

lung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Imidchlorid scheidet sich oft erst über Nacht aus. Man filtriert ab, löst in kaltem Wasser, filtriert rasch und läßt stehen; es scheidet sich das Chloracetyl-Produkt schon in der Kälte aus. Umkristallisiert aus Alkohol: Schmp. 163°. Ehrlichs Reagens bei Erwärmen schwach positiv. Der Staub des Produktes reizt stark zum Niesen.

0.1026 g Sbst.: 0.2035 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1099 g Sbst.: 5.7 ccm N (15°, 727 mm).

C₁₁H₁₄O₃N Cl. Ber. C 54.17, H 5.79, N 5.75.
Gef. » 54.12, » 5.91, » 5.88.

2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-cyanacetyl-pyrrol (VIII). (W.)

0.5 g Chloracetonitril-Produkt, in 15 ccm Alkohol gelöst, werden mit 0.2 g Kaliumcyanid, in wenig Wasser gelöst, versetzt und 4 Stdn. gekocht. Die Lösung färbt sich gelb. Man läßt erkalten und versetzt bis zur Trübung mit Wasser und Eisstückchen. Nach langerem Stehen krystallisiert der Körper aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ihn rein: Schmp. 172—173°.

0.0948 g Sbst.: 10 ccm N (16°, 723 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₂. Ber. N 11.96. Gef. N 11.86.

173. Hans Fischer und Max Schubert: Synthetische Versuche mit Blutfarbstoff-Spaltprodukten und Komplexsalz-Bildung bei Dipyrryl-methenen (I. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 24. März 1923.)

Durch die Arbeiten von H. Fischer und Bartholomäus¹⁾ ist bewiesen, daß im Blutfarbstoff die Pyrrolkerne durch Kohlenstoffatome in α -Stellung verknüpft sind, und früher schon sind auch die Spaltprodukte des Blutfarbstoffs für synthetische Versuche herangezogen worden, sowohl von H. Fischer als auch von O. Piloy. Bei diesen Versuchen sind bis jetzt jedoch nur bimolekulare Pyrrole mit gleichen Substituenten erhalten worden, und nachdem in der Bilirubinsäure zuerst von Fischer und Röse²⁾, etwas später von Piloy und Thannhäuser³⁾ eine Kombination eines basischen Oxy-pyrrols mit einer Pyrrol-carbonsäure erhalten wurde, ist das wichtigste Ziel zunächst: die Kombination eines basischen Blutfarbstoff-Derivates mit einer sauren Komponente. Die bisherigen Methoden sind für diese Synthesen nicht ausreichend, weil sowohl durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge wie auch von Glyoxal immer nur gleichartige Pyrrole in Kombination gebracht werden können, während man bei Anwendung der Pyrrol-aldehyde als zweite Komponente ein beliebiges Pyrrol verwenden kann. Als Ausgangsmaterial benutzten wir zunächst das Kryptopyrrol, das in den Aldehyd übergeführt werden sollte.

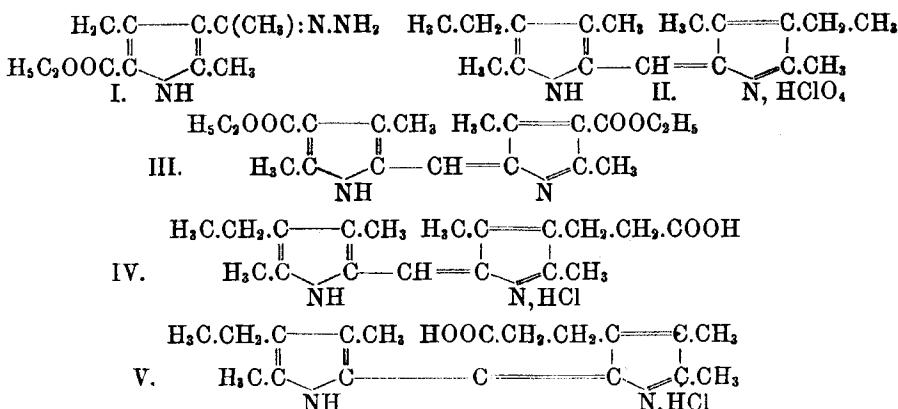
Das Kryptopyrrol wurde von H. Fischer und Bartholomäus⁴⁾ als Spaltprodukt des Blutfarbstoffes bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff aufgefunden. Synthetisch ist es schon früher von Knorr und Heß gewonnen worden⁵⁾.

¹⁾ H. 84, 266. ²⁾ B. 45, 1579 [1912]. ³⁾ B. 45, 2393 [1912].

⁴⁾ B. 45, 1979 [1912]. ⁵⁾ B. 44, 2758 [1911].

Eine Hauptschwierigkeit für die synthetischen Versuche ist die Gewinnung des Kryptopyrrols selbst. Die Gewinnung aus dem Blutfarbstoff ist natürlich ausgeschlossen, weil die Kosten viel zu beträchtlich wären. Die Synthese stößt auf Schwierigkeiten und zwar in bezug auf die Ausbeute, denn Knorr und Heß, dann Willstätter und Asahina⁶⁾ erhielten nur 20% Ausbeute.

Wir versuchten nun zunächst die Darstellung dieses Pyrrols zu verbessern und zwar durch Verarbeitung eines krystallisierten Produktes. Außer den Hydrazonen sind auch die Semicarbazone der Ketone durch Erhitzen mit Äthylat reduzierbar, und es wurde deshalb das Semicarbazone des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols dargestellt. Dieses ist krystallisiert; jedoch ist die Ausbeute so schlecht, daß dieser Weg sich als nicht gangbar erwies. Das Hydrazon konnte in Bestätigung der alten Versuche nicht isoliert werden, weil offenbar bei ihm eine enorme Tendenz vorliegt, in das Ketazin überzugehen. Dieses ist das allein krystallisierende Produkt und durch Natriumalkoholat nicht reduzierbar. Interessanterweise nun gelingt es, bei Verwendung von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol glatt das Hydrazon von der Formel I zu erhalten. Versuche, aus diesem Hydrazon das langgesuchte Hydrazon des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols zu erhalten, sind im Gange.



Wenn man dieses Hydrazon I nicht isoliert, sondern direkt das Einwirkungsprodukt des Hydrazin-Hydrates auf das Pyrrol der Reduktion mit Natriumäthylat unterwirft, so erhält man hierbei das Kryptopyrrol in einer Ausbeute von 36%, einmal wurden sogar 50% erzielt. Berücksichtigt man, daß für die Darstellung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols das entsprechende Carbäthoxyderivat zuerst verseift und dann entcarboxyliert werden muß, so ist durch diesen Kunstgriff der direkten Verwendung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrols eine ganz erhebliche Steigerung der Ausbeute auf mindestens das Doppelte erzielt.

Neben dem Kryptopyrrol wurde gelegentlich ein Pyrrol beobachtet, das die Ehrlich'sche Aldehyd-Probe intensiv zeigte und ein Pikrat vom Schmp. 212° gab, jedoch reichte die erhaltene Menge zur näheren Untersuchung nicht aus. Im Kolbenrückstand der Wasserdampf-Destillation konnte regelmäßig eine beträchtliche Menge des von Fischer und Bartholomäus⁷⁾ isolierten Ketazins des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols isoliert werden.

⁶⁾ B. 44, 3709 [1911].

⁷⁾ B. 44, 3313 [1911].

Das Kryptopyrrol wurde umgesetzt mit Chlor-acetonitril zum 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-chloracetyl-pyrrol, das mit Dimethylamin sich umsetzen läßt zu dem in Form des Chlorhydrates schön krystallisierenden 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-[dimethylamino-acetyl]-pyrrol.

Mit Blausäure nach der Gattermannschen Methode entsteht der schön krystallisierende Kryptopyrrol-aldehyd. Als Zwischenprodukt wurde ein stickstoff-haltiger Körper erhalten, das entsprechende C-Dipyrryl-methylamin, über das demnächst berichtet werden soll. Den Kryptopyrrol-aldehyd charakterisierten wir durch das Semicarbazon und das Oxim. Wir zweifeln nicht, daß man vom Oxim aus leicht zum Nitril gelangt. Der Kryptopyrrol-aldehyd steht in naher Beziehung zum Phyllo-pyrrol. Das Semicarbazon gab in der Tat mit Natriumäthylat Phyllo-pyrrol. Wir wandten uns dann weiterhin der Synthese bimolekularer Methen-pyrrole zu und kondensierten den Kryptopyrrol-aldehyd mit Hilfe von Überchlorsäure zu dem schön krystallisierten Perchlorat des Bis-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol]-methens (II).

Es zeigt sich auch hier, daß die Kondensation unter Abspaltung von Ameisensäure erfolgt in Bestätigung früherer Resultate. Interessant verlief der Versuch der Kondensation des Kryptopyrrol-aldehyds mit 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol. Anstelle des erwarteten Kondensationsproduktes aus den beiden genannten Körpern wurde erhalten das Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol]-methen (III). Die Kohlenstoffbrücke ist also dem zugesetzten Pyrrol-aldehyd entnommen worden, der seine Aldehydgruppe in Form von Ameisensäure hat hergeben müssen zur Erzeugung des genannten Methens. Es ist das Resultat umso überraschender, als hier die Aldehydgruppe relativ fest gebunden ist, insofern, als die Reduktion über das Semicarbazon zum Phyllo-pyrrol ja glatt gegangen ist. Das berechtigt zu der Hoffnung, daß es gelingt, in dem oben beschriebenen Kryptopyrrol-methen die α -ständigen Methylgruppen schließlich durch Hydroxyl zu ersetzen und so das Ausgangsmaterial für die Synthese der Xanthobilirubinsäure zu erhalten.

Umso überraschender war es nun, daß die Kondensation des Kryptopyrrol-aldehyds mit der Kryptopyrrol-carbonsäure⁸⁾ sowohl, als auch mit der Hämopyrrol-carbonsäure zu den Methenen IV und V glatt gelingt.

Ob die Konstitution entsprechend den Formeln IV und V richtig wiedergegeben ist, wird sich herausstellen, wenn wir die in Arbeit genommenen Aldehyde der Häm- bzw. Kryptopyrrol-carbonsäure mit Kryptopyrrol umsetzen. Es wird sich dann zeigen, ob die oben beschriebenen Methene entstehen oder Isomere

⁸⁾ Der besseren Übersicht halber bezeichnen wir die dem Kryptopyrrol entsprechende Carbonsäure als Kryptopyrrol-carbonsäure, die dem Hämopyrrol entsprechende als Hämopyrrol-carbonsäure und die dem Phyllo-pyrrol entsprechende als Phyllo-pyrrol-carbonsäure analog einer Nomenklatur, wie sie schon von Küster (H. 82, 467) und Hammarsten (Lehrbuch der physiol. Chemie) benutzt worden ist. Es bedeutet dies eine erhebliche Vereinfachung der Nomenklatur. Der einzige Einwand, der dagegen zu machen ist, ist der, daß der Name Phono-pyrrol-carbonsäure verschwindet. Piloty, der Entdecker der Phono-pyrrol-carbonsäure, hat jedoch diese Säure zuerst selbst als Hämopyrrol-carbonsäure bezeichnet, und ich glaube daher, daß man deshalb auch Piloty gegenüber durch die Wiedereinführung des alten Namens kein Unrecht begeht. H. Fischer.

resultieren. Daß die nämlichen Umsetzungen mit Hämopyrrol im Gange sind, ist selbstverständlich.

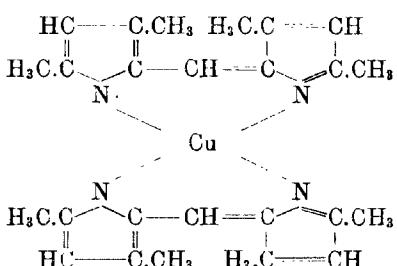
Die Methene IV und V sind schön krystallisiert in Form der Chlorhydrate. Damit ist die Hälfte des Blutfarbstoffs synthetisch zugänglich. Die vermutlich schwierigere Aufgabe der weiteren Kombination der erhaltenen Methene ist in Angriff genommen und ebenso der Versuch, von Methen IV durch Oxydation zur Xanthobilirubinsäure zu gelangen; wir hoffen, bald Näheres darüber berichten zu können.

Materialmangel hat uns verhindert, die Methene IV und V auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure zu prüfen. Aus der Bilirubinsäure haben H. Fischer und Röse das Oxiin der Hämopyrrol- und nicht der Kryptopyrrol-carbonsäure erhalten, wie eigentlich zu erwarten wäre. Die Nachprüfung dieses Resultates am synthetischen Material behalten wir uns ausdrücklich vor.

Selbstverständlich haben wir uns auch wiederum bemüht, Metalle in die neugewonnenen Methene komplex einzuführen, und dies ist uns diesmal gelungen. Von Fischer und V. Luckmann⁹⁾ sind Versuche gemacht worden, in Dipyrryl-phenyl-methan-Farbstoffe Eisensalze komplex einzuführen. Es wurden aber nur Molekular-Verbindungen erhalten. Auch Dipyrryl-methane gaben solche Molekular-Verbindungen mit Eisenchlorid, wobei Oxydation zum Methen erfolgte. Diese Oxydation zum Methen ist zuerst von Piloty festgestellt worden, wobei er aber übersah, daß dabei zunächst eine Molekular-Verbindung mit Eisenchlorid entsteht, die jedoch äußerst unbeständig ist und beim Umkristallisieren aus Alkohol zerfällt unter Bildung des von Piloty beschriebenen Methens. Bei den Porphyrinen nun gelingt es ganz besonders leicht, Kupfer einzuführen, und das war der Grund, weshalb wir zunächst die komplexen Kupfersalze angingen, und zwar mit Hilfe von Eisessig-Kupferacetat, einer von Zaleski¹⁰⁾ eingeführten Methode, die bei den Porphyrinen sehr gute Resultate ergibt, hier jedoch versagt.

Wir wandten nun ammoniakalische Kupferlösung an und hatten damit ausgezeichnete Erfolge. Zunächst führten wir das Kupfer komplex in das Tetramethyl-dipyrryl-methen ein.

Nach der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung enthält das Kupfersalz 4 Pyrrolkerne auf 1 Kupfer, und es kommt ihm demgemäß folgende Konstitutionsformel zu:



Eine analoge Verbindung ist kürzlich von K. Kunz¹¹⁾ aus Indigblau mit großer Wahrscheinlichkeit dargestellt worden. Im Gegensatz zu dem dort angegebenen Körper ist unser Kupfersalz leicht umkristallisierbar, ebenso wie die übrigen bis jetzt gewonnenen Kupfersalze. Daß das Kupfer komplex eingetreten ist, geht auch aus dem spektroskopischen Verhalten hervor, wenn auch der spektroskopische Befund nicht übereinstimmt mit den Kupfersalzen der Porphyrine. Bei diesen zeigen sich spektroskopisch mehrere Absorptionsstreifen, während hier nur ein Streifen erscheint. Dieser Unterschied kann allerdings auch leicht bedingt sein durch das Fehlen einer C-Brücke zwischen den beiden Dipyrryl-methenen. Gelingt es, die beiden Me-

⁹⁾ H. 115, 80.

¹⁰⁾ H. 37, 54, 43, 11.

¹¹⁾ B. 55, 3688 [1922].

thingruppen unter Dehydrierung miteinander zu verbinden, so müßte das allein schon auf die Farberscheinung einen enormen Effekt ausüben; denn bis zu einem gewissen Grade wäre diese Reaktion zu vergleichen mit der intensiven Farbenerscheinung des »Gräbeschen Kohlenwasserstoffs« im Gegensatz zum farblosen Tetraphenyl-äthylen. Daß unser Komplexsalz auch sonst nicht in vollständige Analogie mit den Verhältnissen beim Blutfarbstoff zu setzen ist, geht weiterhin aus der Tatsache hervor, daß es gegen saure Einflüsse sehr unbeständig ist (so ist es verständlich, daß mit der Eisessig-Methode das Kupfer nicht einführbar ist), gegen alkalische dagegen sehr resistent.

Interessant ist, daß wir bei der Lösung des eben erwähnten freien Methens in Eisessig eine intensive Grünfärbung beobachtet haben, die durchaus erinnert an die Grünfärbung, die beim längeren Stehen von Bilirubin in Eisessig entsteht. Man beobachtet dann im Spektroskop einen charakteristischen Streifen im Rot von λ 600 bis λ 630. Es ist dies offenbar dieselbe Reaktion, die H. Fischer und Bartholomäus¹²⁾ schon vor 10 Jahren bei der Einwirkung von heißem Eisessig auf verschiedene Dipyrryl-methane beobachtet haben. Auch mit konz. Salzsäure und 20-proz. Überchlorsäure entsteht das charakteristische Absorptionsspektrum. Mit Überchlorsäure waren 3 Absorptionsstreifen zu beobachten von λ 575 bis λ 598, von λ 550 bis λ 525 und von λ 490 bis λ 430. Diese Absorptionsstreifen erinnern insbesondere an die Spektral-Erscheinung der Chlorophyll-Derivate. Über die zugrundeliegenden Körper hoffen wir bald berichten zu können. Hervorzuheben ist auch noch, daß das genannte Methen die Ehrlichsche Aldehyd-Reaktion nicht gibt und auch mit Diazobenzol-sulfinsäure nicht reagiert, obwohl es bestimmt 2 freie CH-Gruppen, allerdings in β -Stellung enthält. Es kann also die Tatsache, daß Bilirubin und Porphyrine die Ehrlichsche Aldehyd-Reaktion nicht geben, nicht unbedingt gegen das Vorkommen von freien Methingruppen in den Pyrrolkernen verwendet werden. In seiner Färbe-eigenschaft erinnert das Tetramethyl-dipyrryl-methen auch sehr an das Bilirubin, indem es die Haut intensiv gelb färbt.

In die Methene IV und V gelingt es nach der gleichen Methode ebenfalls Kupfer einzuführen. Mit der Einführung von Magnesium, Eisen und anderen Schwermetallen sind wir zurzeit beschäftigt. Diese Funde sind nach verschiedener Richtung hin von Wichtigkeit. Es ist damit ein weiterer Beweis geliefert, daß die Struktur der Dipyrryl-methene wirklich in nahe Beziehung zum Blutfarbstoff zu bringen ist, während bis jetzt ja dieser Beweis nur für den Gallenfarbstoff erbracht worden ist, dadurch, daß ein solches Methen, die Xantho-bilirubinsäure von Fischer und Röse¹³⁾ aus Bilirubin und seinen Derivaten erhalten worden ist.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Xantho-bilirubinsäure auch nach diesem neuen Verfahren kein komplexes Kupfersalz gibt, dagegen geben das Bilirubin, Meso-bilirubin und Meso-bilirubinogen, beim Kochen mit Eisessig-Kupferacetat, wie H. Fischer und P. Meyer¹⁴⁾ gezeigt haben, komplexe Kupfersalze, die zwar krystallisiert nicht erhalten wurden. Trotzdem erscheint uns der Schluß berechtigt, daß die Komplexsalz-Bildung beim (wenn auch in Umsetzung begriffenen) Bilirubin beweist, daß neben der Xantho-bilirubinsäure-Struktur noch die Dipyrryl-methen-Struktur vorkommen

¹²⁾ H. 83, 55.

¹³⁾ B. 46, 439 [1913].

¹⁴⁾ H. 75, 339 u. a. a. O.

bzw. sich bilden muß, die zwei Pyrrole enthält, also analog gebaut ist den oben beschriebenen Methenen IV und V oder auch II. Es scheint bemerkenswert, daß das Methen aus 2 Mol. Phonopyrrol-carbonsäure kein Komplexsalz gibt, wohl aber der Ester. Die Bildung der Komplexsalze hängt also zweifellos mit der Basizität des Gesamtkomplexes zusammen, was auch schon früher vermutet wurde.

Schließlich sei noch erwähnt, daß durch Umsetzung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrols mit konz. wäßrigem Ammoniak leicht das Amid erhalten werden kann.

Der Direktion der Höchster Farbwerke, insbesondere Hrn. Generaldirektor Haeuser, sind wir zu größtem Dank verpflichtet für die Schenkung einer größeren Menge von Acetyl-aceton, wodurch diese Arbeit sehr wesentlich unterstützt wurde.

Beschreibung der Versuche.

Semicarbazone des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols.

0.5 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol (1 Mol.) wurden mit der konz. wäßrigen Lösung von 0.4 g salzaurem Semicarbazid (1 Mol.) und der alkohol. Lösung von 0.4 g Kaliumacetat (1 Mol.) gemischt. Durch Zusatz von Alkohol und Wasser wurde das Ganze in Lösung gebracht und 4 Stdn. am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde die Lösung im Vakuum stark konzentriert, die abgeschiedene Krystallisation mit Alkohol und Wasser ausgewaschen. Umkristallisiert durch Lösen in Alkohol und Konzentrieren dieser alkohol. Lösung: 0.1 g vom Schmp. 203—204°.

0.11 g Sbst.: 28.8 ccm N (19°, 722 mm).

$C_9H_{14}ON_4$. Ber. N 28.86. Gef. N 29.08.

Kryptopyrrol aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol.

Hydrazone des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrols.

2 g des Pyrrols wurden mit 1 g Hydrazin-Hydrat 8 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das gebildete klare, dicke Öl erstarrte beim Erkalten harzig. Es wurde mit Wasser verrieben, bis es vollkommen in weiße Flocken umgewandelt war, umkristallisiert aus Chloroform-Petroläther: Schmp. 137°.

0.1045 g Sbst.: 18.00 ccm N (16°, 711 mm). — 3.599 mg Sbst.: 3.768 mg AgJ.

$C_{11}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 18.83, OC_2H_5 20.10.

Gef. » 19.03, » 20.09.

Reduktion: 6 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurden analog dem vorigen Versuch mit 3 g Hydrazin-Hydrat (2 Mol.) 8 Stdn. im offenen Bombenrohr im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, wobei öfter umgeschüttelt wurde. Hierauf wurde das gebildete Öl mit der Lösung von 5 g Natrium in 75 ccm absol. Alkohol versetzt, die Röhre zugeschmolzen und nach gutem Mischen des Inhalts 12 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Hierauf wurde der Rohrinhalt mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab starke Reaktion mit Ehrlich'schem Reagens. Es wurde mit 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung im Vakuum abgedampft. Es hinterblieb ein Rückstand von 2.1 g Rohöl. Hieraus wurden durch Zusatz von 10-proz. ätherischer Pikrinsäure-Lösung 5.5 g Pikrat vom Schmp. 133—134° erhalten, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol sofort den konstanten Schmp. 136° gaben.

Ketazin des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols.

Das bei der Wasserdampf-Destillation des Kryptopyrrols im Kolben zurückbleibende Öl wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des

Lösungsmittels im Vakuum mit überschüssiger 10-proz. ätherischer Pikrinsäure-Lösung versetzt. Nach kurzem Reiben mit dem Glasstab erstarrte das Ganze zu einem dicken Krystallbrei. Zur Gewinnung des freien Pyrrols wurde in viel Wasser suspendiert, verd. Natronlauge zugegeben und unter gutem Schütteln gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde abgesaugt und der Rückstand auf dem Wasserbad getrocknet. Umkristallisiert aus Alkohol: Schmp. 212°. Der Körper liefert ein Pikrat vom Schmp. 208°.

0.0788 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 717 mm).

$C_{16}H_{22}N_4$. Ber. N 20.74. Gef. N 20.93.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-chloracetyl-pyrrol.

1.4 g des beim vorigen Versuch gewonnenen Kryptopyrrol-Rohöls 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-stündigem 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 Wasserbad schieden sich aus dieser wäßrigen Lösung 0.4 g graugrüne Nadeln ab. Der nach dem Einleiten von Salzsäure gebildete Niederschlag schied beim Verreiben mit Wasser und Erhitzen im Wasserbad ebenfalls 0.4 g reine, farblose Nadeln ab. Umkristallisiert aus Alkohol: Schmp. 149°. Das Produkt ist sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol; sehr schwer in Petroläther und Wasser. Reaktion mit Ehrlich-schem Reagens: in der Kälte negativ, beim Erhitzen positiv.

0.1021 g Sbst.: 0.2249 g CO_2 , 0.0651 g H_2O . — 0.1245 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 718 mm). — 0.1102 g Sbst.: 0.0796 g $AgCl$.

$C_{10}H_{14}ONCl$. Ber. C 60.12, H 7.07, N 7.02, Cl 17.77.
Gef. » 60.09, » 7.13, » 7.02, » 17.97.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-dimethylaminoacetyl-pyrrol-Chlorhydrat.

0.2 g Chloracetyl-kryptopyrrol wurden mit $1\frac{1}{2}$ ccm 50-proz. alkohol. Dimethylamin-Lösung $1\frac{1}{2}$ Stdn. im zugeschmolzenen Rohr im siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Verdunsten auf dem Uhrglas hinterblieb ein kristallisierter Rückstand: 0.2 g. Zur Umkristallisation wurde in wenig Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Farblose Nadeln vom Schmp. 201—202°.

3.507 mg Sbst.: 0.363 ccm N (18°, 923 mm).

$C_{12}H_{21}ONCl$. Ber. N 11.45. Gef. N 11.54.

C-Dikryptopyrrol-methylamin.

1 g des über das Pikrat gereinigten Kryptopyrrols 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 gelben Flocken rasch abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Hierauf wurden die vereinigten Niederschläge im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet: 1 g. Umkristallisiert aus Alkohol: Schmp. 142°.

0.0774 g Sbst.: 0.2106 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 4.847 mg Sbst.: 0.679 ccm N (17°, 717 mm).

$C_{17}H_{27}N_3$. Ber. C 74.66, H 9.96, N 15.38.
Gef. » 74.23, » 9.68, » 15.56.

Dieser interessante Körper soll noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-formyl-pyrrol.

1 g dieses Produktes wurde in Wasser suspendiert und aufgekocht 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 0.1 g. Umkristallisiert aus Wasser: Schmp. 105—106°. Das Produkt ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig, Alkohol, ziemlich schwer löslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in Wasser.

3.896 mg Sbst.: 10.165 mg CO_2 , 3.178 mg H_2O . — 4.921 mg Sbst.: 0.414 ccm N (18°, 726 mm).

$C_9H_{18}ON$. Ber. C 71.47, H 8.67, N 9.27.
Gef. » 71.16, » 9.13, » 9.43.

Derivate des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-formyl-pyrrols.

Oxim: Das Oxim wurde aus dem Aldehyd, salzaurem Hydroxylamin und Soda in wäßrig-alkohol. Lösung auf die übliche Weise dargestellt. Es krystallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser bei 118°. Mit feucht-äther. Pikrinsäure liefert es ein Pikrat vom Schmp. 155°.

3.251 mg Sbst.: 0.480 ccm N (13°, 721 mm).

$C_9H_{14}ON_2$. Ber. N 16.86. Gef. N 16.72.

Semicarbazon: 0.1 g Aldehyd wurden mit der klaren Lösung von 0.06 g salzaurem Semicarbazid unter Lösung von 0.6 g Natriumacetat versetzt. Beim Verreiben mit dem Glasstab bildete sich ein in farblosen Nadeln krystallisierender Niederschlag, der, aus Alkohol umkristallisiert, bei 203° schmolz. Mit ätherischer 10-proz. Pikrinsäure-Lösung verrieben, liefert das Produkt ein Pikrat, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 162° schmilzt.

0.0914 g Sbst.: 22.1 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{10}H_{16}ON_4$. Ber. N 26.90. Gef. N 26.99.

Reduktion des Semicarbazons zu Phyllopyrrol.

0.6 g des Semicarbazons wurden mit der Lösung von 0.7 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol 7 Stdn. im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Hierauf wurde der Röhreninhalt mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Abtreiben des Alkohols bildete sich im Kühler bereits eine Krystallisation. Das Destillat und der Kühler wurden mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroform-Lösung im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Äther aufgenommen und mit 3 ccm 10-proz. ätherischer Pikrinsäure-Lösung versetzt. Nach kurzem Stehen in Eis bildete sich 0.3 g Pikrat. Die Mutterlauge lieferte bei Zusatz von 0.2 g fester Pikrinsäure einen weiteren Niederschlag von 0.1 g. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, schmolz das Pikrat bei 104°.

4.736 mg Sbst.: 0.671 ccm N (17°, 702 mm).

$C_{15}H_{18}ON_4$. Ber. N 15.30. Gef. N 15.39.

Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol]-methen.

Äquimolekulare Mengen von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-formyl-pyrrol und 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wurden innig gemischt in wenig konz. Salzsäure in der Wärme gelöst und kurz aufgekocht.

Beim Erkalten krystallisierten rotbraune Nadeln aus. Umkristallisiert aus Chloroform-Petroläther und mit Äther gewaschen: gelbbraune Nadeln, die sich beim Erhitzen von 180° ab verfärbten und bei 212° schmolzen. Zur Darstellung des freien Methens aus dem salzauren Salz wurde dieses in überschüssiger, verd. Natronlauge suspendiert und gelinde im Wasserbad erwärmt. Umkristallisiert aus Alkohol-Wasser: Schmp. 189° . Misch-Schmp. mit Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen¹⁵⁾ ergab keine Depression.

4.482 mg Sbst.: 0.318 ccm N (17° , 707 mm).

$C_{18}H_{25}O_2N_2$. Ber. N 8.14. Gef. N 8.01.

Bis-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrryl]-methen-Perchlorat.

0.1 g 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-formyl-pyrrol wurde in wenig Alkohol gelöst und 5 Tropfen 20-proz. Überchlorsäure zugesetzt. Hierauf wurde im Wasserbad bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach mehrätigem Stehen wurden die gebildeten derben, roten Nadeln abfiltriert und zur Umkristallisation in wenig Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt. Das Produkt verfärbte sich von 170° ab und zersetzte sich bei 240° unter Gasentwicklung.

5.123 mg Sbst.: 10.580 mg CO_2 , 3.362 mg H_2O . — 4.386 mg Sbst.: 0.322 ccm N (16° , 711 mm).

$C_{17}H_{25}O_4N_2Cl$. Ber. C 57.19, H 7.06, N 7.85.

Gef. » 56.33, » 7.34, » 8.11.

Der zu niedrige C-Wert ist bedingt durch eine heftige Zersetzung, die bei der Analyse erfolgte.

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

Äquimolekulare Mengen von Kryptopyrrol-aldehyd (0.06 g) und Kryptopyrrol-carbonsäure wurden innig gemengt und in wenig konz. Salzsäure in der Hitze gelöst; kurz aufgekocht, schied die Lösung nach mehrätigem Stehen 0.04 g braunrote Nadeln ab. Umkristallisiert aus Chloroform-Ligroin: Schmp. 215° .

3.545 mg Sbst.: 8.276 mg CO_2 , 2.553 mg H_2O . — 4.081 mg Sbst.: 0.316 ccm N (17° , 712 mm).

$C_{18}H_{25}O_2N_2Cl$. Ber. C 63.97, H 7.76, N 8.30.

Gef. » 63.67, » 8.05, » 8.54.

[3-Propionsäure-4.5-dimethyl-pyrryl]-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrryl]-methen-Chlorhydrat.

Äquimolekulare Mengen von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-formyl-pyrrol und Hämopyrrol-carbonsäure wurden in wenig konz. Salzsäure in der Kälte gelöst und bis zum Aufkochen erhitzt. Nach 1-tätigem Stehen wurden die ausgeschiedenen braunroten Nadeln abgesaugt und mit wenig konz. Salzsäure gewaschen. Umkristallisiert aus Chloroform-Petroläther und mit Äther gewaschen, schmolz das Produkt bei 220° .

4.798 mg Sbst.: 11.203 mg CO_2 , 3.190 mg H_2O . — 4.568 mg Sbst.: 0.355 ccm N (16° , 706 mm).

$C_{18}H_{25}O_2N_2Cl$. Ber. C 63.97, H 7.76, N 8.30.

Gef. » 63.70, » 7.44, » 8.53.

¹⁵⁾ H. Fischer und W. Zerweck, B. 56, 526 [1923].

Kupfersalz des Bis-[2,4-dimethyl-pyrryl]-methens.

0.5 g des Methens wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm konz. ammoniakalischer Kupferlösung versetzt. Es bildete sich sofort ein dicker Niederschlag von feinen Nadeln. Nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbade wurde aus Chloroform-Ather umkristallisiert: 0.2 g grüne Nadeln.

4.347 mg Sbst.: 10.853 mg CO_2 , 2.717 mg H_2O , 0.745 mg CuO . — 5.157 mg Sbst.: 0.565 ccm N (14°, 721 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cu}$. Ber. C 67.56, H 6.54, N 12.13, Cu 13.76.

Gef. » '68.11, » 6.99, » 12.36, » 13.70.

8.705 mg Sbst. in 1.32 g Benzol bewirkten eine Sdp.-Erhöhung von 0.04°.
Mol.-Gew. Ber. 462. Gef. 440 (nach Pregl).

Die stark verdünnte Lösung des Kupfersalzes in Chloroform zeigte bei der spektroskopischen Untersuchung einen Streifen von λ 490—515. Durch Zusatz von Eisessig trat ein Farbenumschlag nach Zeisiggrün ein und wurde scharfe Absorption von λ 480—450 beobachtet. Bei Zusatz von konz. Salzsäure färbte sich diese nach dem Ausschütteln schwach rosa und zeigte schwache Absorption von λ 500—485, die Chloroformschicht scharfe Absorption von λ 500—450.

Kupfersalz des [2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrryl]-[2,4-dimethyl-3-propionsäure-pyrryl]-methens.

0.01 g des Methen-Chlorhydrats wurden in wenig Alkohol gelöst und mit konz. ammoniakalischer Kupferlösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Der gebildete Niederschlag, rotbraune Nadeln, hinterließ beim Veraschen einen kupferhaltigen Rückstand.

Kupfersalz des [2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrryl]-[4,5-dimethyl-3-propionsäure-pyrryl]-methens.

0.01 g des Methen-Chlorhydrats wurden in Alkohol gelöst und mit konz. ammoniakalischer Kupferlösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Der gebildete Niederschlag von rotbraunen Nadeln hinterließ beim Veraschen einen kupferhaltigen Rückstand.

Kupfersalz des Bis-[hämopyrrol-carbonsäure-ester]-methens.

0.01 g des Methens wurden in Alkohol gelöst und mit überschüssiger konz. ammoniakalischer Kupferlösung versetzt, hierauf bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich derbe, grünschillernde Krystalle aus, die beim Veraschen einen kupferhaltigen Rückstand hinterließen. Die stark verdünnte Lösung von λ 520—510.

Amid der 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-carbonsäure.

4 g 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurden mit 25 ccm konz. wässriger Ammoniak-Lösung 6 Stdn. im Einschmelzrohr auf 150—160° erhitzt. Die farblose Krystallisation wurde abgesaugt und zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit Chloroform in der Wärme extrahiert. Der Rückstand (0.8 g) schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 260°.

4.965 mg Sbst.: 0.701 ccm N (17°, 711 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.55.