

Diese Hypothese hat sich neuerdings Gallagher⁷⁾ zu eigen gemacht, ohne eigentlich sie stützendes Material beizubringen. Wir halten derartige Spekulationen für verfrüht. Was wir festgestellt haben, scheint uns aber mehr gegen als für die Auffassung der Peroxydase-Wirkung als Schwermetall-Katalyse zu sprechen.

163. H. Fischer und Bruno Pützer: Einige Beobachtungen über Pyrrole und Komplexsalze.

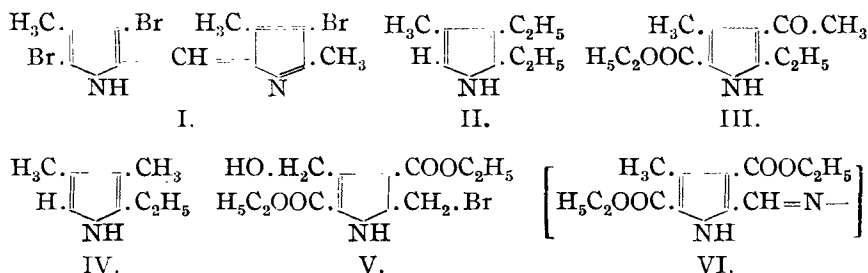
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 2. April 1928.)

Bei der Oxydation des Brom-porphyrins I¹⁾ war Brom-citraconimid erhalten worden, und es war deshalb von Interesse, diese für die Konstitutions-Ermittlung des genannten Porphyrins wichtige Reaktion auch an synthetischem Material eindeutigen Ursprungs zu prüfen. Wir oxydierten deshalb das schon mit Scheyer²⁾ früher erhaltene, gebromte Methen aus 2,4-Dimethyl-pyrrol (I), dessen Darstellung verbessert wurde, mit Chromsäure-Schwefelsäure; in guter Ausbeute entstand in der Tat Brom-citraconimid.

Weiter berichten wir über eine Reihe von Pyrrolen mit Äthylgruppen in α -Stellung, die synthetisiert wurden zu einer Zeit, als die indigoide Formulierung bei Porphyrinen noch möglich und deshalb als reduktive Spaltprodukte in α -Stellung äthylierte Pyrrole bei der Reduktion des Hämins erwartet werden konnten. Bei Kenntnis ihrer Eigenschaften wäre die Aufindung natürlich beträchtlich vereinfacht gewesen.

Es handelt sich zunächst um die Synthese von 2,3-Diäthyl-4-methylpyrrol (II). Zu diesem Zwecke wurde in 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol³⁾ nach Friedel-Crafts der Acetylrest eingeführt und so



III erhalten. Der Ester wurde in die Carbonsäure und in das freie 4-Methyl-2-äthyl-3-acetyl-pyrrol übergeführt, die gut krystallisieren. Um Körper II zu erhalten, kann man dann entweder das zuletzt genannte Pyrrol, zweckmäßiger aber III, nach Wolff-Kishner reduzieren. Die Ausbeute an II ist gut; es ist charakterisiert durch ein gut krystallisierendes Pikrat,

⁷⁾ Biochem. Journ. **17**, 515 [1923], **18**, 2929 [1924].

¹⁾ B. **60**, 1862 [1927].

²⁾ A. **434**, 242 [1923].

³⁾ A. **442**, 1 [1925].

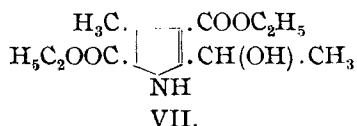
das bei 104.5° schmilzt. Das Pyrrol gibt einen schönen Azofarbstoff mit Diazobenzol-sulfonsäure.

Nun wurde das Pyrrol IV synthetisiert durch Reduktion des 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-3-formyl-pyrrols⁴⁾ nach Wolff-Kishner. Das Pyrrol gibt ein schön krystallisiertes Pikrat, das bei 122.5° schmilzt.

Weiter wurden noch einige Umsetzungen mit 3,5-Dicarbäthoxy-2-methyl-pyrrol-4-carbinol durchgeführt⁵⁾. Die Bromierung ergab den Bromkörper V, der mit Anilin ein schön krystallisiertes Anilid lieferte. Mit Salpetersäure wurde, wie zu erwarten war, 2,4-Dinitro-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol erhalten.

Von Interesse schien die Untersuchung des 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol-aldehyds⁶⁾. Bei der Behandlung mit Brom wurde der Formylrest durch Brom ersetzt, und es entstand 2-Brom-3,5-dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol. Mit Hydrazin ergab der Aldehyd in der Hitze das Hydrazon. Setzt man dieses Hydrazon mit dem Aldehyd um, so erhält man das Aldazin VI, das man auch direkt aus dem Aldehyd und Hydrazin durch Arbeiten in essigsaurer Lösung gewinnen kann. Es läßt sich verseifen zur Tetracarbonsäure. Der Aldazin-ester gab mit ammoniakalischer Kupferlösung ein schön krystallisiertes Kupfersalz mit scharfem Schmelzpunkt bei 203°. Nach der Analyse ist ein Kupfer auf 2 Pyrrolkerne eingetreten. Entweder sind also 2 Wasserstoffatome der Pyrrolkerne durch ein Kupfer ersetzt, oder aber es handelt sich um einwertiges Kupfer wie beim Kupfersalz des Methens des Methylketols, wie dies von O. Schmitz-Dumont und Motzkus festgestellt wurde⁷⁾. Man sollte meinen, durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs die Entscheidung treffen zu können; es ergaben sich eigenartige Resultate, über die demnächst berichtet werden soll. Die Tatsache der Komplexsalz-Bildung bei obigem Aldazin scheint uns bemerkenswert, weil in der Pyrrolreihe bis jetzt diese nur bei Dipyrryl-methenen und Porphyrinen beobachtet wurde, Körpern, die Pyrrol- und Pyrrolen-Kerne im Molekül enthalten. Wir hatten geglaubt, daß die Anwesenheit eines Pyrrolenkerns notwendig sei, um die Komplexsalz-Bildung herbeizuführen. Hier tritt offenbar die Gruppe N—N die Rolle des Pyrrolenkerns.

Nachdem wir bei obigem Aldazin Kupferkomplexsalz-Bildung erhalten hatten, wurden natürlich auch noch andere Aldazine auf diese Eigenschaft untersucht, bei keinem jedoch war ein Erfolg zu erzielen. Auch beim Aldazin



des 2,4-Dimethyl-5-formyl-pyrrols trat keine Komplexsalz-Bildung ein. Den 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol-aldehyd² haben wir dann weiter mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt; hier reagiert die Formylgruppe glatt in guter Ausbeute, und es entsteht der sekundäre Alkohol VII, eine bemerkenswerte Reaktion, die besonders bei den β -Aldehyden von Interesse ist und über die später⁸⁾ berichtet werden soll.

Endlich haben wir im Anschluß an unsere Versuche, Mesoporphyrin zu Ätioporphyrin zu decarboxylieren, auch mit Hilfe von Piperidin diese Reaktion durchzuführen versucht. Die Versuche fielen negativ aus, jedoch konnten wir hierbei ein schön krystallisierendes Reaktionsprodukt

⁴⁾ A. 442, 1 [1925].⁵⁾ A. 457, 247 [1927].⁶⁾ A. 447, 129 [1926].⁷⁾ B. 61, 581 [1928].⁸⁾ A. (im Druck).

erhalten, das Piperidin außerordentlich zäh festhält. Die Analysen stimmen am besten auf eine Molekülverbindung zwischen Mesoporphyrin und 2 Mol. Piperidin, ohne daß wir behaupten wollen, daß eine solche Verbindung vorliegt. Der Körper gibt ein schön krystallisiertes Kupfersalz, aber hierbei muß bereits eine weitere Reaktion erfolgt sein, denn die Analysenzahlen sind nur mit dem Cu-Salz eines Dipiperidids des Mesoporphyrins vereinbar.

Bei dieser Gelegenheit versuchten wir auch, aus Mesoporphyrin und seinem Dimethylester Zinnsalze zu gewinnen. Diese krystallisieren prachtvoll, gaben aber bei der Analyse Zahlen, die mit keiner Theorie vereinbar sind; nur aus Mesoporphyrin-dimethylester wurde mit Zinnchlorür ein Komplexsalz erhalten, das auf die Formel $C_{36}H_{42}O_4N_4SnCl_2$ leidlich stimmende Zahlen gab.

Unter ähnlichen Bedingungen, aber mit Zusatz von Pyridin entsteht ein chlor-freies Zinnsalz, das in violetten, prismatischen Nadeln krystallisiert und noch keine eindeutigen Analysen ergab. Die Untersuchung soll gelegentlich fortgesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des gebromten Methiens (I) aus 2,4-Dimethyl-pyrrol.

30 g Pyrrol werden in 600 ccm Eisessig gelöst. Nach Einstellen in kaltes Wasser wird in einem Guß eine Lösung von 144 g Brom (3 Mol.) in 150 ccm Eisessig zugegeben. Das Reaktionsprodukt erstarrt zu einem Krystallbrei und wird nach 1-stdg. Stehen abgenutscht. Nachwaschen mit Eisessig und Petroläther. Ausbeute: 76 g = 96% der Theorie.

Oxydation: 1 g Base des gebromten Methiens wurde in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, dazu unter Kühlung tropfenweise 2 g Chromsäure, in 20 ccm Wasser gelöst (Temp. nicht über 10°), zugegeben. Darnach wurde mit Eiswasser auf ca. 150 ccm verdünnt und noch einige Zeit zur Entbindung des Broms turbiniert, ausgeäthert, Äther mit Wasser, verd. Soda-lösung, Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft. Rückstand krystallisierte aus: 0.18 g. Auf dem Wasserbad leicht sublimierbar, Prismen und Plättchen, Schmp. 170°, dann aus viel Wasser umkrystallisiert, Schmp. 176° = Brom-citraconimid.

3.813 mg Sbst.: 4.454 mg CO_2 , 0.782 mg H_2O .

$C_5H_4O_2NBr$. Ber. C 31.60, H 2.12. Gef. C 31.85, H 2.20.

2-Äthyl-3-acetyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol (III).

1 g 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol + 0.9 g Acetylchlorid in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, dazu 1 g Aluminiumchlorid. Starke HCl-Entwicklung, nach Beendigung der Reaktion noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Wasser unter Kühlung versetzt, CS_2 auf dem Wasserbade abgedampft, Rohausbeute: 0.85 g. Reinigung aus verd. Alkohol. Zur Analyse aus viel Wasser umkrystallisiert. Schmp. 134°. (Aus 13 g Ausgangsmaterial wurden 13 g reines Pyrrol gewonnen.)

3.595 mg Sbst.: 8.507 mg CO_2 , 2.480 mg H_2O .

$C_{12}H_{17}NO_3$. Ber. C 64.54, H 7.68. Gef. C 64.54, H 7.75.

2-Äthyl-3-acetyl-4-methyl-pyrrol-carbonsäure-5.

Verseifung des Esters durch 1-stdg. Kochen mit überschüssigem Alkali. Fällung mit verd. Schwefelsäure. Umkrystallisation aus verd. Alkohol. Farblose Nadeln und Büschel. Schmp. 204° unt. Zers.

4.657 mg Sbst.: 0.3048 ccm N (17°, 720 mm). — $C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. N 7.19. Gef. N 7.29.

2-Äthyl-3-acetyl-4-methyl-pyrrol.

3.2 g 2-Äthyl-3-acetyl-4-methyl-pyrrol-carbonsäure-5 wurden im Schwertkolben erhitzt; nach starkem Aufblähen schmilzt die Masse zusammen, destilliert zwischen 285—293° über und erstarrt beim Abkühlen krystallin. Ausbeute 2 g. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 112°. Farblose Prismen und Plättchen.

4.712 mg Sbst.: 0.4038 ccm N (19°, 720 mm). — $C_9H_{13}NO$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.49.

2.3-Diäthyl-4-methyl-pyrrol (II).

1 g 2-Äthyl-3-acetyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurden zu einer Äthylatlösung, bestehend aus 0.5 g Natrium und 8—10 ccm Alkohol, gegeben, dazu noch 1½ ccm Hydrazin-Hydrat und im Druckrohr bei 175° erhitzt. Nach Öffnen wurde der Bombeninhalt der Wasserdampf-Destillation unterworfen und das Destillat ausgeäthert. Zurück blieben ca. ½ ccm Pyrrol. Diese wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, filtriert und in 125 ccm einer 4-proz. Sublimat-Lösung eintropfen gelassen. Es fielen 0.85 g der Quecksilberverbindung aus. Diese wurde mit H_2S versetzt und das Pyrrol nach Ausäthern in sein Pikrat übergeführt, das entweder in Prismen oder Nadeln krystallisiert. Umkrystallisation aus Alkohol. Schmp. 104.5°.

4.078 mg Sbst.: 0.5694 ccm N (19°, 719 mm). — $C_{18}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 15.30. Gef. N 15.44.

Ein Teil des Pikrats wurde in üblicher Weise mit Natronlauge zerlegt und die ätherische Lösung des Pyrrols mit Diazobenzol-sulfonsäure mineralsauer gekuppelt. Es krystallisieren alsbald derbe Prismen mit derbem Oberflächenglanz aus, die in üblicher Weise durch Umfällen mit Kalilauge-Salzsäure, zweckmäßig bei Anwesenheit von Alkohol, gereinigt werden können. Das freie Pyrrol destilliert im Vakuum (20 mm) bei 95—97°.

2-Äthyl-3.4-dimethyl-pyrrol (IV).

2 g 2-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-3 wurden auf bekannte Art nach Wolff-Kishner reduziert und verseift. Auf Pikrat verarbeitet, Ausbeute 2.6 g. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol 1.8 g. Schmp. 122.5° (korr.).

5.108 mg Sbst.: 0.7360 ccm N (16°, 713 mm).

$C_{14}H_{16}N_4O_4$. Ber. C 47.70, H 4.58, N 15.91. Gef. C 48.02, H 4.44, N 15.97.

3.5-Dicarbäthoxy-2-brommethyl-pyrryl-4-carbinol (V).

2-Methyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrryl-4-carbinol wird in Eisessig bei 18° gelöst und nach Zugabe von 1¼ Mol. Brom einen Tag stehen gelassen. Ausfällen mit Wasser, Umkrystallisieren aus Eisessig-Wasser, Alkohol-Wasser, Chloroform, Ligroin usw. Schmp. 96.5°.

4.495 mg Sbst.: 0.1686 ccm N (15°, 714 mm). — 75 mg Sbst.: 2.27 ccm n_{10}° - $AgNO_3$.

$C_{12}H_{16}O_5NBr$. Ber. N 4.19, Br 23.97. Gef. N 4.18, Br 24.19.

Anilid des 2-Brommethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrryl-4-carbinols.

2.5 g wurden bei Wasserbad-Temperatur ca. ¼ Stde. mit 10 ccm frisch destilliertem Anilin behandelt. Nach Abkühlen wurde in ca. 50 ccm 10-proz. HCl eingegossen. Es schieden sich 0.9 g eines krystallisierten Körpers ab, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol mit dem α -Dibromkörper identifiziert werden konnte. Das Filtrat wurde nun

mit verd. Sodalösung versetzt bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion. Dabei schieden sich weitere 1.8 g eines zunächst öligen, aber bald fest werdenden, halogen-freien Körpers aus. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther. Zur Analyse wurde aus viel Wasser umkrystallisiert. Schmp. 95°; Misch-Schmp. mit Ausgangsmaterial 88°.

5.280 mg Subst.: 0.3900 ccm N (16°, 727 mm). — $C_{18}H_{22}O_5N_2$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.34.

Die Nitrierung des 2-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol-4-carbinols führt zu dem aus 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol erhaltenen Dinitrokörper vom Schmp. 186°.

2-Brom-3,5-dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol.

1 g 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol-aldehyd-2 wurde in 50 ccm Eisessig gelöst, dazu 1.3 ccm einer Lösung von 1 g Brom in 2 ccm Eisessig (2 Mol.) gegeben und nach Verdünnen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung kurz aufgekocht. Nach nochmaliger Wasser-Zugabe wurde abkühlen gelassen. Der Bromkörper krystallisiert in derben Prismen und Nadeln aus. Ausbeute 0.6 g. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmp. 147° (korr.).

2.986 mg Subst.: 4.780 mg CO_2 , 1.260 mg H_2O . — 7.549 mg Subst.: 0.2940 ccm N (15°, 712 mm).

$C_{11}H_{14}O_4NBr$. Ber. C 43.43, H 4.64, N 4.61. Gef. C 43.66, H 4.72, N 4.32.

Hydrazin-Derivat

des 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol-aldehyds-2.

1 g des Aldehyds wurden mit ca. 2 Mol. Hydrazin-Hydrat und wenig absol. Alkohol $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasser gefällt. Derbe Prismen, Ausbeute 0.9 g. Umkrystallisiert aus 50-proz. Alkohol. Schmp. 100° (korr.).

4.157 mg Subst.: 0.5792 ccm N (16°, 716 mm). — $C_{12}H_{17}O_4N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.50.

Aldazin (VI) des 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol-aldehyds-2.

0.53 g des Hydrazin-Hydrats wurden in einer absolut-alkoholischen Lösung mit 0.5 g des Aldehyds, ebenfalls in Alkohol gelöst, versetzt. Nach ca. 5 Min. langem Sieden auf dem Wasserbade beginnt sich das Aldazin in citronengelben Nadeln auszuscheiden. Ausbeute theoretisch. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 196° (korr.).

3.761 mg Subst.: 7.874 mg CO_2 , 2.025 mg H_2O . — 1.437 mg Subst.: 0.4547 ccm N (17°, 703 mm).

$C_{24}H_{30}N_4O_8$. Ber. C 57.35, H 6.02, N 11.15. Gef. C 57.10, H 6.03, N 11.16.

Direkte Darstellung des Aldazins aus dem Aldehyd.

1 g Aldehyd wurde bei Wasserbad-Temperatur in wenig Eisessig gelöst und dazu tropfenweise 0.5 ccm Hydrazin-Hydrat unter Rühren zugegeben. Das Aldazin krystallisiert schon in der Wärme aus. Ausbeute 0.9 g. Schmp. 196° (korr.).

Verseifung des Aldazins

des 3,5-Dicarbäthoxy-4-methyl-pyrrol-aldehyds-2.

2 g wurden mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge und wenig Alkohol so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war. Nach Wegkochen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wurde mit Schwefelsäure angesäuert. Die Säure fällt als Gel aus und kann nach 1—2-tägigem Stehen filtriert werden.

Sie wurde mehrfach aus Pyridin umkrystallisiert. Citronengelbe, verfilzte Nadeln und Büschel. Ausbeute: 1.8 g.

4.00 mg Sbst.: 0.5067 ccm N (18°, 727 mm) — $C_{16}H_{14}O_8N_4$. Ber. N 14.36. Gef. N 14.18.

Komplexes Kupfersalz des Aldazin-esters: 0.5 g des Aldazins wurden, fein gepulvert, in eine siedende Lösung von 16 ccm Schweizers Reagens und 9 ccm Eisessig in 20 ccm Alkohol eingetragen. Nach starker Blasen-Entwicklung erstarrt der Kolbeninhalt bald zu einem in langen Fasern krystallisierenden, braunen Krystallbrei. Es wurde aus viel Alkohol umkrystallisiert: Bronze-farbene, verfilzte Nadeln, Schmp. 203°, korr.

2.878 mg Sbst.: 5.377 mg CO_2 , 1.293 mg H_2O , 0.409 mg CuO . — 5.558 mg Sbst.: 0.4969 ccm N (17°, 706 mm).

$C_{24}H_{28}O_8N_4Cu$. Ber. C 51.11, H 4.96, N 9.94, Cu 11.37.

Gef. „ 50.95, „ 5.03, „ 9.97, „ 11.35.

Aldazin, des 2.4-Dimethyl-5-formyl-pyrrols.

2 g des Aldehyds wurden in 10 ccm Eisessig und 2 ccm Hydrazin-Hydrat kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Ausbeute: 2 g. Umkrystallisation aus Alkohol. Gelbe Nadeln. Schmp. 251° (korr.).

3.5-Dicarbäthoxy-4-methyl-2-[α -oxy-äthyl]-pyrrol (VII).

Zu einer Grignard-Lösung aus 2.1 g Jodmethyl und 0.35 g Magnesium in 15 ccm Äther wurde eine Lösung von 1 g 3.5-Dicarbäthoxy-4-methyl-2-formyl-pyrrol in 80–85 ccm Äther zutropfen gelassen. Es tritt nur mäßige Reaktion ein. Nach Beendigung wurde noch ca. 20 Min. am Rückfluß gekocht, dann nach Stehen über Nacht mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, der Äther-Auszug mit Wasser gewaschen und mit Na-Sulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers bleibt ein grünlich gefärbtes Öl, das nach einigem Stehen bei Zimmer-Temperatur krystallin erstarrt. Zur Analyse wurde 3-mal aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 95° (korr.).

3.226 mg Sbst.: 6.898 mg CO_2 , 1.949 mg H_2O . — 6.797 mg Sbst.: 0.3352 ccm N (17°, 709 mm).

$C_{13}H_{19}O_5N$. Ber. C 58.19, H 6.76, N 5.22. Gef. C 58.32, H 6.76, N 5.41.

Einwirkung von Piperidin auf Meso-porphyrin.

1.2 g Meso-porphyrin wurden ca. 12 Stdn. mit ca. 10 ccm Piperidin im Druckrohr auf 160° erhitzt. Das Piperidin wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Eisessig aufgenommen und nach Verdünnen mit Wasser bis zur stark ammoniakalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt. Der dabei ausflockende Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit Aceton extrahiert, wobei 0.6 g kryst. Porphyrin-Derivat sich ausschieden. Beim Einengen der Mutterlauge wurden nochmals 0.15 g erhalten. In der Hülse blieb noch ein großer Teil kryst. Materials zurück, der mit Pyridin und Wasser zur Krystallisation gebracht wurde. Ausbeute 0.2 g.

3.280 mg Sbst.: 8.753 mg CO_2 , 2.202 mg H_2O , 0.026 mg Asche.

$C_{44}H_{60}O_4N_6$. Ber. C 71.69, H 8.21. Gef. C 71.69, H 7.57, auf asche-frei ber.

Kupferkomplexsalz obigen Porphyrin-Derivats: 0.1 g wurden in wenig Pyridin gelöst, dazu bei Siedehitze eine Lösung von Cu-Acetat in Pyridin gegeben. Unter weiterem Erhitzen wurde tropfenweise Wasser zugefügt, wobei sich bald das Cu-Salz-Spektrum bemerkbar machte. Bei beginnender Trübung wurde erkalten gelassen; das Kupfersalz krystallisierte dabei in Blättchen oder Büscheln aus. Ausbeute: 0.1 g.

2.486 mg Sbst. (aus viel verd. Pyridin umkrystallisiert): 6.300 mg CO₂, 1.635 mg H₂O, 0.268 mg CuO.

Die Werte stimmen auf ein Cu-Salz des Dipiperidids des Meso-porphyrins. C₄₄H₅₄O₂N₆Cu. Ber. C 69.29, H 7.14, Cu 8.34. Gef. C 69.12, H 7.36, Cu 8.61.

Das Zinksalz wurde analog dem Kupfersalz in Pyridin dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 286°, korr. Es läßt sich auch in Eisessig mit Zinkacetat darstellen.

Ebenso wurde das entsprechende Chlorhäm in Eisessig mit Ferroacetat und Kochsalz dargestellt. Es ist verhältnismäßig leicht löslich in Eisessig und krystallisiert erst auf Wasser-Zugabe aus.

Darstellung der komplexen Zinnsalze des Meso-porphyrins und seines Dimethylesters.

1) eines chlor-haltigen Zinnkomplexes des Meso-porphyrin-dimethylesters: 0.5 g Meso-ester wurden in ca. 5 ccm Eisessig gelöst und dazu eine Lösung von 1 $\frac{1}{2}$ Mol. Zinnchlorür mit Na-Acetat neutralisiert in Eisessig zugegeben. Beim Abkühlen Erstarren zu einem Krystallbrei. Zur Analyse wurde mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert. Hellrot-violette, kleine, quadratische Blättchen. Beilstein-Probe positiv.

3.551 mg Sbst.: 7.105 mg CO₂, 1.825 mg H₂O, 0.680 mg SnO₂.
C₃₆H₄₂O₄N₄SnCl₂. Ber. C 55.11, H 5.40, Sn 15.14. Gef. C 54.57, H 5.62, Sn 15.08.

2) eines halogen-freien Zinnkomplexes des Meso-Esters: 0.5 g Ester wurden in 10 ccm Eisessig-Pyridin (6:4) mit 2.5 g Zinnchlorür und 0.3 g Na-Acetat, in ca. 3–4 ccm Eisessig gelöst, siedend versetzt. Dazu wurden in der Siedehitze noch 10 ccm Wasser gegeben. Beim Erkalten krystallisierten 0.65 g des Komplexsalzes in violetten, prismatischen Nadeln und Prismen aus. Umkrystallisiert wurde aus Pyridin-Eisessig und Wasser. Beilstein-Probe negativ.

4.047 mg Sbst. (bei 80° getrocknet): 8.180 mg CO₂, 2.240 mg H₂O, 0.95 mg SnO₂. —
3.907 mg Sbst. verbrauchten 1.89 ccm n_{100}^20 -HCl.

C₄₀H₅₂O₁₀N₄Sn. Ber. C 55.36, H 6.04, N 6.46, Sn 13.68.

Gef. „ 55.12, „ 6.19, „ 6.78, „ 13.53.

Die Theorie ist berechnet auf einen Gehalt von 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Wasser, aber der Gewichtsverlust beim Trocknen bis 140° betrug nur 7.08%, während die Theorie 15% verlangt.

164. H. Fischer, H. Beller und A. Stern: Über einige Umsetzungen des 2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrols, des 2-Methyl-pyrrols und des 2,3-Dimethyl-pyrrols.

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

(Eingegangen am 2. April 1928.)

Vor kurzem¹⁾ berichteten wir über einige Umsetzungen des 2-Methyl-3-carbäthoxy-pyrrols, das von Benary²⁾ ringsynthetisch erhalten war. Wir unterwarfen es der Bromierung und erhielten mit 2 Mol Brom aus ihm 2-Methyl-3-carbäthoxy-4.5-dibrom-pyrrol. Mit 1 Mol Brom

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **155**, 72 [1920].

²⁾ B. **44**, 495 [1911].