

# Versuche zur Bestimmung und Charakterisierung biologisch wichtiger Pyrrole

VON GERHARD MÜLLER

Mit 6 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es wurden Nachweisreaktionen für Pyrrole erprobt, die es ermöglichen, diese Körper auch in biologischem Material zu finden und zu trennen. Dabei erwiesen sich Isatin- und  $\text{HgCl}_2$ -Verbindungen der Pyrrole als geeignet. Außerdem wurden Spektren der farbigen Kondensationsprodukte der Pyrrole und  $\text{HgCl}_2$ -Verbindungen mit p-Dimethyl-aminozimaldehyd ausgemessen, sowie die Pyrrole und deren Isatinverbindungen papierchromatographisch untersucht.

---

Hämoglobin, der rote Blutfarbstoff, enthält als prosthetische Gruppe das Protohäm, das Eisenkomplexsalz des Protoporphyrins. Dieses, sowie alle anderen physiologischen Hämine und Porphyrine wurden von HANS FISCHER als Pyrrolabkömmlinge erkannt. Er, der als erster die Synthese des Hämins<sup>1)</sup> vollzog, baute das Tetrapyrrolysystem aus Einzelpyrrolen auf. Wahrscheinlich führt der Organismus die Synthese in ähnlicher Weise durch. Ohne Zweifel können Pyrrole im Körper verhältnismäßig leicht entstehen. Es kommen vor allem Aminosäuren, Essigsäure und Ammoniak für die Bildung in Frage. Zum Beispiel machten GRINSTEIN, ALDRICH, HAWKINSON und WATSON<sup>2)</sup> wichtige Feststellungen über die Beziehungen zwischen Porphyrin und Glykokoll. Ein Patient mit Porphyria congenita erhielt  $\text{N}_{15}$ -Glykokoll, worauf Kopro- und Uroporphyrin mit  $\text{N}_{15}$ -Gehalt isoliert werden konnten.

Über die zelluläre Hämsynthese herrscht zur Zeit folgende Auffassung (J. BRUGSCH)<sup>3)</sup>:

1. Pyrrolsynthese, etwa aus Aminosäuren und Essigsäure.

---

1) H. FISCHER u. H. ORTH, Die Chemie der Pyrrole, Bd. II.

2) M. GRINSTEIN, R. ALDRICH, V. HAWKINSON u. C. WATSON, J. biol. Chem. 179/903.

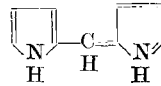
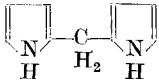
3) J. BRUGSCH, Hämoglobin, der rote Blutfarbstoff, Leipzig.

## 2. Zwei Pyrrole treten zu einem

Pyrromethan

oder

Pyrromethen zusammen.

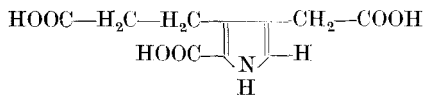


## 3. Kondensation zum Porphyrin.

## 4. Eiseneinführung zum Häm.

Das Chromogen Porphobilinogen, das bei akuter Porphyrie ausgeschieden wird, läßt sich durch Kochen mit Säuren in Uroporphyrin überführen. Nach neuesten Forschungen ist das PBG ein einkerniges Pyrrol<sup>4)</sup>.

RIMINGTON und COOKSON<sup>4)</sup> fanden, daß aus Glykokoll und  $\alpha$ -Ketoglutarensäure im intermediären Stoffwechsel ein Pyrrolderivat folgender Struktur entsteht:



Sie stützten ihre Annahme mit Isotopenversuchen.

Auf die Anführung weiterer Beispiele wird aus Raumangel verzichtet.

Da das PBG nun offensichtlich schon ein Baustein für Porphyrinsynthesen des Organismus ist, wäre es nach J. BRUGSCH von Interesse, nach weiteren Pyrrolen im Stoffwechsel zu suchen, die der Organismus zum Aufbau des Tetrapyrrolsystems verwenden könnte.

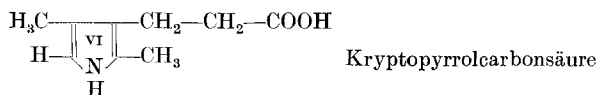
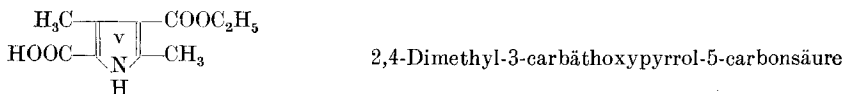
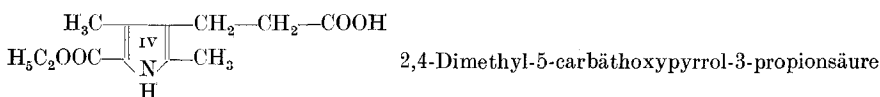
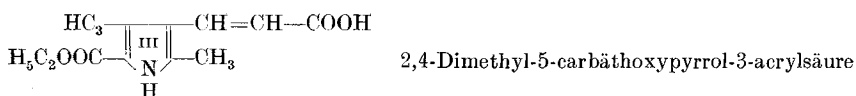
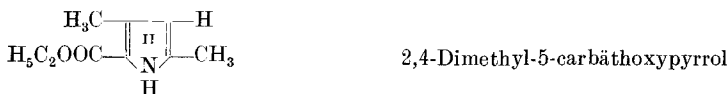
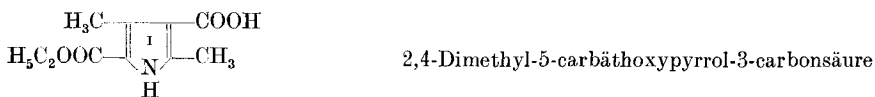
Es wurde eine Reihe von Pyrrolen synthetisiert. Diese dienten als Modelle, um geeignete Nachweismethoden für Pyrrole zu erproben, die nachfolgend beschrieben werden.

In Tierversuchen wurde festgestellt, wie der Organismus auf Gaben von Pyrrolen reagiert, außerdem der Harn von Patienten untersucht und dabei die erwähnten Methoden erprobt. Den Versuchstieren, weißen Ratten, wurden die Lösungen der einzelnen Substanzen intraperitoneal oder intramuskulär gespritzt. Der Harn wurde in Stoffwechselkäfigen gesammelt. Er wurde mit eisessighaltigem Äther ausgeschüttelt, ebenso der Patientenharn.

Als allgemeine, nicht spezifische Nachweisreaktion für Pyrrolkörper fand eine salzsaure Lösung des p-Dimethylamino-benzaldehyds, das sogenannte EHRЛИCHS-Reagens, Verwendung.

<sup>4)</sup> C. RIMINGTON, G. COOKSON u. O. KENNARD, *Nature* **171**, 875 (1953).

Es wurden folgende Pyrrole eingesetzt:



sowie Pyrrol, Indol und  $\alpha$ -Methylindol.

### Isatinverbindungen

Daß das Pyrrol grundsätzlich befähigt ist, mit Isatin Kondensationsprodukte zu bilden, wurde bereits von V. MEYER<sup>5)</sup> sowie von G. CIAMICIAN<sup>6)</sup> festgestellt. Genauere Untersuchungen über die Reaktion stellten C. LIEBERMANN und G. HÄSE<sup>7)</sup> an. Danach bildet sich bei der Umsetzung von Isatin mit Pyrrol in Eisessig ein Farbstoff, der Pyrrolblau genannt wurde. Später setzte P. PRATESI<sup>8)</sup> substituierte Pyrrole ein. Dabei wurde folgendes festgestellt: Die N-substituierten Pyrrole waren nicht befähigt, mit Isatin Kondensationsprodukte zu bilden. C-substituierte Pyrrole reagierten, soweit sie noch eine  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung frei hatten, während tetrasubstituierte Pyrrole nicht reagierten. Das Isatin liegt in der Pseudof orm vor. Die Analysen ergaben, daß 1 Mol Isatin und 1 Mol Pyrrol unter Austritt eines Mols Wasser zusammen-

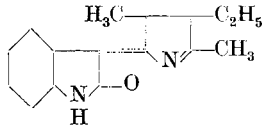
<sup>5)</sup> V. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2968 (1883).

<sup>6)</sup> G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 142 (1884).

<sup>7)</sup> C. LIEBERMANN u. G. HÄSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2847 (1905).

<sup>8)</sup> P. PRATESI, Liebigs Ann. Chem. **504**, 258 (1933).

treten. Molekulargewichtsbestimmungen konnten nicht gemacht werden, da die Verbindungen zu schwer löslich sind. Es darf aber mit Sicherheit angenommen werden, daß den Farbstoffen folgende Konstitution zukommt:



In der vorliegenden Arbeit wird auch die Kondensation von tetra-substituierten Pyrrolen mit Isatin beschrieben. Allerdings mußten dabei stärkere Mittel eingesetzt werden. Die Eisessiglösungen wurden mit einem Zuschuß von 50proz. Schwefelsäure gekocht. Dabei entstanden Nebenprodukte, die in mühsamer Reinigungsarbeit beseitigt werden mußten. Da beim Pyrrol alle C-Atome besetzt sind, kann man die Kondensation nur so erklären, daß ein Substituent eliminiert wird. Um welchen es sich dabei handelt, ließ sich infolge der Resistenz der Farbstoffe in keinem Fall feststellen. Konzentrierte  $\text{HNO}_3$  entfärbt in der Hitze, doch konnten keine Spaltprodukte isoliert werden. Acetylierungsversuche waren erfolglos. Gegen Reduktionsmittel, wie Zinkstaub,  $\text{SnCl}_2$ , Dithionit, Hydrazin, Natriumamalgam waren die Farbstoffe resistent. Die Spektren im sichtbaren Gebiet sind uncharakteristisch. Schmelzpunkte sind nicht vorhanden.

Auch Indole reagieren mit Isatin. Hier besteht allerdings der Unterschied, daß die Farbstoffe wesentlich schwerer löslich sind als die der Pyrrole. Diese Tatsache erscheint wichtig im Hinblick auf die im biologischen Material erforderliche Trennung von Pyrrolen und Indolen.

Es wurden folgende Isatinverbindungen dargestellt:

Isatin +	I	= Substanz VIII
Isatin +	II	= Substanz IX
Isatin +	III	= Substanz X
Isatin +	IV	= Substanz XI
Isatin +	V	= Substanz XII
Isatin +	Indol	= Substanz XIII
Isatin +	$\alpha$ -Methylindol	= Substanz XIV
Isatin +	Pyrrol	= Substanz XV
Isatin +	VI	= Substanz XVI.

### $\text{HgCl}_2$ -Verbindungen

Daß das Pyrrol mit  $\text{HgCl}_2$  eine weiße Fällung gibt, hatte erstmals M. KÖTTNITZ<sup>9)</sup> beobachtet. H. FISCHER und R. MÜLLER<sup>10)</sup> unter-

<sup>9)</sup> M. KÖTTNITZ, J. prakt. Chem. **6**, 136 (1873).

<sup>10)</sup> H. FISCHER u. R. MÜLLER, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **148**, 155 (1925).

suchten eine Reihe synthetisch gewonnener Pyrrole auf ihre Reaktion mit  $\text{HgCl}_2$ . Die Pyrrole wurden teils in Alkohol, teils in Eisessig gelöst, das  $\text{HgCl}_2$  in 4proz. wäßriger Lösung eingesetzt. Die Verbindungen ließen sich in Lösung oder Suspension mit  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzen. Das enthaltene Quecksilber fiel als  $\text{HgS}$  aus und konnte gewichtsanalytisch bestimmt werden. Dabei wurde folgende Zusammensetzung gefunden:



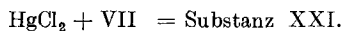
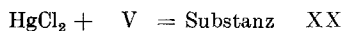
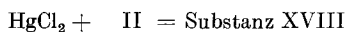
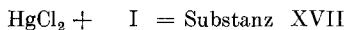
Molekulargewichtsbestimmungen wurden bisher von niemanden gemacht, da die Verbindungen schwer löslich sind.

Auf diesem Wege wurden bisher trisubstituierte Pyrrole umgesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurden einige tetrasubstituierte Pyrrole mit  $\text{HgCl}_2$  kondensiert. Durch mühsames Umkristallisieren gelang es, die anfangs zu niedrigen Analysenwerte an die Fehlergrenze zu bringen.

H. FISCHER und R. MÜLLER gewannen bei der Zerlegung der Verbindungen mit  $\text{H}_2\text{S}$  die betreffenden Pyrrole zurück. Das ist erklärlich, wenn die Merkurierung an einem der freien C-Atome stattfindet. Die tetrasubstituierten Pyrrole könnten dann erst nach Eliminierung eines Substituenten reagieren. Bei der Zerlegung müßte sich das entsprechende trisubstituierte Pyrrol isolieren lassen. Das ist in der vorliegenden Arbeit nicht der Fall, sondern es wird das eingesetzte tetrasubstituierte Pyrrol wiedergewonnen. Das läßt den Schluß zu, daß die Verbindungen in Form von Komplexen vorliegen. Das Quecksilber hat, wie zahlreiche Übergangselemente, die Fähigkeit zur Komplexbildung. Im vorliegenden Fall dürfte es sich um Anlagerungskomplexe handeln. Die Spektren des p-Dimethyl-amino-zimtaldehyds mit den  $\text{HgCl}_2$ -Verbindungen deuten auch darauf hin, daß die Bindung am Koordinationszentrum keine besonders feste ist.

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt:



### Papierchromatographie

Es wurde eine Reihe Pyrrole sowie deren Isatinverbindungen papierchromatographisch getrennt. Die Isatinverbindungen wurden vorher säulenchromatographisch über Aluminiumoxyd nach BROCKMANN ge-

reinigt. Die Rundfiltermethode nach RUTTER<sup>11)</sup> erwies sich wegen ihres bedeutenden Trenneffektes als gut brauchbar. Die Pyrrole wurden in 1proz. alkoholischer oder 0,5proz. sodaalkalischer Lösung, die Isatinverbindungen in 2proz. Eisessiglösung auf das Papier 2043b von Schleicher u. Schüll aufgetragen.

### Pyrrole (Abb. 1)

Es wurde ein Gemisch von Alkohol und 25proz. Ammoniak 9:1 verwendet. Als Entwicklungsreagens wurde eine 1proz. Lösung in 10proz. Salzsäure von p-Dimethylamino-zimtaldehyd (DAZ) aufgesprüht. Die Anregung hierzu kam von einer Arbeit von STRELL und KALOJANOFF über Polymethinfarbstoffe<sup>12)</sup>. Das ursprünglich verwendete EHRLICHS-Reagens (DAB) erwies sich als wenig geeignet, da nur ein Teil der Pyrrole bei Zimmertemperatur reagierte. Bei Erwärmung des Chromatogramms reagierte es zwar besser, aber das Papier wurde durch das stark salzsaure Reagens schnell zerstört.

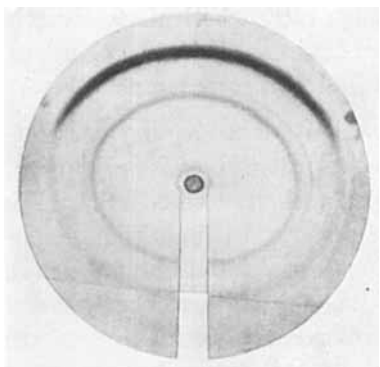


Abb. 1. Papierchromatogramm der Subst. I, II, III, V, Pyrrol, Indol

Folgende Gegenüberstellung soll den Vorteil der Verwendung von DAZ als Pyrrolreagens zeigen:

Es wurde eine 1proz. Lösung von DAZ in 10proz. Salzsäure hergestellt. Mit dieser Lösung wurden zu gleichen Teilen die Lösungen von Pyrrol, I und II versetzt.

1. DAB + Pyrrol Empfindlichkeitsgrenze 0,010 mg/cm<sup>2</sup> (Zimmertemp.)  
DAZ + Pyrrol Empfindlichkeitsgrenze 0,001 mg/cm<sup>2</sup> (Zimmertemp.)
  2. DAB + I Empfindlichkeitsgrenze 0,100 mg/cm<sup>2</sup> bei Erwärmen  
DAZ + I Empfindlichkeitsgrenze 0,010 mg/cm<sup>2</sup> bei Erwärmen
  3. DAB + II Empfindlichkeitsgrenze 0,140 mg/cm<sup>2</sup> bei Erwärmen  
DAZ + II Empfindlichkeitsgrenze 0,003 mg/cm<sup>2</sup> bei Zimmertemp.
- Durchmesser der Rundfilter: 21,5 bzw. 27,5 cm.  
Laufzeit: 15 Stunden.

R <sub>F</sub> -Werte:	II 0,85
	Indol 0,78
	V 0,53
	I 0,15
	III 0,10
	Pyrrol 0,00.

<sup>11)</sup> L. RUTTER, Nature **161**, 435 (1948).

<sup>12)</sup> M. STRELL u. H. KALOJANOFF. Ber. dtsh. chem. Ges. **87**, 1025 (1954).

**Isatinverbindungen (Abb. 2)**

Es wurde als Lösungsmittel ein Gemisch von Kerosen/Pyridin 20:15 verwendet. Kerosen: Petroleumfraktion der Firma Shell A.G. vom Siedebereich 190–225 Grad.



Abb. 2. Papierchromatogramm der Subst. VIII, IX, X, XI, XV

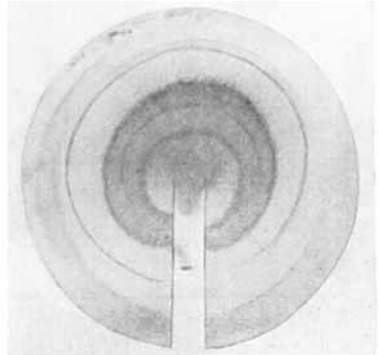


Abb. 3. Papierchromatogramm aus Patientenharn

Laufzeit 4–5 Stunden. Abmessungen der Rundfilter wie oben.

- R<sub>F</sub>-Werte:
- XVI 0,17
  - X 0,22
  - VIII 0,25
  - XII 0,31
  - XV 0,32
  - XI 0,34
  - IX 0,37

Abb. 3 zeigt ein Chromatogramm aus dem Harn eines leberkranken Patienten. In der Mitte ist der Pyrrolabkömmling Urobilinogen zu sehen. Entwicklung des Chromatogramms wie oben bei den Pyrrolen beschrieben.

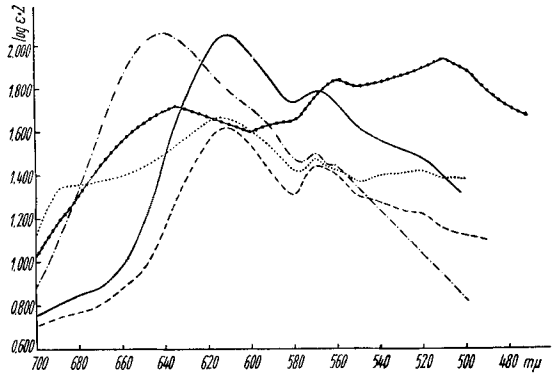


Abb. 4. Spektren der Farbstoffe aus der Reaktion von Subst. I, II, III, V und Indol mit p-Dimethylamino-zimtaldehyd. ——— I + DAZ, - - - - - II + DAZ, ······ III + DAZ, - · - · - V + DAZ, ●-●-● Indol + DAZ

**Spektren**

Die einzelnen Substanzen wurden mit DAB bzw. DAZ kondensiert und die Spektren der Farbstoffe mit einem Spektralphotometer aufgenommen.

Abb. 4 zeigt die Spektren mehrerer Pyrrole und des Indols. Auffallend ist die Übereinstimmung bei den Substanzen I und II. Wahrscheinlich wird bei I die Carboxylgruppe eliminiert, so daß sie dann wie II reagiert. Das Spektrum des Indols unterscheidet sich deutlich von denen der Pyrrole. Hierin liegt eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Pyrrol- und Indolkörpern.

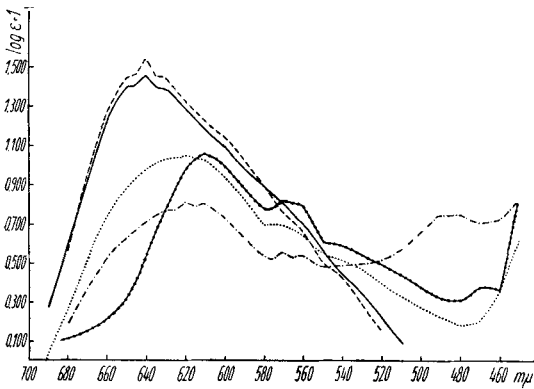


Abb. 5. Spektren der Farbstoffe aus der Reaktion von Subst. XVII, XVIII, XIX, XX, XI mit p-Dimethylamino-zimtaldehyd.

— XX + DAZ, — XXI + DAZ, — XIX + DAZ, — XVII + DAZ, ●—● XVIII + DAZ

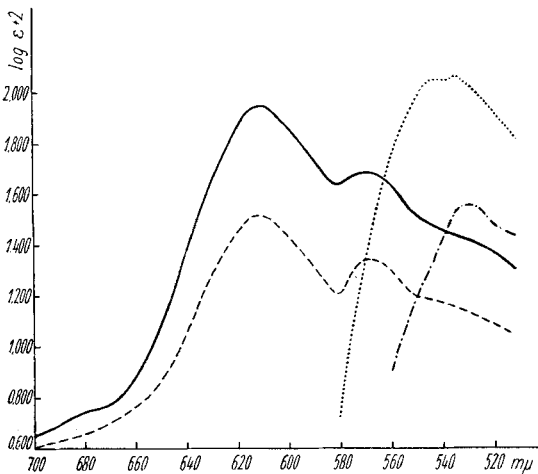


Abb. 6. Vergleich der Spektren der Farbstoffe aus der Reaktion von Subst. I und II mit DAB und DAZ.

— I + DAZ, — II + DAZ, ..... I + DAB, - · - · - II + DAB

Ausbeute: 1,4 g.

Dunkelviolettes Pulver, löslich in Eisessig, Alkohol, Dioxan, Pyridin. Umgefällt aus Eisessig mit Natronlauge.

Abb. 5 zeigt die Spektren der entsprechenden Farbstoffe der  $\text{HgCl}_2$ -Verbindungen mit DAZ.

Abb. 6 zeigt zum Vergleich Farbstoffe aus DAB und DAZ nebeneinander. Es ist in beiden Fällen eine Rotverschiebung der DAZ-Farbstoffe gegen die DAB-Farbstoffe um rund 75  $m\mu$  festzustellen.

## Experimenteller Teil

### Isatinverbindungen

VIII: 2,5 g I wurden in 80  $\text{cm}^3$  Eisessig und 1,75 g Isatin in 20  $\text{cm}^3$  Eisessig gelöst, beide Lösungen filtriert, gemischt und zu dem Gemisch 1  $\text{cm}^3$  50proz. Schwefelsäure gegeben. Nun wurde 5 Minuten gekocht. Nach Abkühlung wurden 50  $\text{cm}^3$  2 n NaOH zugegeben, worauf der Farbstoff ausfiel. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.



Analyse:		C	H
	$C_{26}H_{29}O_5N_3$	ber.: 67,36%	6,31%
	M: 463,51	gef.: 67,68%	6,06%.

IX: 2 g II in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig und 1,75 g Isatin in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden wie oben behandelt.

Ausbeute: 3,2 g.

Dunkelviolette Pulver, löslich in Eisessig, Alkohol, Pyridin, Dioxan. Umgefällt aus Eisessig mit Natronlauge.

Analyse:		C	H
	$C_{17}H_{17}O_3N_2$	ber.: 68,67%	5,76%
	M: 297,33	gef.: 69,17%	5,70%.

X: 2,8 g III in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig und 1,75 g Isatin in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden wie oben behandelt.

Ausbeute: 2,6 g.

Schwarzbraunes Pulver, löslich wie oben.

Analyse:		C	H
	$C_{17}H_{17}O_3N_2$	ber.: 68,67%	5,76%
	M: 297,33	gef.: 69,38%	5,61%.

XI: 3,1 g IV in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig, 1,9 g Isatin in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig, 1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure und 30 cm<sup>3</sup> Natronlauge wurden wie oben behandelt.

Ausbeute: 2,5 g. Dunkelgrünes Pulver.

Analyse:		C	H
	$C_{26}H_{27}O_5N_3$	ber.: 67,66%	5,90%
	M: 461,50	gef.: 67,13%	5,62%.

XII: 0,4 g V, 0,29 g Isatin in je 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, 0,3 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure und 6 cm<sup>3</sup> Natronlauge wurden wie oben behandelt.

Ausbeute: 0,5 g. Dunkelviolette Pulver.

Analyse:		C	H
	$C_{17}H_{17}O_3N_2$	ber.: 68,67%	5,76%
	M: 297,33	gef.: 68,25%	5,95%.

XIII: 1 g Indol in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, 1,26 g Isatin in 14,5 cm<sup>3</sup> Eisessig, 0,7 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure wurden wie oben angesetzt. Bereits während des Kochens fiel der Farbstoff aus. Das Filtrat wurde verworfen.

Ausbeute: 1,8 g.

Dunkelrotes Pulver, schwerlöslich in Eisessig, Alkohol, Dioxan.

XIV: 0,2 g  $\alpha$ -Methylindol in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig, 0,225 g Isatin in 2,5 cm<sup>3</sup> Eisessig und 0,13 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure wurden wie oben behandelt. Auch hier fiel der Farbstoff während des Kochens aus.

Ausbeute: 0,3 g.

Violettrotes Pulver, schwerlöslich in Eisessig, Alkohol, Pyridin.

### HgCl<sub>2</sub>-Verbindungen

XVII: 2 g I wurden in 200 cm<sup>3</sup> n/10 Sodalösung gelöst und die Lösung mit Eisessig auf etwa p<sub>H</sub> 8 gebracht. Dazu wurden 2,7 g HgCl<sub>2</sub> in 75 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben. Nach kurzer Zeit fiel das Reaktionsprodukt als voluminöser Niederschlag aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 3,1 g. Kein Schmelzpunkt.

Umkristallisiert aus Eisessig, kein Schmelzpunkt. Substanz zersetzt sich oberhalb 270°.

Analyse:

Die Einwaage wurde mit schwach durch Eisessig angesäuertem Wasser suspendiert, die Suspension bis fast zum Sieden erhitzt und in der Hitze ein mäßiger Strom von H<sub>2</sub>S eingeleitet. Das HgS wurde abgesaugt und das Quecksilber gravimetrisch bestimmt.

C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> Hg <sub>5</sub>	ber.: 58,75% Hg
M: 1600,76	gef.: 58,12% Hg.

XVIII: 25 g II wurden in 750 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 80 g HgCl<sub>2</sub> in 2 Liter Wasser gegeben. Nach kurzer Zeit fiel das Reaktionsprodukt aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 11,5 g.

Schmp. 235/36°.

Weißer Nadeln. Umkristallisiert aus viel Essigester, Schmp. 250/51°. Die Umkristallisation wurde noch fünfmal wiederholt. Der Schmelzpunkt blieb schließlich konstant 262/63°.

Analyse:

C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> Hg <sub>5</sub>	ber.: 61,95% Hg
M: 1512,74	gef.: 61,12% Hg.

XIX: 4,74 g III wurden in 450 cm<sup>3</sup> n/10 Sodalösung gelöst, dazu eine Lösung von 5,42 g HgCl<sub>2</sub> in 150 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben. Es fiel eine grünliche, gallertartige Masse aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet wurde.

Ausbeute: 6,3 g.

Umkristallisiert aus Eisessig, Schmp. 205/07°.

Nochmals umkristallisiert, Schmp. 210/11°.

Analyse:

C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> Hg <sub>5</sub>	ber.: 56,95% Hg
M: 1654,85	gef.: 56,32% Hg.

XIX wurde in Eisessig gelöst, bei Zimmertemperatur mit H<sub>2</sub>S zersetzt, filtriert, aus dem Filtrat H<sub>2</sub>S durch Kochen vertrieben und das Filtrat einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Äther/Eisessig 10:1 ausgeschüttelt und der Ätherextrakt zur Trockne eingedampft. Der Rückstand hatte einen Schmelzpunkt von 219/22°. Umkristallisiert aus Alkohol, Schmp. 234°.

Mischschmelzpunkt mit III gab keine Depression.

XX: 1 g V in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol wurde mit einer Lösung von 4 g HgCl<sub>2</sub> in 50 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach 2 Tagen hatte sich das Reaktionsprodukt in schwach-rosa Flocken abgesetzt. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 1,4 g.

Schmp. 178/80° u. Z.

Umkristallisiert aus Alkohol, Schmp. 200/01° u. Z. Nochmals umkristallisiert, Schmp. 205/07° u. Z.

Analyse:

$C_{20}H_{24}O_8N_2Cl_8Hg_5$  ber.: 58,75% Hg  
M: 1600,76 gef.: 58,23% Hg.

XXI: 1 g VII in 80 cm<sup>3</sup> Alkohol wurde mit einer Lösung von 4 g HgCl<sub>2</sub> in 50 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach 2 Tagen setzte sich das Reaktionsprodukt kristallin ab. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 1,3 g.

Schmp. 154/56°. Umkristallisiert aus Alkohol, Schmp. 193/96°.

Analyse:

$C_{10}H_8O_4N_2Cl_8Hg_5$  ber.: 66,56% Hg  
M: 1400,54 gef.: 66,03% Hg.

*Berlin, I. Medizinische Klinik der Charité Klinisch-chem. Labor,  
Prof. Dr. J. Brugsch.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1956.