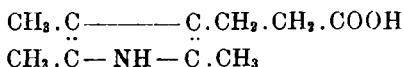


$C_{10}H_{15}NO_2$. Ber. C 66.29, H 8.28, N 7.73.
Gef. • 66.13, » 8.33, » 7.83.

Diese Säure ist möglicherweise identisch mit der von H. Fischer und E. Bartholomäus¹⁾) aus Phonopyrrol-carbonsäure und Natriummethylat, und von H. Fischer und H. Röse²⁾ durch Einwirkung von Natriummethylat auf Bilirubin und Hemibilirubin erhaltenen Säure, für welche aus der Darstellung die Konstitution



hervorgeht. Die Autoren fanden den Schmelzpunkt der Säure gegen 90° und des Pikrats bei 126—128°. Wir konnten keinen direkten Vergleich anstellen, weil uns vorläufig unser Material ausgegangen ist.

Aus unserer freien Säure bildeten wir das Pikrat zurück und es zeigte wiederum nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigäther den Schmp. 132°.

119. O. Piloty und J. Stock: Über das Hämopyrrol.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 8. März 1913.)

Wir haben unsere Untersuchung über das Hämopyrrol noch über das in unseren früheren Mitteilungen³⁾ veröffentlichte Maß fortgeführt, weil uns diese Untersuchung zeigte, daß neben den sogenannten basischen Hauptprodukten der Aufspaltung des Hämins mittels Jodwasserstoffs, dem Hämopyrrol a bis e, noch eine Anzahl weniger leicht faßbarer basischer Bruchstücke entsteht. Für die Beurteilung der Konstitution des Hämins sind diese in geringerer Menge auftretenden Spaltstücke nicht minder wichtig als die sogenannten Hauptprodukte. Ferner glauben wir Anhaltspunkte dafür zu haben, daß einzelne dieser in geringerer Menge gefundenen Stücke nur deshalb nicht auch der Menge nach als Hauptprodukte erscheinen, weil ihre Natur ihr Auffinden erschwert.

Außerdem erscheint uns für die vergleichende Untersuchung des Hämins mit anderen Farbstoffen dieser Gruppe eine für das Hämin möglichst exakt und vollständig durchgeführte Methode der Auf-

¹⁾ H. 43, 67. ²⁾ B. 46, 439 [1913].

³⁾ A. 366, 237; 377, 314; 392, 215; B. 42, 4693 [1909].

spaltung und Isolierung der einzelnen Bruchstücke eine unerlässlich notwendige und grundlegende Vorbedingung. Wir sind mit der Ausarbeitung einer solchen Methode beschäftigt und werden an anderer Stelle die Ergebnisse mitteilen. In dieser vorliegenden Abhandlung wollen wir nur vorläufig mitteilen, daß es uns gelungen ist, das Roh-Hämopyrrol in zwei Teile zu zerlegen, von denen der eine ein Basengemisch darstellt, das mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung leicht krystallierende Salze bildet, der andere Teil aber aus einem Basengemisch besteht, das mit Pikrinsäure teils gar keine, teils in Äther leicht lösliche Pikrate bildet (dabei ist Hämopyrrol d = Phyllopyrrol zu den schwerer löslichen gerechnet). Wir nennen aus Gründen der leichteren publizistischen Handhabung den schwer löslichen Pikrate liefernden Teil des Hämopyrrols Hämopyrrol I und den anderen leicht lösliche Pikrate liefernden Anteil Hämopyrrol II. Von der Gesamtmenge des Roh-Hämopyrrols stellt das Gemisch Hämopyrrol II ca. 12—13%.

Das Hämopyrrol II besteht zu mehr als der Hälfte aus Pyrrolen mit weniger als 8 Kohlenstoffatomen, die anderen Anteile scheinen Pyrrole mit 8 Kohlenstoffatomen zu enthalten.

Wegen der wenig ausgeprägten Eigenschaften der einzelnen Bestandteile des Hämopyrrols II ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, eine völlige Trennung herbeizuführen; jedoch können wir schon jetzt sagen, daß es aus mindestens drei Komponenten bestehen muß, welche zu den bis jetzt bekannten fünf Hämopyrrolen hinzukommen, und daß die niedrigst siedende Fraktion ein dem Hämopyrrol ähnliches Produkt enthält, das ein sehr leicht lösliches orange-farbiges Pikrat vom Schmelzpunkt ca. 108° liefert. Ferner fanden wir im Hämopyrrol II einen sehr hoch siedenden Anteil, der Eigenschaften besitzt, welche denen des freien Bis-dimethyl-pyrrols, welches Piloty und S. J. Thannhauser resp. R. Wilke kürzlich synthetisch darstellten und beschrieben haben, durchaus ähnlich sind.

Durch diese vorläufige Mitteilung wollen wir uns die genauere Untersuchung der von uns entdeckten Anteile des Roh-Hämopyrrols vorbehalten.

Experimentelles.

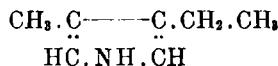
Die ätherische Lösung des Roh-Hämopyrrols wurde mit zehnprozentiger feucht-ätherischer Pikrinsäure-Lösung behandelt, bis auch nach dem starken Einengen des Filtrats der gefällten Pikrate kein krystallisiertes Salz mehr zu erhalten war.

Die Aufarbeitung der so erhaltenen krystallisierten Pikrate werden wir an anderer Stelle mitteilen. Die stark konzentrierte Mutterlauge

dieser Pikrate stellt eine durchsichtig dunkelbraune Lösung dar. Aus dieser Lösung können sämtliche noch an Pikrinsäure gebundenen Basen durch niedrig siedenden Petroläther vollständig als dunkelbrauner Sirup gefällt werden. Die petrolätherische Lösung liefert nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das

Hämopyrrol a,

welches wir schon früher¹⁾ beschrieben haben und durch seinen konstanten Sdp. 74—75° bei 13.5 mm charakterisierten und für welches wir die Zusammensetzung C₇H₁₁N und durch Überführung in Methyl-äthyl-maleinimid die Konstitution



feststellten. Wir haben uns von neuem überzeugt, daß das Hämopyrrol a so schwach basisch ist, daß es mit Pikrinsäure überhaupt kein Salz bildet, indem wir das Öl mit der molekularen Menge gepulverter Pikrinsäure durchmischten, das Gemisch nach einiger Zeit mit wenig trocknem Äther durchkneteten und dann mit Petroläther fällten. Es fällt nur Pikrinsäure aus, während das sämtliche Hämopyrrol a aus der fast farblosen petrolätherischen Lösung, nach Entfernung sehr geringer Mengen mechanisch gelöster Pikrinsäure durch Natronlauge, durch Destillation wieder gewonnen wurde.

Nach der Isolierung des Hämopyrrols a wurde das durch Petroläther aus der Mutterlauge der Roh-Hämopyrrol-pikrate gefallte sirupöse Pikratgemisch wiederum in alkoholfreiem Äther aufgenommen, wobei etwas überschüssige Pikrinsäure zurückblieb. Durch Schütteln mit viel Wasser und eben hinreichenden Mengen Natronlauge wurde die ätherische Lösung von Pikrinsäure befreit und die Basen in Freiheit gesetzt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterließ ein braun gefärbtes Öl, das wir in vier Fraktionen teilten.

Faktion I (59—73° bei 10 mm Druck).

Da Hämopyrrol a in dieser und den folgenden Fraktionen nicht vorhanden sein kann und Hämopyrrol b, c und d bei 10 mm Druck Siedepunkte über 80° besitzen, so müssen in dieser Fraktion entweder sehr niedrige homologe Pyrrole oder gleichfalls niedrig siedende N-substituierte Pyrrole enthalten sein. Die Analyse dieses Gemisches ergab auf C₇H₁₁N stimmende Zahlen.

0.1477 g Sbst.: 0.4181 g CO₂, 0.1366 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 730 mm).

¹⁾ A. 392, 215.

$C_7H_{11}N$. Ber. C 77.06, H 10.18, N 12.84.
Gef. » 77.20, » 10.35, » 13.12.

Bei dieser Fraktion machten wir einen vorläufigen Versuch, daraus ein krystallisiertes Derivat zu isolieren. Wir vermischtten das Öl mit einer äquimolekularen Menge feinstgeulverter Pikrinsäure, wobei sich das Gemisch gelinde von selbst erwärme und allmählich zu einer zähen, von Krystallen durchsetzten Masse erstarre. Nach dem Behandeln mit trocknem Äther hinterblieb ein orangerot gefärbtes Krystallpulver und die ätherische Lösung nahm eine dunkelrotbraune Farbe an. Aus dieser ätherischen Lösung wurde die Base wieder regeneriert. Durch wiederholtes Auflösen des orangefarbenen Niederschlags in Essigäther und fraktionierte Behandlung der Lösung mit Petroläther konnten wir ein in sehr kleinen derben prismatischen Nadeln krystallisierendes Salz vom Schmp. 107—108° erhalten; es ist ziemlich schwer in Benzol und Äther, ziemlich leicht in Toluol, spielend leicht in Alkohol und Essigäther, nicht unzersetzt in Wasser löslich. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der Pikrinsäure so ähnlich, daß wir bis jetzt das Salz nicht vollständig von dieser Säure befreien konnten und möglicherweise stellt der angegebene Schmelzpunkt einen Mischschmelzpunkt von Pikrinsäure und dem neuen Körper dar. Schon beim Versuch, eine größere Menge des Salzes aus Toluol umzukrystallisieren, zersetzte sich dasselbe unter Abscheidung von Pikrinsäure. Wir konnten es deshalb bis jetzt nicht analysieren und nennen, bis wir wieder im Besitze hinreichender Mengen sind, die dem Salz zugrunde liegende Base Hämopyrrol f. Dem Aussehen und den Eigenschaften nach ähnelt sie sehr dem Hämopyrrol e.

Aus der Toluollösung dieses Pikrats regenerierten wir wieder das Öl. Es siedete bei 77—78° bei 16.5 mm Druck.

0.1280 g Sbst.: 0.3608 g CO_2 , 0.1166 g H_2O . — 1142 g Sbst.: 13 ccm N (18°, 723 mm).

$C_7H_{11}N$. Ber. C 77.06, H 10.18, N 12.84.
Gef. » 76.95, » 10.12, » 12.71.

Fraktion II

stellt die Hauptmenge des Hämopyrrols II dar und siedete bei 10 mm von 72—79.5°. Diese Fraktion ist noch nicht näher untersucht, ebenso wie die

Fraktion III,

welche bei 10 mm von 80—90° siedete und wahrscheinlich noch geringe Mengen von Hämopyrrol d (Phyllopyrrol) enthält.

Zu den Fraktionen I—III ist zu erwähnen, daß sie zum großen Teil aus dem dickflüssigen Roh-Hämopyrrol II ganz langsam herausdestillierten, indem eine oft bis 180° gesteigerte Außentemperatur nötig war, um die Destillation zu unterhalten. Trotzdem siedeten die Destillate bei den niedriger angegebenen Temperaturen. Die Destillation bietet also ein Bild, als ob ein Teil der gewonnenen Pyrrole aus ihren *bis*-Verbindungen erst bei der Destillation durch Spaltung entstünde.

F r a k t i o n I V

umfaßt diejenigen basischen Bruchstücke des Hämins, welche bei 11 mm von 96° aufwärts destillierten. Ein großer Teil dieses Gemisches destilliert bei niedrigem Druck langsam als dickflüssige, zähe Flüssigkeit um 160° über. Da wir nun glaubten, daß diese Fraktion *bis*-Verbindungen enthalten könnte, welche ungespalten destillierten, haben wir das Bis-dimethyl-pyrrol zum Vergleiche herangezogen und eine sehr große Übereinstimmung dieser Substanz mit einem großen Teil der Fraktion IV konstatieren können.

Das durch Synthese erhaltene α,β -Dimethyl-pyrrol wurde in absolutem Äther aufgelöst und die Lösung bis zur Sättigung mit gasförmiger, sorgfältig getrockneter Salzsäure unter guter Kühlung behandelt. Sehr bald beginnt die krystallinische Ausscheidung des salzauren Salzes des *bis*-Pyrrols. Die ätherische Lösung wurde abgegossen, das Salz in wenig Eiswasser aufgenommen und die wäßrige Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich das Bis-dimethyl-pyrrol als nahezu farbloses, dickflüssiges Öl abschied. Durch Ausäthern wurde die *bis*-Verbindung gewonnen und schließlich destilliert. Sie destilliert bei 15 mm bei ca. 163—167° langsam als sehr dickflüssiges Öl von schwach grüngelber Farbe über, genau so wie die höchstsiedenden Anteile des Roh-Hämopyrrols und des Hämopyrrols II. In der Vorlage erstarrt das Produkt in der Kältemischung allmählich zu einer fast farblosen krystallinischen Masse. Auf Ton ausgestrichen, wurde das Produkt ganz farblos und zeigte nach dem einmaligen Umkristallisieren aus wenig Petroläther den Schmp. 82° (84—85° Piloy und Thannhauser).

0.1572 g Sbst.: 0.4348 g CO₂, 0.1364 g H₂O. — 0.1393 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 726 mm).

(C₆H₁₁N)₂. Ber. C 75.79, H 9.50, N 14.74.
Gef. » 75.44, » 9.71, » 14.70.

Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß im Hämopyrrol dem Bis-dimethyl-pyrrol sehr ähnliche Verbindungen, wenn nicht gar das Bis-dimethyl-pyrrol selbst, enthalten sind.

Die Wichtigkeit der Aufklärung der in diesen Fraktionen enthaltenen Bruchstücke des Hämins für die Aufklärung der Konstitution des letzteren geht aus unseren früheren Betrachtungen hierüber hervor. Indessen sind zu dieser Aufklärung große Mengen Materials erforderlich, deren Darstellung eine ziemliche Zeit in Anspruch nimmt. Daher sehen wir uns zu unserem Leidwesen unter den obwaltenden Umständen zu dieser unvollständigen und vorläufigen Mitteilung gezwungen.

120. Georg Lockemann und Franz Lucius:
Zur Kenntnis des Salicylidien-phenylhydrazins.

[Aus d. Chem. Abt. d. kgl. Inst. f. Infektionskrankh. »Robert Koch«, Berlin.]

(Eingegangen am 26. März 1913.)

In der Absicht, die Isomerieverhältnisse bei Hydrazonen näher zu studieren, wurden wir durch eine frühere Mitteilung von H. Biltz¹⁾ dazu veranlaßt, uns mit dem Salicylidien-phenylhydrazin zu beschäftigen. H. Biltz schreibt, daß es ihm in Gemeinschaft mit Alb. Grimm gelungen sei, von dem genannten, bei 142° schmelzenden Hydrazon eine isomere Modifikation vom Schmp. 104—105° zu gewinnen und damit das erste Paar stereochemisch-isomerer Phenylhydrazone von Aldehyden darzustellen. Leider wurde unsere Hoffnung, hier geeignete Untersuchungsobjekte zu finden, wiederum getäuscht, da es uns ebenso wenig wie beim Benzyliden-phenylhydrazin²⁾ gelang, das beschriebene Isomere zu erhalten.

Es zeigte sich bei unseren Versuchen, daß das Salicylidien-phenylhydrazin allerdings in isomeren Formen auftreten kann, die sich aber nicht (oder nicht wesentlich) durch den Schmelzpunkt, sondern nur durch Krystallform, Farbe und Löslichkeit von einander unterscheiden. Ihre Entstehung hängt lediglich von den Krystallisations- und Belichtungsbedingungen ab. Es handelt sich also nicht um chemische, sondern um eine physikalische Isomerie. Wir können drei Isomere unterscheiden und wollen sie mit α , β , γ bezeichnen.

Das α -Hydrazon bildet sich bei langsamer Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol in rechteckigen Prismen oder Täfelchen, die unter Lichtausschluß hellgrün bis dunkler grün aussehen und im Licht grau-gelb bis bräunlich-gelb werden. Außer durch Licht wird die Farbe auch durch saure und alkalische Reaktion der

¹⁾ B. 27, 2288 [1894]. ²⁾ B. 46, 150 [1913].