobilirubinsäure durch Methenderivate. Der Übergang des farblosen Porphyrinogens in das Mesoporphyrin wurde im Sinne des Schemas IV erklärt, für die Bilirubinsäure die Formel V aufgestellt und ihr Übergang in die Xanthobilirubinsäure durch die Formel VI gekennzeichnet.



Letztere Formel wurde aufgestellt¹⁾ am 9. März 1913 und in einer Abhandlung vom 31. Dezember 1913 (H. 98 S. 256) experimentell bewiesen.

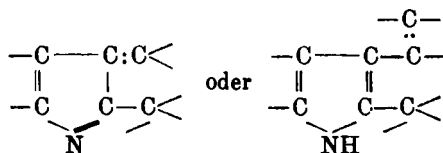
Dies sind in kurzen Zügen die beiden Auffassungen, die nun neuerdings sich decken und zwar dadurch, daß Piloty seinen damaligen Standpunkt verlassen und einfach den meinigen sich angeeignet hat. Und wenn Piloty²⁾ in seiner jüngsten Abhandlung³⁾ mit

¹⁾ H. 84, 267.

²⁾ O. Piloty, W. Krannich und H. Will, B. 47, 2534 [1914].

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Die in A. 406, S. 342 erschienene Abhandlung Pilotys kam leider erst während der Drucklegung dieser Arbeit in meine Hände. Hier sieht Piloty (S. 354 und 355) alle Formulierungen des Blutfarbstoffs und seiner gefärbten Derivate, soweit sie konjugierte Doppelbindungen enthalten, als von »seinen Gedanken« abhängig an. Ganz abgesehen davon, daß es schwierig sein dürfte, für einen Farbstoff eine Formel ohne konjugierte Doppelbindung aufzustellen, hat auch Piloty nicht zuerst die »konjugierte Doppelbindung« zur Erklärung der Farbstoffnatur des Hämins herangezogen, sondern W. Küster. (Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 21, 513.)

historischem Rückblick schreibt, daß er, von »der Erwägung ausgehend, daß im Blut- und Gallenfarbstoff Konfigurationen folgender Art



anzunehmen seien, versucht habe, durch Chloroform und Kalilauge Farbstoffe dieser Art darzustellen«, so ist dies nicht richtig. Piloty hat Chloroform und Kalilauge auf trisubstituierte Pyrrole mit freier α -Stellung einwirken lassen und die Absicht war die, hierdurch die Pyrrole in α -Stellung durch C-Atome zu verknüpfen. Damit ist Piloty in mein Arbeitsgebiet¹⁾ eingedrungen, und es wäre jedenfalls recht und billig gewesen, dies einfach zuzugeben.

Statt dessen hat er einfach unsere Arbeiten ignoriert und sich meine »Gedankengänge zu eigen gemacht«, um nach der publizistischen Art Pilotys zu sprechen. Diese publizistische Art Pilotys möchte ich an zwei Beispielen der letzten Abhandlung weiter beleuchten. S. 2532 steht der Satz: »Die Fischerschen Arbeiten, sowie die vielen Untersuchungen anderer Forscher auf diesem Gebiete haben ergeben, daß Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd oder Aceton keine Farbstoffe mit Pyrrolen liefern . . .« Es ist nun Piloty genau bekannt, daß ich nicht vom rein chemischen Standpunkt aus wie meine Vorgänger die Aldehyd-Kondensationen der Pyrrole studiert habe, sondern lediglich und als erster wegen der Beziehungen zum Blutfarbstoff²⁾. Weiterhin habe ich gezeigt, daß man bei der Oxydation der Feistschen Aldehyd-Kondensationsprodukte Färbungen erhält, und bei der Oxydation der Leukoverbindung aus Dimethylamino-benzaldehyd und 2.5-Dimethyl-

¹⁾ Mancher Fachgenosse denkt vielleicht, Empfindlichkeit meinerseits sei nicht angebracht, weil ja Piloty sechs Jahre vor mir den Blutfarbstoff bearbeitet hat und ich dann das gleiche Arbeitsgebiet betreten habe. Demgegenüber möchte ich betonen, daß ich vier Monate, bevor ich das Arbeitsgebiet in Angriff nahm, Hrn. Piloty aufsuchte und ihn fragte, ob er mit meiner Bearbeitung des Gebietes einverstanden sei. In liebenswürdiger Weise erklärte sich Hr. Piloty damit einverstanden, ja, er gestattete mir sogar die Anwendung seiner Methoden, die ich allerdings sehr schnell verließ.

²⁾ Hierzu bitte ich die Ausführungen Pilotys, B. 47, 1125 [1914], besonders auch die Anmerkung vergleichen zu wollen!

pyrrol-3-carbonsäureester habe ich einen wohl charakterisierten Farbstoff beschrieben¹⁾.

Weiterhin gibt König in seiner von Piloty zitierten Arbeit über die Reaktionsfähigkeit des in β -Stellung nicht substituierten Pyrrolringes an, daß man durch Einwirkung von Orthoameisenester mit α -Phenyl- α' -methyl-pyrrol gut krystallisierende Salze von Farbbasen erhält. Man vergl. auch hierzu meine Ausführungen mit W. Zimmermann, H. 89, S. 168 und 169 (7. 12. 1913), und die dort angeführten Farbstoffe.

Weiter unten S. 2533 schreibt Piloty: »Eine solch überstürzte Publikation ist die Mitteilung von H. Fischer und K. Eismayer selbst. Wir lesen in derselben folgenden Satz: »Mit Phonopyrrol-carbonsäure erhielten wir keine günstigen Resultate; wir fanden gerade im Gegenteil, daß die Phonopyrrol-carbonsäure in sehr charakteristischer und befriedigender Weise mit Glyoxal reagiert usw.«

Mir überstürzte Publikationen vorzuwerfen, hat Hr. Piloty wohl am wenigsten Grund; häufig habe ich ihm kardinale Fehler²⁾ nachweisen müssen, ohne daß er jemals eine Erwiderung hätte bringen können. Was »unsre ungünstigen Resultate« mit der Phonopyrrol-carbonsäure anlangt, so hat Piloty vorsichtigerweise den weiteren Satz weggelassen, der lautet: Dagegen verlief die Reaktion glatt mit Hämopyrrol und ganz besonders glatt mit Phonopyrrol-carbonsäureester. Welcher Chemiker wird sich, wenn er mit dem Ester (bei unserer Methode der Phonopyrrol-carbonsäure-Gewinnung erhalten wir noch obendrein den Ester zuerst und müßten aus diesem erst die Säure gewinnen) ausgezeichnete Resultate erhält, mit den Reaktionsbedingungen der Säure aufhalten? In der Tat hat auch Piloty nicht unter den von uns angewandten Bedingungen (Siedehitze) befriedigende Resultate erhalten, sondern bei 40°.

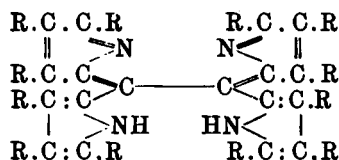
Was die Einwirkung von Glyoxal auf Pyrrole anlangt, so war dies eine direkte Fortsetzung meiner früheren Arbeiten, veranlaßt durch die Willstättersche Publikation, wie ich schon hervorgehoben³⁾ habe. Ich habe mich schon in der II. medizinischen Klinik (Oktober 1913) mit der Einwirkung von Acetylentetrbromid und Glyoxal auf Pyrrole beschäftigt, und es war kein Grund vorhanden, diese Ar-

¹⁾ H. Fischer und Meyer-Betz, H. 75, S. 257.

²⁾ z. B. B. 46, 2309 [1913]; B. 47, 794 [1914]; B. 45, 1923 [1912]; H. 88, 11 usw.

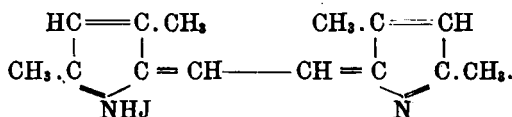
³⁾ H. Fischer und K. Eismayer, B. 47, 2019 [1914].

beiten durch die Bemerkung Pilotys¹⁾, daß durch Einwirkung von Glyoxal auf Pyrrole Farbstoffe von folgendem Typus:



entstehen, abzubrechen, um so mehr als wir derartige Farbstoffe gar nicht erhalten haben: es erscheint mir durchaus nicht unwahrscheinlich, daß Piloty erst durch unsre Arbeit darauf aufmerksam wurde, daß seine ursprüngliche Ansicht irrtümlich sei und hier Dipyrrolymethene vorliegen. In dieser Beleuchtung wäre dann auch seine »Tonart« zu verstehen.

In der Zwischenzeit haben wir nun unsre Arbeiten über die Einwirkung von Glyoxal auf Pyrrole fortgesetzt und mit 2.4-Dimethylpyrrol ebenfalls ein Dipyrrolymethen-Derivat erhalten. Der schön kristallisierte Körper wurde noch in Form verschiedener Salze durchanalysiert, weil mit Rücksicht auf die Friedländersche Publikation²⁾ die Möglichkeit vorhanden war, daß ein Körper der folgenden Konstitution entstand:



Die Analysen ergaben einwandfrei, daß auch hier Spaltung des Glyoxals eingetreten ist und sich ein Dipyrrolymethen-Derivat gebildet hat. Hervorzuheben ist eine äußerst unangenehme Eigenschaft des Körpers, nämlich der außerordentliche Niesreiz, den diese Substanz auslöst. Dieser ist so stark, daß mit dem Körper so vorsichtig operiert werden muß, wie mit Phosphorpentachlorid.

Wir haben dieses Dipyrrolymethen auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure geprüft, weil ja die Bilirubinsäure, wie wir³⁾ gefunden haben, durch dieses Reagens unter Bildung des Oxims der Phosphorpyrrol-carbonsäure zerlegt wird. In ganz analoger Weise erhält man aus Bis-(dimethylpyrrolyl)-methen durch salpetrige Säure das Oxim des Citraconimids.

¹⁾ O. Piloty, J. Stock und E. Dormann, B. 47, 1124 [1914].

²⁾ P. Friedländer und F. Risse, B. 47, 1920 [1914].

³⁾ Fischer und Röse, H. 82, 391.

Wir fanden dann noch eine weitere wichtige Eigenschaft dieses Dipyrryl-methens wie der analogen Hämopyrrol-Verbindung. Beide Körper sind mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig; die Kenntnis dieser Eigenschaft scheint uns wichtig für die eventuelle Isolierung derartiger Körper aus dem Blutfarbstoff.

Während das Glyoxal in dem hier beschriebenen Fall unter Bildung eines Dipyrryl-methens reagiert, haben Fischer und Eismayer aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und Glyoxal einen Körper erhalten, den sie für das salzsaure Salz eines Tetrapyrrol-äthans ansahen. Wir haben die Untersuchung nun weiter fortgesetzt und festgestellt, daß das Chlor außerordentlich fest gebunden ist. Es gelingt nicht, das Chlor mit Natronlauge, Kochen mit alkoholischem Ammoniak oder Pyridin herauszuholen, was, wenn ein einfaches Salz vorliegen würde, der Fall sein sollte. Dieses Verhalten spricht unbedingt dafür, daß das Chlor in dem Kondensationsprodukt am Kohlenstoff gebunden ist und es ist möglich, daß hier ein Tetra (2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol)-chlor-äthan vorliegt.

Ähnlich dem Bilirubin ist der Körper resistent gegen Eisessig-Jodwasserstoff und man erhält aus ihm durch dieses Reagens unter teilweisem Zerfall eine neue schön krystallisierende Substanz, die nach der Molekulargewichts-Bestimmung nur zwei Pyrrolkerne enthält, also ganz analog der Bilirubinsäure. Leider ist uns jedoch trotz vieler Bemühungen die Konstitutionsaufklärung dieses neuen Körpers nicht geglückt, so daß wir nicht mit Bestimmtheit behaupten können, daß seine Muttersubstanz tatsächlich aus vier Pyrrolkernen besteht.

Experimentelles.

Einwirkung von Glyoxal auf 2.4-Dimethyl-pyrrol.

(Bearbeitet von Fräulein Dr. Johanna Bäumer.)

Bis-(2.4-dimethyl-pyrrol)-methen.

0.25 g Glyoxal wurden in 12 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst und dieser Lösung 1 g 2.4-Dimethyl-pyrrol zugefügt. Nach 3 Minuten langem Kochen wurde abgekühlt und durch Zugabe von 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure das salzsaure Salz des Dipyrryl-methens in büschelförmig vereinigten Nadeln von intensiv roter Farbe abgeschieden. Ausbeute 0.4—0.5 g. Aus Chloroform-Petroläther läßt sich das Salz umkrystallisieren, jedoch beobachtet man zwei verschiedene Krystallformen, und auch die Analysen ergaben keine übereinstimmenden Werte. Bessere Eigenschaften hatte das jodwasserstoffsäure Salz, das man durch Zugabe von jodfreier Jodwasserstoffsäure erhält. Das Salz krystallisiert ebenfalls in roten Nadeln. Aus Alkohol ist

es umkrystallisierbar; zur Analyse wurde es in Chloroform warm gelöst und mit Petroläther gefällt. Schmp. 283°.

I. 0.1946 g Sbst.: 0.3366 g CO₂, 0.1031 g H₂O. — II. 0.1572 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — III. 0.1731 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 720 mm). — IV. 0.1190 g Sbst.: 0.0848 g AgI. — V. 0.1138 g Sbst.: 0.0822 g AgI.

C₁₃H₁₇N₂I (328.08). Ber. C 47.55, H 5.22, N 8.54, I 38.69.

C₁₄H₁₇N₂I (340.08). » » 49.40, » 5.04, » 8.24, » 37.32.

Gef. » 47.17, » 5.92, » 8.51, » 38.52.

» » 47.36, » 5.60, » — » 38.86.

Die freie Base erhält man aus den Salzen durch Zerlegen mit Natronlauge und Äther. Der Ätherrückstand wurde aus Aceton umkrystallisiert und man erhält so die Base in derben, glänzenden, hellgelben Tafeln. Beim Trocknen über Phosphorpentoxyd konnte bei gewöhnlicher Temperatur keine Gewichtskonstanz erzielt werden, deshalb wurde der Körper durch Dampfdestillation gereinigt, wodurch man ihn rein erhält. Schmp. 118—119°.

0.1360 g Sbst.: 0.3863 g CO₂, 0.1005 g H₂O. — 0.1561 g Sbst.: 20.4 ccm N (19°, 713 mm).

C₁₃H₁₆N₂ (200.15). Ber. C 77.94, H 8.05, N 14.00.

Gef. » 77.47, » 8.62, » 14.13.

Die freie Base sowohl wie die Salze, ganz besonders aber das jodwasserstoffsäure Salz reizen in geringer Menge und in ziemlich weiter Entfernung sehr heftig zum Niesen.

Das Bis-(2.4 dimethyl-pyrrol)-methen gibt ein schön krystallisierendes Pikrat, das man aus Chloroform-Petroläther in braunen blau schillernden Tafeln erhält. Zersetzungsprodukt 215°.

0.1496 g Sbst.: 23.4 ccm N (22°, 711 mm).

C₁₉H₁₉O₇N₃ (429.20). Ber. N 16.32. Gef. N 16.62.

Aufspaltung durch Kaliummethylat. In oft beschriebener Weise wurden 2 g salzsaures Salz 4 Stdn. lang mit 30 ccm Kaliummethylat-Lösung im geschlossenen Rohr erhitzt. In üblicher Weise wurde das schön krystallisierende Tetramethyl-pyrrol, das bei 105—106° schmolz, isoliert. Überführung ins Pikrat. Schmp. 128°. Das Tetramethyl-pyrrol wurde nach 20-stündigem Stehen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid analysiert.

0.2036 g Sbst.: 21.4 ccm N (19°, 717 mm).

C₉H₁₃N (123.11). Ber. N 11.38. Gef. N 11.40.

Reduktion. Da das jodwasserstoffsäure Salz auch in Eisessig-Jodwasserstoff (2 : 1) noch sehr schwer löslich ist, wurde längere Zeit mit diesem Reagens über freier Flamme gekocht. Darnach erhitze man noch 1/2 Stunde im siedenden Wasserbad. Vollkommene Aufspaltung war nach dieser Zeit noch nicht eingetreten, denn das jod-

wasserstoffsäure Salz krystallisierte zum Teil wieder aus. Dies wurde abgesaugt und das Filtrat in üblicher Weise auf Dimethyl-pyrrolpikrat verarbeitet. Schmp. 93—94°.

0.1500 g Sbst.: 23.8 ccm N (20°, 716.5 mm).

$C_{12}H_{12}N_4O_7$ (324.14). Ber. N 17.29. Gef. N 17.17.

Also lag 2.4-Dimethyl-pyrrolpikrat vor.

Behandlung mit Natriumnitrit. 1 g der freien Base wurde in 15 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit 15 ccm Wasser verdünnt. Allmählich setzte man dann unter Eiskühlung 5 g Natriumnitrit in wenig Wasser zu. Es schied sich ein brauner amorpher Niederschlag aus von dem durch Filtration getrennt wurde. Das Filtrat wurde fünfmal ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus wenig Wasser umkrystallisiert bei 226—228° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit Citraconimid, erhalten aus 2.4-Dimethyl-pyrrol nach Piloty¹⁾, ergab keine Depression.

Kondensation von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Glyoxal und Salzsäure.

(Bearbeitet von Dr. Karl Eismayer.)

Die Kondensation des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols mit Glyoxal und Salzsäure führt bei Einhaltung der Berichte 47, 2027 [1914] angegebenen Bedingungen zu dem dort beschriebenen Körper vom Schmp. 225°. Nur ist es notwendig, 2 Minuten lang zu kochen; kocht man die Kondensationslösung kürzer, so erhält man ein Produkt, das bei 185° sich zersetzt und einen höheren Chlorgehalt besitzt. Im übrigen ist der Körper mit dem früher beschriebenen nahe verwandt, denn bei der Behandlung mit Eisessig-Jodwasserstoff geben beide den gleichen Körper. Die direkte Überführung der beiden Kondensationsprodukte in einander ist nicht gelungen.

Darstellung des Kondensationsproduktes vom Schmp. 185°.

2 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol werden in 30 ccm Alkohol unter Zusatz von 7 ccm einer 10-prozentigen Glyoxallösung in Alkohol und 1 ccm konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt, bis eben die Abscheidung eines Kondensationsproduktes beginnt. Nun wird in Eis gestellt und nach ca. 10—20 Minuten das auskrystallisierte Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.9 g. Dicke prismatische Stäbchen, die am Licht schnell gelbrot werden. Der Körper zersetzt sich bei 185°.

Eine Chlorbestimmung ergab beim Rohprodukt 8.05% Chlor; nach 24-stündigem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid und Natronlauge hatte er

¹⁾ B. 42, 4700 [1909].

14.6% an Gewicht verloren und enthielt nur noch 3.74% Chlor, dabei war eine einwandfreie Gewichtskonstanz auch jetzt noch nicht erreicht.

Die Substanz wird durch Kochen mit Ammoniak oder Pyridin nicht chlorfrei, das entstehende Produkt war unter dem Mikroskop nicht einheitlich. Eine Trennung in die Bestandteile gelang nicht.

Bildung der beiden Kondensationsprodukte vom Schmp. 225° und 185° neben einander.

2 g Acetyl-pyrrol in 30 ccm Alkohol wurden mit 6 ccm ca. 10-prozentiger Glyoxallösung und 1 ccm konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt, und nach ca. 1 Minute die Hälfte abgegossen und in Eis gestellt (A). Die andre Hälfte wurde noch ca. zwei Minuten ohne Rücksicht auf das sich abscheidende Reaktionsprodukt gekocht und nach dem Abkühlen abgesaugt (B).

Die Lösung A lieferte 0.4 g des Produktes vom Schmp. 185°. Wurde die Mutterlauge nochmals einige Zeit gekocht, so schied sich beim Erkalten ca. 0.3 g des Produktes vom Schmp. 225° ab.

Die weiter gekochte Lösung B lieferte nur das Kondensationsprodukt vom Schmp. 225°.

Ein Versuch, durch Kochen mit Alkohol oder mit Alkohol und einem Tropfen Glyoxal das Produkt vom Schmp. 185° in das höher schmelzende zu verwandeln, führte nicht zum Ziel.

Abspaltung von Salzsäure aus dem Kondensations- produkt mit Eisessig-Natriumacetat.

2.8 g des Körpers vom Schmp. 225° (mit dem Produkt vom Schmp. 185° erhält man dasselbe Resultat) wurden mit 40 ccm Eisessig und 5 g Natriumacetat krystallisiert, ca. 2 Minuten zum Sieden erhitzt, mit demselben Volum Wasser versetzt und das abgeschiedene Reaktionsprodukt nach dem Erkalten abgesaugt. Ausbeute 2.0 g. Das Produkt ist chlorfrei, färbt sich an der Luft schnell rötlich-braun und ist in Eisessig löslich. Aus der Eisessiglösung kann es durch Äther gefällt werden und zeigt so den Schmp. 268°, derbe Prismen, auch unter dem Mikroskop einheitlich aussehend.

Der Körper ist nicht identisch mit dem von Colacicchi¹⁾ aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Formaldehyd erhaltenen. Der Mischschmelzpunkt zeigt zwar nur geringe Depression, scharf unterscheiden sich die beiden Körper aber durch ihr Verhalten bei der Reduktion und beim Behandeln mit Eisessig-Salzsäure. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff zerfällt das Formaldehyd-Produkt spielend in Di- und Trimethyl-pyrrol, während der hier beschriebene Körper in das weiter unten beschriebene Reduktionsprodukt vom Schmp. 299° übergeht.

¹⁾ C. 1912, I, 143.

Kocht man den Colacicchischen Körper mit Eisessig-Salzsäure, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes salzsaures Salz ab, das seine Salzsäure gegen Ammoniak schon in der Kälte verliert, und in das Ausgangsprodukt übergeht. Wird dagegen das aus dem Kondensationsprodukt mit Glyoxal erhaltene Produkt mit Eisessig Salzsäure behandelt, so erhält man einen Körper, der bei 185° sich zersetzt und mit dem oben beschriebenen Kondensationsprodukt vom Schmp. 185° identisch ist.

Der neue chlorfreie Körper ist gegen Licht so empfindlich wie Mesobilirubinogen, und außerordentlich hygroskopisch.

0.1593 g Sbst. (über P_2O_5 bei 100° getr.): 0.4093 g CO_2 , 0.1051 g H_2O .
— 0.2040 g Sbst.: 18.05 ccm N (20°, 710 mm).

$C_{31}H_{40}O_4N_4$ Ber. C 71.79, H 7.09, N 9.86.

Gef. » 70.07, » 7.38, » 9.4.

Nach den Analysen könnte man glauben, daß das von Piloty¹⁾ beschriebene Zwischenprodukt vorliege. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn unsere Verbindung geht beim Erhitzen mit heißer konzentrierter Salzsäure nicht in den dort beschriebenen Farbstoff über.

Nach den Analysen kann auch ein Tetra-[2.4 dimethyl-3-acetylpyrryl]-äthylen nicht vorliegen; eine Molekulargewichts-Bestimmung wurde in Eisessig ausgeführt und ergab einen Wert, der zwischen zwei und vier Pyrrolkernen liegt; da jedoch beim Kochen mit Eisessig Zersetzung eingetreten war, so kann man dieser Bestimmung keine Beweiskraft zuerteilen, und wir können nicht sagen, was für ein Körper hier vorliegt.

Reduziert man das Kondensationsprodukt vom Schmp. 225° oder 185° oder auch das aus beiden mit Natriumacetat erhaltene Produkt mit Eisessig-Jodwasserstoff, so erhält man ein schön krystallisierendes bimolekulares Pyrrol, das nach der Analyse isomer mit dem von Colacicchi (l. c.) aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Formaldehyd erhaltenen, von diesem jedoch, wie schon seine Darstellung zeigt, total verschieden ist. Eine Konstitutionsaufklärung des Körpers ist uns nicht gelungen, und wir haben diese nur nach der rein chemischen Seite hin interessierende Untersuchung nicht weiter fortgesetzt.

5 g Kondensationsprodukt vom Schmp. 225° wurden mit einem Gemisch aus 100 ccm Eisessig und 50 ccm Jodwasserstoff 1.96 zwei Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Anfänglich tritt Lösung ein, aber schon nach kurzer Zeit beginnt sich ein in Blättchen krystallisierender Körper abzuscheiden. Das abgeschiedene Jod wurde mit Jodphosphonium entfernt, der Eisessig-Jodwasserstoff im Vakuum ab-

¹⁾ B. 47, 2542 [1914].

destilliert und sodaalkalisch mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnte durch Ausäthern usw. in bekannter Weise eine geringe Menge Dimethyl-pyrrol-pikrat isoliert werden, das nach dem Umkrystallisieren bei 96—97° schmolz.

Der Kolbeninhalt enthielt das eigentliche Reaktionsprodukt. Dieses wurde nach dem Erkalten abgesaugt und das Reaktionsprodukt mit Alkohol extrahiert. So erhält man den Körper in schönen Blättchen, die bei 296—297° schmelzen.

Zur Analyse wurde aus Eisessig-Wasser umkrystallisiert. Man erhält so eine auch unter dem Mikroskop einheitlich aussehende Krystallisation von derben Prismen.

0.1468 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.1092 g H₂O. — 0.1975 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 715 mm).

C₁₇H₂₃N₃O₂ (286.20). Ber. C 71.28, H 7.75, N 9.79.

Gef. • 71.58, • 8.32, • 9.77.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung in Eisessig ergab den Wert 269. Beim Erhitzen mit Kaliummethylat auf 220° erhält man Tetramethyl-pyrrol.

458. M. Busch und Wilhelm Dietz: Autoxydation der Hydrazone.

{Aus dem Pharmaz. Inst. und Laborat. für angew. Chemie der Univ. Erlangen.}
(Eingegangen am 1. Dezember 1914.)

Jedem, der häufiger Hydrazone in Händen gehabt, ist zur Genüge bekannt, daß viele dieser an und für sich recht beständigen Verbindungen in gewissen Lösungen auffallend leicht der Zersetzung anheimfallen. Der durch Färbung der Lösungen in die Augen fallende Vorgang ist für Alkohol von Baly und Tuck¹⁾ und vor kurzem erst von Stobbe und Nowak²⁾ studiert worden, wobei die letztgenannten Forscher nachweisen, daß die an der Luft namentlich unter dem Einfluß des Lichts auftretende Gelb- bis Rotfärbung der alkoholischen Lösungen der Aldehydhydrazone nicht auf einer Isomerisation der Hydrazone zu den farbigen Azoverbindungen R.CH₂.N:N.R beruht, wie Baly und Tuck angenommen hatten, sondern daß es sich um einen Oxydationsprozeß handelt, der zu den längst bekannten Hydro-tetrazonen, R.CH:N.NR.NR.N:CH.R, führt, außerdem aber infolge Zerfalls der Hydrazonmolekel noch der betreffende Aldehyd,

¹⁾ Soc. 89, 988 [1906].

²⁾ B. 46, 2887 [1913].