

**107. Hans Fischer und Max Schubert: Synthetische Versuche mit Blutfarbstoff-Spaltprodukten und Komplexsalz-Bildung bei Dipyrryl-methenen (II).**

[Aus d. Organ.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. Februar 1924.)

In Fortsetzung der früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde zunächst eine weitere Vereinfachung der Kryptopyrrol-Synthese versucht durch direkte Einwirkung eines Gemisches von Hydrazinhydrat und Na-Alkoholat auf 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol, wobei zur Abspaltung der Carbäthoxygruppe auf 180° erhitzt wurde. In der Tat entsteht hiebei das Kryptopyrrol. In bezug auf die Ausbeute ist das Verfahren gleichwertig dem früheren, führt jedoch in kürzerer Zeit zum Ziel.

Das Kryptopyrrol wurde dann weiterhin dem Blausäure-Verfahren zwecks Darstellung des Aldehyds unterworfen und dabei die früher erzielten Resultate bestätigt und erweitert. Es war schon festgestellt worden, daß bei der Aldehyd-Synthese ein Zwischenprodukt, das [Dikryptopyrryl]-methylamin (I) entsteht. Als neu kommt hinzu, daß diesem Amin das Imin des Kryptopyrrol-aldehyds (II) beige-mengt ist. Dieses bildet im Gegensatz zum Amin ein Pikrat und kann so abgetrennt werden. Das Imin gibt bei der Verseifung glatt den Kryptopyrrol-aldehyd, während beim Amin (I) die Aufspaltung zum Aldehyd nicht gelingt. Umsomehr verdient es hervorgehoben zu werden, daß, wenn man das Amin mit Semicarbazid-Chlorhydrat bei Gegenwart von Natriumacetat behandelt, man dann das Semicarbazon des Aldehyds in guter Ausbeute erhält. Daneben ist freies Pyrrol nachweisbar, erkennbar an der intensiven Aldehyd-Reaktion. Bei dieser Spaltungsreaktion tritt zunächst eine tief violette Farbe auf, die dann bald verschwindet. Wir beabsichtigen, diese interessante Farbenreaktion einer näheren Untersuchung auf breiter Basis zu unterwerfen und insbesondere das Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methylamin in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen.

In weiterer Verfolgung der Untersuchungen unterwarfen wir dann auch das Hämopyrrol der Gattermannschen Aldehyd-Synthese und stellten fest, daß diese durchaus analog der des Kryptopyrrol-aldehyds verläuft. Auch hier wurde »Imin« und »Amin« nebeneinander beobachtet und aus dem Imin der schön krystallisierende Hämopyrrol-aldehyd gewonnen. Ebenso ist wieder die Eigentümlichkeit desamins hervorzuheben, mit Semicarbazid-Chlorhydrat zum Semicarbazon zu reagieren, nachdem intermediär eine tief violette Färbung auftritt.

Der Hämopyrrol-aldehyd geht unter der Einwirkung von konz. Salzsäure glatt über in das schon früher beschriebene Chlorhydrat des Hämopyrrol-methens<sup>2)</sup>, mit dem es sich als identisch erwies.

Die Untersuchung wurde dann weiter ausgedehnt auf die sauren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs. Der Hämopyrrol-carbonsäure-methylester gibt ein sehr stabiles Aldimin-Chlorhydrat, das aus Wasser umkrystallisierbar ist und erst beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak abspaltet. Der Aldehyd konnte noch nicht in reinem Zustand isoliert

<sup>1)</sup> B. 56, 1202 [1923].

<sup>2)</sup> H. Fischer und K. Eismayer, B. 47, 2019 [1914].



Zinksalz sowie das Kobaltsalz rein dargestellt. Bei allen Komplexsalzen kommen auf 1 At. Metall 2 Mol. Dipyrrolyl-methen. Die Farbenpracht dieser Verbindungen ist besonders hervorzuheben, sie gehören zu den schönsten Körpern der organischen Chemie. Die Versuche über Komplexsalzbildung sind von Hrn. Fritz Schubert ausgeführt und werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Zur Synthese des Kryptopyrrols.

1 g 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurde mit  $1\frac{1}{2}$  g Hydrazinhydrat (4 Mol.) und 30 ccm Natriumalkoholat-Lösung (2.1 g Natrium) im Druckrohr 12 Stdn. auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mehrmals mit Chloroform extrahiert. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wurde der Rückstand mit wenig Äther aufgenommen und mit 10-proz. ätherischer Pikrinsäure-Lösung im Überschuß versetzt. Der gebildete Niederschlag von gelben Nadeln wog nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol 0.5 g, Schmp.  $136^{\circ}$ . Bei nur 6-stdg. Erhitzen sank die Ausbeute erheblich, außerdem blieb im Kolben ein größerer Rückstand.

#### Imin des Kryptopyrrol-aldehyds.

1 g des früher beschriebenen<sup>4)</sup> gelben Rohproduktes, welches durch Zusatz von verd. Natronlauge zu der wäßrigen Lösung des Einwirkungsproduktes von wasserfreier Blausäure auf Kryptopyrrol entsteht, wurde mit Äther mehrmals ausgezogen, bis dieser nahezu farblos ablief. Der farblose Rückstand erwies sich nach dem Umkrystallisieren durch Misch-Schmp. als identisch mit dem früher beschriebenen Dikryptopyrrolyl-methylamin. Die ätherischen Mutterlaugen wurden stark eingengt und mit überschüssiger ätherischer Pikrinsäure-Lösung versetzt. Der krystallisierte Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp.  $205^{\circ}$ .

5.357 mg Sbst.: 0.904 ccm N ( $20^{\circ}$ , 717 mm). —  $C_{15}H_{17}O_7N_5$ . Ber. N 18.47. Gef. N 18.51.

#### Versuche zur Aufspaltung des Dikryptopyrrolyl-methylamins.

Eine Probe des wie oben gereinigten Produktes wurde mit Wasser, hierauf mit verd. Natronlauge je  $\frac{1}{4}$  Stde. kräftig gekocht. Beide Filtrate lieferten beim Erkalten nicht eine Spur Kryptopyrrol-aldehyd. Der Rückstand bestand aus einer harzigen Masse. Eine zweite Probe wurde analog dem Aldehyd auf Semicarbazou verarbeitet. Dieses bildete sich schon nach kurzem Reiben in der Kälte in fast theoretischer Ausbeute.

#### 2,3-Dimethyl-4-äthyl-5-chloracetyl-pyrrol.

1.4 g durch Zerlegung des Pikrats gewonnenes Hämopyrrol wurden, mit 15 g Chlor-acetonitril gemischt, in 8 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung bei Abschluß feuchter Luft mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach 12-stdg. Stehen wurde der gebildete Niederschlag (farblose Nadeln) abgesaugt und die Mutterlauge zur Trockne im Vakuum abgedampft. Das hierbei zurückbleibende Öl erstarrte beim Verreiben mit Wasser und ging bei Zugabe von mehr Wasser in Lösung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schieden sich aus dieser wäßrigen Lösung 0.5 g grauviolette Nadeln ab. Der nach dem Einleiten von Salzsäure gebildete Niederschlag schied beim Verreiben mit Wasser und Erhitzen im Wasserbade 0.4 g reine, farblose Nadeln ab. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz

<sup>4)</sup> H. Fischer und M. Schubert, B. 56, 1208 [1923].

das Produkt konstant bei 140° Der Misch-Schmp. mit Chloracetyl-kryptopyrrol lag bei 118—120°.

5.235 mg Sbst.: 0.937 ccm N (16°, 720 mm). —  $C_{10}H_{14}ONCl$ . Ber. N 7.02. Gef. N 7.20.

### 2.3-Dimethyl-4-äthyl-5-dimethylaminoacetylpyrrol-Chlorhydrat.

0.3 g reines Chloracetyl-hämopyrrol wurden mit 2 ccm 33-proz. absol. alkohol. Dimethylamin-Lösung  $1\frac{1}{2}$  Stdn. im Einschmelzrohr im siedenden Wasserbade erwärmt. Die gebildete dunkelbraune Lösung wurde auf dem Uhrglas abgedunstet und das zurückbleibende Öl mit Wasser aufgeköcht und rasch filtriert. Die auf Zusatz von verd. Natronlauge gebildete farblose Emulsion schied nach kurzem Stehen gelbliche Flocken ab. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand in verd. Salzsäure gelöst, filtriert und mit verd. Natronlauge das Produkt wieder abgeschieden. Farblose Nadeln vom Schmp. 73°.

4.858 mg Sbst.: 0.588 ccm N (20°, 723 mm). —  $C_{12}H_{20}ON_2$ . Ber. N 13.46. Gef. N 13.42.

### Imin des Hämopyrrol-aldehyds.

1 g des über das Pikrat gereinigten Hämopyrrols wurde mit 0.75 ccm wasserfreier Blausäure gemischt, in 10 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung und Abschluß der Luftfeuchtigkeit mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach 1-tägigem Stehen wurde im Vakuum abgedampft und das rückständige Öl in Wasser gelöst. Die Lösung wurde in Portionen von 20 ccm mit verd. Natronlauge versetzt und der hierbei gebildete Niederschlag von kanariengelben Flocken rasch abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Hierauf wurden die vereinigten Niederschläge im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet: 1.2 g. Zur Gewinnung des Imins wurde in völliger Analogie mit dem Kryptopyrrol mehrmals mit Äther ausgezogen, bis dieser völlig farblos ablief. Die stark eingeeengten ätherischen Mutterlaugen lieferten auf Zusatz von überschüssiger feucht-ätherischer Pikrinsäure ein Pikrat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich von 195° ab zersetzte und bei 200° schmolz.

5.159 mg Sbst.: 0.859 ccm N (19°, 727 mm). —  $C_{15}H_{17}O_7N_6$ . Ber. N 18.47. Gef. N 18.62.

### 2.3-Dimethyl-4-äthyl-5-formylpyrrol (Hämopyrrol-aldehyd).

Das im vorigen Versuch beschriebene gelbe Rohprodukt oder auch der Rückstand der Äther-Auszüge aus demselben wurde in Wasser suspendiert und aufgeköcht bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches. Dann wurde zur Entfernung der gebildeten Harze rasch heiß filtriert. Beim Erkalten schied das Filtrat einen Niederschlag von farblosen Nadeln ab. Aus den rückständigen Harzen wurde durch weiteres Auskochen noch eine weitere Krystallisation gewonnen, zusammen 0.12 g. Umkrystallisiert aus Wasser: Schmp. 85°.

4.766 mg Sbst.: 0.402 ccm N (17°, 723 mm). —  $C_9H_{13}ON$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.45.

### C-Dihämopyrrol-methylamin (Amino-dihämopyrrol-methan).

Der bei der Gewinnung des Hämopyrrol-aldehyd-amins verbleibende, in Äther unlösliche Rückstand wurde, da er sich nicht umkrystallisieren ließ, auf dem Wasserbade zur Gewichtskonstanz getrocknet. Farblose Nadeln vom Schmp. 150°.

5.330 mg Sbst.: 0.753 ccm N (21°, 720 mm). —  $C_{17}H_{27}N_3$ . Ber. N 15.38. Gef. N 15.54.

**Semicarbazon des Hämopyrrol-aldehyds:** Die berechnete Menge des reinen Aldehyds, des Dipyrrolyl-methylamins oder am besten des durch Fällen mit Natronlauge erhaltenen gelben Rohproduktes (Gemisch von Imin und Dipyrrolyl-methylamin) wurde mit der Mischung der konz. alkohol. Lösung von 1 Mol. Kaliumacetat und der konz. wäßrigen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Semicarbazid bis zur Lösung versetzt. Diese nimmt zunächst eine tief violette Farbe an und hellt sich beim Verreiben zu gelb-rot auf. Beim weiteren Verreiben mit dem Glasstab schied sich ein krystallisierter, farbloser Niederschlag ab, der nach dem Trocknen auf dem Wasserbade und Umkrystallisation aus Chloroform bei 195° schmolz. Aus der Chloroform-Mutterlauge konnte durch Zusatz von Ligroin eine zweite Fällung des Körpers erhalten werden. Das Produkt ist sehr schwer löslich in Wasser, Ligroin und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform.

5.971 mg Sbst.: 12.610 mg CO<sub>2</sub>, 4.105 mg H<sub>2</sub>O. — 4.618 mg Sbst.: 1.132 ccm N (20°, 723 m).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 57.70, H 7.69, N 26.90. Gef. C 57.64, H 7.69, N 27.17.

#### Bis-[2,3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolyl]-methen-Chlorhydrat.

0.01 g des durch Zersetzung des Imins gewonnenen Roh-Aldehyds wurden mit wenig konz. Salzsäure übergossen und die gelbe Lösung mehrmals aufgeköcht. Sie färbte sich hierbei rot. Nach 1-tägigem Stehen wurden die gebildeten derben, metallisch glänzenden Krystalle abgesaugt und mit konz. Salzsäure gewaschen. Zur Umkrystallisation wurde in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt. Nach längerem Stehen schieden sich derbe, violettrote Krystalle ab, Schmp. 215°.

4.203 mg Sbst.: 0.381 ccm N (21°, 721 mm). — C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 9.57. Gef. N 9.85.

#### Aldimin-Chlorhydrat des Hämopyrrol-carbonsäure-methylesters.

0.8 g durch Zerlegung des Pikrats gewonnener reiner Phonopyrrol-carbonsäure-ester wurden in 10 ccm absol. Äther gelöst und mit 1 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Das Gemisch wurde hierauf unter Eiskühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Hierbei schied sich unter dem Äther eine dunkle Ölschicht ab, die nach 1-tägigem Stehen vollständig krystallisiert war. Zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure wurde im Exsiccator neben Kalilauge getrocknet, hierauf zur Entfernung noch anhaftenden Öles die Krystallisation mit heißem Alkohol auszuwaschen und der aus farblosen Nadeln bestehende Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisiert, Schmp. 173°.

5.383 mg Sbst. 0.556 ccm N (20°, 723 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 11.45. Gef. N 11.45.

Beim Kochen mit Natronlauge spaltete das Produkt wohl Ammoniak ab, jedoch gelang es nicht, aus dem rückständigen Harz einen krystallisierten Körper zu erhalten.

#### Imin-Chlorhydrat des Kryptopyrrol-carbonsäure-aldehyds.

0.2 g reine Säure (Schmp. 142°) wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und nach Zusatz von 1/2 ccm wasserfreier Blausäure in das Gemisch unter Eiskühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit trocknes Salzsäuregas bis zur vollkommenen Sättigung eingeleitet. Nach 1-tägigem Stehen wurde das Chloroform im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft und das rückständige dicke, braune Öl, welches bereits beginnende Krystallisation zeigte, ohne diese zu berücksichtigen, mit Wasser bis zur klaren Lösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde filtriert und der Rückstand (derbe, farblose Nadeln) aus Alkohol-Äther umgefällt, Schmp. 208°.

3.987 mg Sbst.: 0.441 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2Cl$ . Ber. N 12.21. Gef. N 12.46.

2.4-Dimethyl-5-formyl-3-propionsäure-pyrrol  
(Kryptopyrrol-carbonsäure-aldehyd).

Das beim vorigen Versuch gewonnene Produkt wurde in Wasser gelöst, mit verd. Natronlauge versetzt und aufgekocht bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches. Die klare Lösung wurde vorsichtig mit verd. Salzsäure angesäuert bis zur Schwärzung von Kongopapier, wobei sich ein dunkles Öl abschied und Farbenschlag nach Rot eintrat. Hierauf wurde das Ganze mehrmals mit Äther extrahiert und die ätherischen Auszüge auf dem Uhrglas eingedunstet. Der Rückstand bestand aus dicken, gelbbraunen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 151° schmolzen. Die Aldehyd-Reaktion mit Ehrlich'schem Reagens war in der Kälte negativ, beim Erhitzen stark positiv.

Am vorteilhaftesten erhält man dieses Produkt, wenn man die wäßrige Lösung des Einwirkungsproduktes von Blausäure auf die Kryptopyrrol-carbonsäure direkt mit Natrolauge versetzt und in vorher beschriebener Weise weiter behandelt. Hierbei werden aus 0.2 g Kryptopyrrol-carbonsäure 0.2 g des krystallisierten Rohproduktes erhalten.

4.940 mg Sbst.: 11.180 mg  $CO_2$ , 3.059 mg  $H_2O$ . — 4.918 mg Sbst.: 0.326 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$ . Ber. C 71.54, H 6.66, N 7.18. Gef. C 71.74, H 6.93, N 7.46.

Semicarbazon des Kryptopyrrol-carbonsäure-aldehyds.

Die berechnete Menge des reinen Aldehyds wurde in wenig Alkohol gelöst und mit dem Gemisch der Lösungen von molekularen Mengen salzsauren Semicarbazids in Wasser und Kaliumacetats in Alkohol versetzt. Die klare Lösung schied nach kurzem Stehen in der Kälte einen Niederschlag von knolligen Krystallen ab. Umkrystallisiert aus Alkohol, büschelförmige Nadeln vom Schmp. 223°.

3.134 mg Sbst.: 0.622 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{11}H_{16}O_3N_4$ . Ber. N 22.22. Gef. N 22.00.

Bis-[2.4-dimethyl-3-propionsäure-pyrrol]-methen-  
Chlorhydrat.

Eine Probe des Kryptopyrrol-carbonsäure-aldehyds wurde mit wenig verd. Salzsäure öfters zum Sieden erhitzt, wobei sich eine rote Lösung bildete, und mehrmals aufgekocht. Nach kurzem Stehen in der Kälte schieden sich daraus prächtig-rote Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 235° schmolzen.

4.407 mg Sbst.: 0.294 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{19}H_{25}O_4N_2Cl$ . Ber. N 7.36. Gef. N 7.51.

[2.4-Dimethyl-3-propionsäure-pyrrol]-[2.4-dimethyl-  
3-äthyl-pyrrol]-methen-Chlorhydrat.

Äquimolare Mengen von Kryptopyrrol-carbonsäure-aldehyd und Kryptopyrrol, das durch Zerlegen reinen Pikrates gewonnen wurde, wurden innig gemischt und mit wenig konz. Salzsäure mehrmals kurz aufgekocht, wobei klare Lösung eintrat. Nach 2-tägigem Stehen wurden die gebildeten rotbraunen Nadeln abgesaugt und mit wenig konz. Salzsäure nachgewaschen. Zur Umkrystallisation wurde in heißem Chloroform gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Dünne, rotbraune Nadeln vom Schmp. 215°. Mit dem salzsauren Methen aus Kryptopyrrol-aldehyd und Kryptopyrrol-carbonsäure gab der Schmelzpunkt keine Depression.

5.021 mg Sbst.: 0.382 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{18}H_{25}O_2N_2Cl$ . Ber. N 8.30. Gef. N 8.48.

### Einige Komplexsalze von Dipyrryl-methenen.

(Bearbeitet von Fritz Schubert.)

Komplexsalze des Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methens.

**Kupfersalz:** Man löst das Methen in viel Alkohol und versetzt mit Schweizers Reagens. Hierauf wird bis zum Aufkochen erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kupfersalz in Form von sechseckigen Blättchen aus, die im durchfallenden Licht rot gefärbt erscheinen und intensiv grünen Oberflächenglanz zeigen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist der Körper rein.

0.1407 g Sbst.: 0.3124 g  $CO_2$ , 0.0765 g  $H_2O$ , 0.0148 g CuO. — 0.1212 g Sbst.: 8.49 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{38}H_{46}O_8N_4Cu$ . Ber. C 60.80, H 6.13, N 7.47, Cu 8.53,

Gef. » 60.57, » 6.08, » 7.49, » 8.41.

Das Salz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Petroläther. Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid fallen aus Lösungen kein CuS. Das Metall ist demnach in komplexer Form gebunden. Die Lösung des Salzes in Aceton zeigt nach starker Vorbeschattung einen verwaschenen Streifen bei  $\lambda$  540.3—528.8. In konz. Lösung ist ein verwaschener Streifen von  $\lambda$  637.4—617.6 zu beobachten.

**Nickelsalz:** 0.2 g des Methens wurden in Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit heißer Nickelnitrat-Lösung, der etwas Natriumacetat-Lösung hinzugefügt war, versetzt. Die Lösung färbte sich momentan tief rot. Nach kurzem Aufkochen wurde langsam erkalten lassen. Es schieden sich bald Nadeln von stark grünschillerndem Oberflächenglanz aus, die ebenfalls im durchfallenden Licht braunrot erscheinen. Umkrystallisiert aus Aceton, Zers.-Pkt. ca. 220°.

4.219 mg Sbst.: 0.284 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{38}H_{46}O_8N_4Ni$ . Ber. N 7.50. Gef. N 7.55.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform, Petroläther, Äther, löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol. Im Spektroskop zeigt sich nach einem starken Vorschatten ein unklarer Streifen bei  $\lambda$  532.1—522.3.

**Kobaltsalz:** 0.2 g des Methens in alkohol. Lösung wurden auf die gleiche Weise mit einer entsprechenden Lösung von Kobaltnitrat und Natriumacetat versetzt. Es trat sofort eine schwarze Färbung ein, und im Verlauf von 1—2 Tagen schieden sich prachtvolle, prismatische Nadeln von lebhaftem grünen Oberflächenglanz aus. Ausbeute 0.19 g. Umkrystallisiert aus Aceton, Zers.-Pkt. bei ca. 220°.

5.120 mg Sbst.: 0.351 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{38}H_{46}O_8N_4Co$ . Ber. N 7.50. Gef. N 7.74.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther, Benzol; schwer löslich in Petroläther. Das Spektrum zeichnet sich aus durch einen schwachen Streifen  $\lambda$  604.5—596.8, ferner nach einem Vorschatten durch einen Streifen bei  $\lambda$  521—510.6. In stark verd. Lösungen zeigt sich eine schwachrote Fluoreszenz.

**Zinksalz:** Die Lösung von 0.25 g der Base in Alkohol wurde mit einer alkohol. Zinkacetat-Lösung versetzt und kurz aufgeköcht. Die orangefarbene Lösung färbt sich weinrot und scheidet nach mehrtägigem Stehen prächtige, große Krystalle von orangefarbener Farbe aus, die eine lebhaft gelbe Fluoreszenz aufweisen. Diese Fluoreszenz ist auch den verd. Lösungen eigen. Ausbeute 0.26 g. Umkrystallisiert aus Alkohol, Zers.-Pkt. ca. 220°.

4.900 mg Sbst.: 0.331 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{38}H_{46}O_8N_4Zn$ . Ber. N 7.43. Gef. N 7.56.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Petroläther. Die Lösung in Aceton zeigt im Spektroskop einen Streifen  $\lambda$  515.4—506.9.

Komplexsalze des Bis-[2.4-dimethyl-pyrryl]-methens.

**Nickelsalz:** Man löst die Base in Alkohol und fügt unter Erwärmen etwas Nickelnitrat-Lösung und einige Tropfen Ammoniak hinzu. Beim Erkalten scheidet

sich ein Niederschlag von grün schillernden Krystallen aus, die unter dem Mikroskop als braune, hexagonale Blättchen erscheinen. Umkrystallisiert aus Alkohol, schmolz der Körper unter Zersetzung bei ca. 218°.

0.0905 g Sbst.: 10.8 ccm N. (19°, 722 mm). —  $C_{26}H_{30}N_4Ni$ . Ber. N 12.25. Gef. N 12.43.

Das Salz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Ather mit braunroter Farbe.

Kobaltsalz: Zu der alkohol. Lösung des Methens gibt man etwas Kobaltnitrat-Lösung, die mit Ammoniak versetzt ist, hinzu. Sofort trat ein Farbumschlag nach Rot ein. Nach kurzem Aufkochen schieden sich beim Erkalten grün schillernde Krystalle aus, die abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert wurden. Die alkohol. Lösung zeigte im Spektroskop einen verwaschenen Streifen bei  $\lambda$  560.8—548.0.

5.268 mg Sbst.: 0.580 ccm N (16°, 725 mm). —  $C_{26}H_{30}N_4Co$ . Ber. N 12.20. Gef. N 12.40.

Zinksalz: Das Methen wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Zinkacetat-Lösung versetzt. Nach kurzem Aufkochen wurde langsam erkalten lassen. Es schieden sich bald krystalline Nadeln von roter Farbe aus, die eine lebhaft fluorescenz aufwiesen. Der Körper ist leicht löslich in Ather, Aceton, Chloroform, das Spektrum ist gekennzeichnet durch scharfe Absorption bei  $\lambda$  508.0—501.7.

3.286 mg Sbst.: 0.565 mg Zn O. —  $C_{26}H_{30}N_4Zn$ . Ber. Zn 14.04. Gef. Zn 13.82

### 108. A. E. Tschitschabin: Über die Synthese des 7-Methoxy-chromanons.

(Eingegangen am 23. Februar 1924.)

In der soeben erschienenen Abhandlung von P. Pfeiffer und J. Oberlin<sup>1)</sup> »Das Schall-Drahtesche Abbauprodukt des Brasilins« sind von den Verfassern als neue Methoden die Darstellung der  $\beta$ -[3-Methoxy-phenoxy]-propionsäure durch Kondensation des Resorcin-monomethyläthers mit Jod-propionsäure und die Darstellung des 7-Methoxy-chromanons (von den Verfassern als 3-Methoxy-chromanon bezeichnet) aus der genannten Säure durch Wasserabspaltung mit Phosphor-pentoxyd beschrieben. Die beiden Substanzen sind jedoch schon vor 13 Jahren in derselben Weise von mir und I. Nikitin<sup>2)</sup> dargestellt, was den anderen Forschern auf diesem Gebiete auch gut bekannt ist<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 57, 208 [1924].

<sup>2)</sup> M. 43, 1185 [1911]; C. 1912 I, 1022.

<sup>3)</sup> vergl. z. B. in demselben Hefte der »Berichte« die Abhandlungen von F. Arndt und G. Källner (S. 202) und von F. Krollpfeiffer und H. Schultze (S. 207); ferner Lehrbuch von V. Meyer-P. Jacobson, 2. Bd., 3. Teil, S. 731 Anm., und andere neuere diesbezügliche Literatur.