

0.1203 g Sbst.: 0.3676 g CO<sub>2</sub>, 0.0703 g H<sub>2</sub>O. — 0.1356 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 717 mm). — 0.1682 g Sbst.: 20.0 g Pyridin, Sdp.-Erhöhung 0.065°.

C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 83.37, H 6.2, N 10.4, M 403. Gef. C 83.36, H 6.54, N 10.5, M 382.

Zur weiteren Identifizierung mit dem Ellingerschen Körper wurden noch folgende Versuche unternommen: Die heiße Lösung des Methans in Eisessig wurde in überschüssiges alkohol. Ammoniak gegossen. Es fiel sofort die gelbe Farbbase vom Schmp. 229° aus. Das Methan lieferte mit Perchlorsäure erhitzt nach dem Erkalten die orangeroten, bei 248° schmelzenden Nadeln des Perchlorats. Ebenso wurde mit konz. Salzsäure das Chlorhydrat dargestellt.

#### Spaltung des Trimethyl-triindolylmethans.

0.1 g Trimethyl-triindolylmethan wird in alkohol. Suspension mit etwas mehr als der berechneten Menge Perchlorsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt. Das Methan geht dabei in Lösung. Nach dem Erkalten scheidet sich Methenperchlorat aus, das man nach längerem Stehen absaugt. Das Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, geringe Mengen von Farbbase, herrührend von noch gelöstem Perchlorat, entfernt, und ausgeäthert. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt Methylketol, leicht kenntlich an seinem charakteristischen Geruch und dem Schmp. 62°. Das Methenperchlorat wurde durch den Schmp. 248° identifiziert. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem nach König hergestellten Perchlorat ergab keine Depression. Erhalten wurden 0.07 g Perchlorat und 0.02 g Methylketol, was mit der Theorie nahezu übereinstimmt.

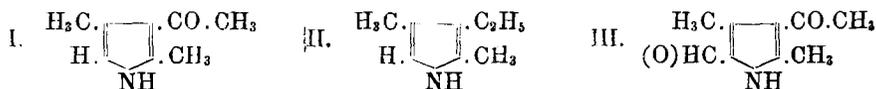
Eine Probe des Methans wurde mit Eisessig nach Ellinger kurze Zeit erhitzt, in Ammoniak gegossen und analog obiger Vorschrift behandelt. Auch in diesem Falle konnte neben dem freien Methen leicht Methylketol kristallisiert abgeschieden werden, das durch seinen Azofarbstoff weiter identifiziert wurde.

### 396. Hans Fischer und Hermann Ammann: Einige Umsetzungen des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols und über Tripyrryl-methane (I).

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

(Eingegangen am 29. August 1923.)

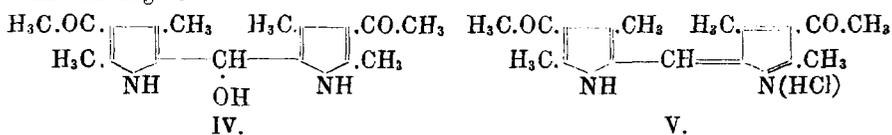
Die Untersuchung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols (I) bietet nach verschiedenen Richtungen hin Interesse. Aus diesem Pyrrol haben Knorr und Heß<sup>1)</sup> das erste »Hämopyrrol«, das Kryptopyrrol (II) synthetisch dargestellt. Während dieses Dimethyl-äthyl-pyrrol, wie allgemein alkylierte Pyrrole, sehr unbeständig ist, zeichnet sich das Ausgangsmaterial, das Acetyl-pyrrol I durch große Stabilität aus.



Es wurde zunächst die Darstellung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-aldehyds (III) in Angriff genommen. Die Bearbeitung dieses Aldehyds war in mancher Hinsicht aussichtsreich, besonders in seiner Beziehung zum Phyllopyrrol, indem es nicht ausgeschlossen schien, daß

<sup>1)</sup> B. 44, 2758 [1911].

er durch direkte Reduktion in das genannte Pyrrol überführbar sei. Für die Gewinnung des Aldehyds bedienten wir uns des von H. Fischer und W. Zerweck für Pyrrol-aldehyde ausgearbeiteten Verfahrens, das hier jedoch abweichend verlief. Es entstand eine Verbindung, die sich überraschenderweise als identisch erwies mit dem »Zwischenprodukt«, das Piloty mit Chloroform und Alkali, also nach der Tiemann-Reimerschen Methode aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol erhalten hat. Die beiden »Zwischenprodukte« sind einwandfrei identisch, da der Misch-Schmelzpunkt keine Depression ergab und auch eine Reihe von Umwandlungen durchaus analog verliefen. Dem »Zwischenprodukt« kommt nach Piloty die Konstitution IV zu: eine Erklärung über den Reaktionsverlauf, nach dem dieses »Zwischenprodukt« entsteht, gibt Piloty nicht. Von H. Weidmann<sup>2)</sup> ist dann neuerdings dieses »Zwischenprodukt« nach Pilotys Methode und gleichzeitig das von diesem nicht beobachtete 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrol isoliert worden, vom Schmp. 165—166°. Allerdings hat der Autor keine Analysen für den Aldehyd angegeben, und die Ausbeute betrug nur 7.88%. Ein Phenyl-hydrason gibt der Aldehyd nach Weidmann nicht. Durch Kondensation dieses Aldehyds und 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit konz. Salzsäure wurde von H. Weidmann in fast quantitativer Ausbeute das Chlorhydrat des Methens V erhalten, welches sich identisch erwies mit dem von Piloty erhaltenen Chlorhydrat aus dem »Zwischenprodukt«, und Weidmann meint, daß durch diesen Befund die Theorie von Piloty, daß der Körper vom Schmp. 265° ein Kondensationsprodukt aus Aldehyd und Ausgangsmaterial sei, sehr wahrscheinlich wäre. Wir haben nun zahlreiche Versuche gemacht, durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor die Hydrol-Konstitution zu beweisen, wobei dies mit Hilfe von  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ , gasförmigem  $\text{HCl}$  erreicht werden sollte. Diese Versuche führten immer zum salzsauren Methen. Katalytische Hydrierung zum Methan, Kondensation mit Pyrrolen zu Tripyrrol-methanen, mit Dimethyl-anilin zu Dipyrrol-phenyl-methanen<sup>3)</sup>: alle diese Versuche verliefen negativ.



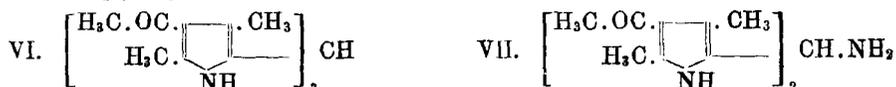
Was nun das Pilotysche »Zwischenprodukt« selbst anlangt, so ist zunächst darauf hinzuweisen, daß weder die Analysen von Piloty, noch die von Weidmann, noch unsere eigenen, auf einen Körper mit Hydrol-Konstitution stimmen, und man wird wohl kaum über diese gleichmäßigen Differenzen hinweggehen können. Alle C-H-Analysen ergaben für diese Annahme zu hohe Werte. Wir glaubten zuerst, daß das »Zwischenprodukt« der Äther des entsprechenden Hydrols sei, da die C-H-Bestimmungen hierauf sehr gut stimmten, Linnemann<sup>4)</sup> beim Benzhydrol analoge Verätherung des Hydrols beobachtet hat, und Pilotys »Zwischenprodukt« aus Alkohol unkrystallisiert wird. Die Äthoxy-Werte fielen jedoch zu niedrig aus. Das Zwischenprodukt haben wir auch auf einem dritten Wege

<sup>2)</sup> Dissertat. München, Staatslab. 1920 (unter Willstätter).

<sup>3)</sup> H. Fischer und V. Luckmann, H. 115, 77 (1921).

<sup>4)</sup> Linnemann, A. 133, 13 (1865).

synthetisiert, nämlich durch Kondensation von 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrol mit 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mittels alkohol. Kalis, und es stellte sich heraus, daß die beste Ausbeute erzielt wurde, wenn 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Pyrrol zur Kondensation gebracht wurde. Weiterhin ergab sich, daß bei der von Piloty beobachteten Umwandlung des »Zwischenproduktes« in das entsprechende Methen neben dem Methen noch 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol entsteht, das wir mit Hilfe des schön krystallisierten Azofarbstoffes abschieden und identifizierten. Nach diesem Befund kann es keinem Zweifel unterliegen, daß hier nicht ein Hydrol eines dimolekularen Pyrrols vorliegt, sondern daß ein Tripyrryl-methan von der Konstitution VI entstanden ist.



So ist zum erstenmal die Synthese eines Tripyrryl-methans durchgeführt worden, und wir möchten nicht unerwähnt lassen, daß die Untersuchung wesentlich erleichtert wurde dadurch, daß gleichzeitig dem einen von uns mit Hrn. M. Heyse die Synthese von Tripyrryl-methanen durch Kondensation der Pyrrol-aldehyde mit Pyrrolen mittels Kaliumbisulfats gelang, eine Methode, die in diesem speziellen Fall zu einem mit Pilotys »Zwischenprodukt« identischen Körper führt und dessen saure Spaltung Dipyrryl-methen und freies Pyrrol ergab (Mitteilung hierüber erfolgt demnächst).

Nach unseren Analysen enthält das Tripyrryl-methan Krystallalkohol, der beim Trocknen partiell entweicht; dies ist auch die Ursache dafür, daß so lange Unklarheit über die Konstitution des zugrundeliegenden Körpers herrschte. Bei dem aus Alkohol umkrystallisierten Produkt erhielten auch wir ebensowenig wie Piloty und Weidmann scharf stimmende Zahlen. Als wir jedoch das Produkt aus Methylalkohol umkrystallisierten, trat Methylalkohol ein, und nunmehr stimmten die Analysen auf Tripyrryl-methan mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Methylalkohol. Analog tritt Eisessig in das Molekül ein. Dieses Verhalten erinnert durchaus an das Triphenyl-methan.

Entscheidend für die Auffassung als Tripyrryl-methan ist das Verhalten gegen konz. Salzsäure. Piloty und Weidmann haben schon festgestellt, daß hierbei das entsprechende Methen entsteht. Die Mutterlauge haben sie jedoch nicht untersucht. Aus dieser nun gelingt es in Bestätigung der eben erwähnten Spaltung auch mit Hilfe von Diazobenzol-sulfonsäure, den dritten Pyrrol-Kern in Form des schön krystallisierenden Azofarbstoffes des 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols zu isomeren, der außer durch die Analyse noch durch die Reaktionen dieser Farbstoffe<sup>5)</sup> charakterisiert wurde.

Durch Einwirkung von Chloroform und methylalkohol. Kali auf 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol wurde in analoger Weise das schön krystallisierende Tris-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methan erhalten, dessen Konstitution durch die Spaltung in Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen und 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol nachgewiesen wurde. Beim 2,4-Di-

<sup>5)</sup> H. Fischer und Bartholomäus, B. 45, 1919 [1912].

methyl-3-carbäthoxy-pyrrol gelingt es, Tripyrryl-methan nur nach dem Verfahren von Piloty zu erhalten, während beim Blausäure-Verfahren keinerlei »Zwischenprodukt« auftritt, was schon von H. Fischer und W. Zerweck<sup>6)</sup> festgestellt wurde.

Was die Reaktionsfolge bei der Bildung der Tripyrryl-methane anlangt, so ist sie nach dem Pilotyschen Verfahren ja klar<sup>7)</sup>. Anders ist es bei dem Blausäure-Verfahren. Man kann annehmen, daß die Umsetzung mit Blausäure nicht quantitativ ist (das Pyrrol ist in Äther sehr schwer löslich, in Chloroform verläuft die Reaktion schlechter), und daß der durch Wasser-Zusatz partiell entstehende Aldehyd sich im Entstehungszustande sofort mit unverändertem Pyrrol umsetzt. Ein abschließendes Urteil über diesen Vorgang wollen wir noch nicht abgeben, umsomehr als durch relativ geringfügige Änderung der Reaktionsbedingungen die Umsetzung ganz anders erfolgt. Versetzt man nach der Einwirkung der Blausäure und des Chlorwasserstoffs unter starker Kühlung mit Ammoniak, so erhält man einen neuen, dimolekularen Körper, dem nach den Analysen nur die Konstitution eines [Dipyrryl-methyl]-amins bzw. Dipyrryl-amino-methans (VII) zukommen kann. Die Untersuchung des interessanten Körpers ist noch nicht beendigt, eine Überführung in das Methen oder Hydrol oder in den Aldehyd ist bis jetzt nicht gelungen. Ein Körper analoger Konstitution wurde von H. Fischer und M. Schubert<sup>8)</sup> bei der Einwirkung von Blausäure auf Kryptopyrrol erhalten.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß die oben erwähnten Verbindungen Tripyrryl-methane sind. Diese hat also zuerst Piloty synthetisiert, wenn er auch ihre Konstitution nicht erkannt hat. Die Tripyrryl-methane sind von weiterem Interesse deshalb, weil immerhin in Erwägung gezogen werden kann, ob eine derartige Vereinigung nicht auch bei den Blut- und Gallen-Farbstoffen in Betracht kommt. In der Tat schreibt ja W. Küster dem Bilirubin eine tripyrrylmethan-artige Konstitution zu. Die Eigenschaften unserer synthetischen Tripyrryl-methane müßten nun in Analogie stehen mit dem Verhalten des Mesobilirubinogens, der lichtempfindlichen Leukoverbindung des Mesobilirubins. Analogien sind zweifellos da, insofern als auch unsere Tripyrryl-methane sich am Licht röten und nicht in die entsprechenden Tripyrryl-methan-Farbstoffe übergehen. Bei gewöhnlicher Temperatur gilt dasselbe auch für das Mesobilirubinogen. Es erfüllt die Ehrlichsche Aldehyd-Reaktion und geht bei der Oxydation an der Luft nicht in den zugehörigen Farbstoff, das Mesobilirubin, über, sondern in einen neuen Farbstoff, das »Urobilin«. Die Tripyrryl-methane weiterhin geben beim Erhitzen mit Salzsäure eine Rotfärbung, die allerdings dadurch bedingt ist, daß Spaltung in »Methen-Farbstoff« und in Pyrrol eintritt. Man könnte daher glauben, daß beim Mesobilirubinogen bei der »Urobilin-Bildung« die analoge Reaktion stattfindet, d. h. Spaltung in Dipyrryl-methen-Körper, die, auch spektroskopisch, dem »Urobilin« außerordentlich ähnlich sind, und freies Pyrrol. Dieses ist jedoch durchaus nicht der Fall. Mesobilirubinogen ist gegen Salzsäure außerordentlich beständig, wie erst neuerdings wieder von H. Fischer

<sup>6)</sup> H. Fischer und W. Zerweck. B. 55, 1945 [1922].

<sup>7)</sup> Friedel und Crafts, C. r 145 [1877]: A. ch. [6] 1; 489 [1884].

<sup>8)</sup> B. 56, 1204 [1923].

und G. Niemann festgestellt wurde (unveröffentlicht). Das Methan aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol ist übrigens gegen Salzsäure erheblich stabiler, indem es erst bei höherer Temperatur (80—100°) den Zerfall in Methen und freies Pyrrol eingeht.

Gegen Eisessig-Jodwasserstoff in der Hitze erwies sich das »Methan« als hinfällig, indem Aufspaltung zum 2,4-Dimethyl-pyrrol eintritt, das als Azofarbstoff charakterisiert wurde. Ebenso hat H. Fischer<sup>9)</sup> früher festgestellt, daß Mesobilirubinogen beim Erhitzen mit Kalium-methylat auf 180° teils gespalten wird zum Methen, der Xanthobilirubinsäure, teils übergeht in den Farbstoff Mesobilirubin, der noch 4 Pyrrol-Kerne enthält. Eine analoge Reaktion bei den Tripyrryl-methanen durchzuführen ist bis jetzt nicht gelungen. Die Unbeständigkeit des Tris-[2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl]-methans gegen Salzsäure ist auffallend. Von Feist<sup>10)</sup> wurden zuerst Phenyl-dipyrryl-methane dargestellt, die durch H. Fischer und V. Luckmann<sup>11)</sup> in kristallisierte Farbstoffe übergeführt wurden. Diese Phenyl-dipyrryl-methan-Farbstoffe sind nun gegen saure Einflüsse durchaus beständig. Der Ersatz des Benzol-Kerns durch den Pyrrol-Kern bedingt also offenbar die Unbeständigkeit. Nach Willstätter<sup>12)</sup> ist nun das Ätioporphyrin ein Tripyrryl-methan, in dem an Stelle eines Pyrrol-Kernes ein Dipyrryl-methan sitzt, und es ist interessant, daß gerade durch diese Konfiguration eine außerordentliche Stabilisierung des Moleküls erfolgt. Das weitere Studium der Tripyrryl-methane, das wir uns vorbehalten, wird ein abschließendes Urteil über diese Verhältnisse ergeben.

Der 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-aldehyd wurde nicht nach der Reimer-Tiemannschen Methode gewonnen, sondern, wie schon erwähnt, nach dem Verfahren von H. Fischer und W. Zerweck. Die Reaktion verläuft hier am besten in Äther beim langsamen Einleiten von Chlorwasserstoff. Weicht man von diesen Reaktionsbedingungen ab, so wird die Ausbeute auf jeden Fall schlechter, und es entstehen undefinierbare Verbindungen. Die Ausbeute an Aldehyd ist veränderlich auf Kosten des nebenher entstehenden »Methans«. Im besten Falle wurden aus 9 g Pyrrol 7 g Aldehyd und 1,5 g »Methan« erhalten. An Aldehyd sind das 64,6%, die schlechteste Ausbeute betrug 30%. Die Angabe von Weidmann, daß der Aldehyd kein Phenyl-hydrason liefert, können wir nicht bestätigen. Das Phenyl-hydrason kristallisiert schön, ebenso Oxim und Semicarbazon. Mit Hydrazin entsteht das Aldazin. Aus diesem ein dem Stilben analoges dimolekulares Pyrrol durch Erhitzen über den Schmelzpunkt zu erhalten, hatte kein Ergebnis. Es trat zwar Stickstoff-Abgabe, aber auch vollständige Verharzung ein. Die Reduktion des Aldazins zu Phyllopyrrol durch Einwirkung von Na-Äthylat mißlang. Wir versuchten dann weiter, die Aldehydgruppe durch gleichzeitige Einwirkung von Hydrazinhydrat und Na-Äthylat in die Methylgruppe zu verwandeln, wobei wir hofften, daß gleichzeitig unter Umständen der Acetyl-Rest auch noch reduziert werden würde. Diese Reaktion vollzieht sich nicht. Dagegen wurde ein schön kristallisierte, neuer, sehr leicht flüchtiger Körper vom Schmp. 66°, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, isoliert. Zur

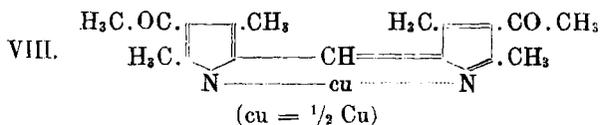
<sup>9)</sup> H. Fischer und Röse, B. 46, 439 [1913], vergl. auch H. Fischer, Ztschr. f. Biol. 65, 163 [1914].

<sup>10)</sup> B. 35, 1647 [1902]. <sup>11)</sup> H. 115, 77 [1922].

<sup>12)</sup> R. Willstätter und M. Fischer, H. 87, 430 [1913].

Aufklärung der Reaktion haben wir Hydrazinhydrat und Na-Äthylat auf 2.4.5-Trimethyl-3-acetyl-pyrrol und auf 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol einwirken lassen. Beim 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol wurde in guter Ausbeute Kryptopyrrol erhalten; dieses Verfahren ist gleichwertig dem kürzlich von H. Fischer und M. Schubert veröffentlichten<sup>13)</sup>. Beim 2.4.5-Trimethyl-3-acetyl-pyrrol trat Abspaltung des Acetyl-Restes ein, Trimethyl-pyrrol wurde als schön krystallisierter Azofarbstoff eindeutig identifiziert. Als Nebenprodukt wurde ein Öl isoliert, das ein Pikrat vom Schmp. 137° gab und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Wir erhitzen ferner das Semicarbazon mit Na-Äthylat, hierbei trat lediglich unter CO<sub>2</sub>- und NH<sub>3</sub>-Abspaltung das oben erwähnte Aldazin auf.

Weiterhin wurden die oben erwähnten Methene, das Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methen und das Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Platinmohr unterworfen, wobei die Reduktion zu den entsprechenden Methanen erfolgte. Die Identität mit den Methanen wurde nachgewiesen durch den Misch-Schmelzpunkt mit den synthetisch aus den Pyrrolen und Formaldehyd<sup>14)</sup> erhaltenen. In das »Acetyl-methen« gelang es leicht, nach der kürzlich angegebenen Methode<sup>15)</sup> Kupfer komplex einzuführen und so das schön krystallisierte Kupfersalz der Konstitution VIII zu



erhalten. In analoger Weise wurde auch Nickel und Zink eingeführt. Beim Zinksalz ist besonders hervorzuheben die schön grüne Fluorescenz in alkohol. Lösung, die durchaus an das »Urobilin« erinnert. Die Lösung des Nickelsalzes zeigt intensive Absorption im Grünblau.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrol.

9 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol werden in 50 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, 6 ccm wasserfreie Blausäure hinzugefügt und unter Eiskühlung trocknes HCl-Gas bis zur Sättigung möglichst langsam eingeleitet, wobei man das Pyrrol von Zeit zu Zeit umrührt. Dauer ca. 6 Stdn. Hierauf läßt man mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdampft dann den Äther durch Evakuieren und läßt am besten einen Tag über festem Kali stehen. Es tritt dann eine blaurote Färbung in geringem Maß oder auch gar nicht auf. Den Rückstand löst man in kaltem Wasser, wobei fast alles mit blauroter Farbe in Lösung geht, und läßt einen Tag kalt stehen (Umkochen führt zu Verschmierung). Dann saugt man die blaurot gefärbten, von Krystallen durchsetzten Krusten von der blauroten Lösung ab. Aus den Krusten wird durch öfteres Auskochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak, wobei die blaurote Färbung verschwindet, der Aldehyd gewonnen. Dieser krystallisiert aus dem erkalteten Wasser aus, und wird, wenn nötig aus heißem Wasser oder aus Alkohol umkrystallisiert; farblose Nadeln, Schmp. 166°, Ausbeute bis 64.6% der Theorie. Aus der

<sup>13)</sup> B. 56. 1203 [1923].    <sup>14)</sup> Colacicchi, C. 1912. I 143.

<sup>15)</sup> H. Fischer und M. Schubert. B. 56. 1202 [1923].

blauroten Lösung der Mutterlauge können durch Extrahieren mit Chloroform weitere Mengen gewonnen werden.

Bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel bildet sich mehr von dem blauroten Farbstoff. In diesem Falle bietet also die Anwendung von Chloroform keinen Vorteil. Beim Trimethyl-pyrrol, wo früher angegeben wurde, daß die analoge Reaktion in absol. Äther nicht gelingt, erhält man den Trimethyl-pyrrol-aldehyd nach den Versuchen von W. Zerweck, wenn man einen sehr schnellen HCl-Strom durch die absol.-ätherische Lösung des Gemisches von Trimethyl-pyrrol und Blausäure leitet. Die Ausbeute beträgt dabei nur 40%, hier ist also Chloroform als Lösungsmittel auf jeden Fall vorzuziehen, während bei uns Äther vorteilhafter ist. Dies ist wieder ein interessantes Beispiel dafür, wie verschieden die Reaktionsbedingungen bei den Pyrrolen sind, auch bei ganz analogen Reaktionen.

0.1709 g Sbst.: 0.4099 g CO<sub>2</sub>, 0.1057 g H<sub>2</sub>O. — 0.0938 g Sbst.: 7.1 ccm N (14°, 726 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 65.43, H 6.71, N 8.48. Gef. C 65.43, H 6.92, N 8.60.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Eisessig, Chloroform, weniger leicht in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, nicht zu schwer in viel kaltem. Er kuppelt weder mit *p*-Nitro-anilin, noch mit Diazobenzol-sulfonsäure. Gibt keine Bisulfitverbindung. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert, auch mit fuchsinschwefliger Säure tritt keine Rötung ein.

#### Tris-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol]-methan (aus Äthyl-alkohol).

Werden die durch Spaltung des salzsauren Imins des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrols mit kaltem Wasser entstehenden blauroten Krusten mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgekocht, so geht der Aldehyd in Lösung. Es hinterbleibt eine verharzte, braunschwarze, spröde, in Wasser unlösliche Masse. Diese ist in viel heißem Alkohol löslich. Beim Stehen in Eis und Reiben fällt ein kristallisiertes Pulver aus, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. Farblose Prismen vom Schmp. 265°, die sich an der Luft rasch röten. Misch-Schmelzpunkt mit Pilotys »Zwischenprodukt« zeigt keine Depression. Ausbeute: Rohprodukt 1.5 g, reines 0.7 g bei obigem Ansatz, im allgemeinen schwankend auf Kosten des Aldehyds. Bei raschem Einleiten von HCl bei der Gattermannschen Synthese erhöht sich die Ausbeute an Tripyrrolmethan. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol und in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, in letzterem unter Veränderung. Mit Salzsäure entsteht das salzsaure Methen. Beim Erhitzen mit Eisessig tritt die von H. Fischer und Bartholomäus<sup>16)</sup> bei Dipyrrolmethan-Derivaten beim gleichen Vorgang beobachtete Grünfärbung auf.

0.1044 g Sbst.: 0.2647 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O. — 0.1212 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 725 mm). — 4.065, 4.725 mg Sbst.: 0.220, 0.312 mg AgJ. — 0.1317 g Sbst. in 19.8615 g Pyridin: Sdp.-Erhöhung 0.037°.

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> + 1/2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Ber. C 70.23, H 7.71, N 9.45, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 5.06; M 444.43.

Gef. » 69.17, » 8.20, » 9.51. » 1.04, 1.27; » 482.1.

Trotz des Konstanttrockneus bei 110° im Vakuum ist der Alkohol nicht völlig entwichen.

<sup>16)</sup> H. 83, 55 [1913].

Derivate und Umsetzungen des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrols.

**Aldazin:** Der Aldehyd wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat übergossen und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das resultierende Produkt ist nur in Eisessig und Pyridin löslich, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Umkrystallisierbar aus Pyridiu-Wasser. Zers.-Pkt. 299° (unter Stickstoff-Abgabe).

0.0875 g Sbst. (Rohprodukt): 14.2 ccm N (15.2°, 726 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_4$ . Ber. N 17.17. Gef. N 18.37.

**Phenyl-hydrazon:** Der Aldehyd wird in Eisessig gelöst, aufgeköcht und dazu die äquivalente Menge Phenyl-hydrazin gegeben und noch einige Zeit erhitzt. Die heiße Eisessig-Lösung wird mit viel siedendem Wasser versetzt, wobei das Phenyl-hydrazon ausfällt. Umkrystallisiert aus Eisessig-Wasser. Farblose Prismen vom Schmp. 214°.

0.1203 g Sbst.: 18.1 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{15}H_{17}ON_3$  (255.25). Ber. N 16.47. Gef. N 16.76.

**Oxim:** Eine konz. wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wird mit fester Soda neutralisiert und zu dieser Lösung eine solche des Aldehyds in Alkohol gegeben, die Mischung 12 Stdn. stehen gelassen und dann mit viel Wasser verdünnt, wobei farblose Blättchen ausfallen, die aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert werden, Schmp. 203°.

0.1214 g Sbst.: 17.3 ccm N (20°, 727 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$  (180.16). Ber. N 15.55. Gef. N 15.88.

**Semicarbazon:** Äquivalente Mengen von Aldehyd, gelöst in Alkohol, und von Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat, gelöst in Wasser, werden zusammengegeben und 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Hierauf läßt man einige Stunden stehen, wobei das Semicarbazon auskrystallisiert. Man krystallisiert aus Eisessig-Wasser um. Farblose Prismen, Schmp. 236° (unt. Zers.).

0.1488 g Sbst.: 34.2 ccm N (16°, 713 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_4$ . Ber. N 25.22. Gef. N 25.47.

Die Einwirkung von Na-Athylat auf das Semicarbazon im Einschlußrohr bei 150–160° führte neben einer ganz geringen Menge eines durch Wasserdampf abtreibbaren Produktes zu einem bei der Wasserdampf-Destillation als Rückstand verbleibenden Körper, der durch Umkrystallisieren aus Pyridin-Wasser als farblose Prismen vom Schmp. 298–299° erhalten wird, und der sich als identisch erwies mit dem Aldazin. Misch-Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

Die Einwirkung von konz. Salzsäure auf den Aldehyd führt zu dem von Piloty<sup>17)</sup> beschriebenen, aus dem Zwischenprodukt mit konz. Salzsäure dargestellten salzsauren Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methen, Schmp. 200°, Misch-Schmp. keine Depression.

0.1532 g Sbst.: 0.3556 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O. — 0.1103 g Sbst.: 8.7 ccm N (18°, 724 mm). — 0.2136 g Sbst.: 0.0955 g AgCl.

$C_{17}H_{21}O_2N_2Cl$ . Ber. C 63.63, H 6.60, N 8.73, Cl 11.05.

Gef. » 63.32, » 6.82, » 8.81, » 11.06.

Die Substanz wurde zwar von Piloty analysiert, aber dabei ein um 1.2% zu hoher C-Wert gefunden, und deshalb wurde sie nochmals verbrannt.

Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methan aus Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methen.

Die Überführung wurde unter Anwendung des von H. Fischer und F. Rothweiler beschriebenen Apparates<sup>18)</sup> vollzogen.

0.4348 g Base wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 0.1 g Platinmohr in den Hydrierungsapparat gebracht und geschüttelt. Die Hydrierung war

<sup>17)</sup> B. 47. 2543 [1911].    <sup>18)</sup> B. 56. 513 [1923].

innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. beendigt. Die anfangs rote Lösung wurde grünlich, und das Methan schied sich aus. Es wurden 36 ccm Wasserstoff aufgenommen (Theorie 34.2 ccm). Durch Kochen in Eisessig, wobei Grünfärbung auftrat, wurde das Methan gelöst und vom Platin abfiltriert, dann das Methan mit Wasser gefällt und aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert, wobei es den richtigen Schmp. 268<sup>o</sup> zeigte. Analog wurde das Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen vom Schmp. 189<sup>o</sup> zum Methan hydriert. Schmp. 223<sup>o</sup>, Misch-Schmp. mit dem aus Pyrrol und Formaldehyd hergestellten Körper keine Depression.

Der Versuch, den Aldehyd mit *N*-Dimethyl-anilin zum Tetramethyldiaminodiphenyl-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methan zu kondensieren, ist nicht gelungen. Als Kondensationsmittel wurden  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , alkohol. Kali benutzt. In den beiden ersten Fällen bildete sich nur Methylviolett.

Versuche mit Tris-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methan.

#### Quantitativer Versuch der

Spaltung des Tris-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methans in das Methen und Pyrrol durch konz. Salzsäure.

1.2 g Tripyrryl-methan (Mol.-Gew. 444.43) wurden mit 5 ccm konz. Salzsäure gut verrieben und 2 Stdn. in Eis gestellt, hierauf scharf abgesaugt. Die Ausbeute an auskrystallisiertem salzsauren Methen (Mol.-Gew. 320.74) betrug 0.75 g (nach der Theorie 0.86 g). Das Filtrat enthielt das 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und etwas salzsaures Methen in Lösung. Es wurde (da nach der Theorie 0.37 g Acetyl-pyrrol entstehen müßten) mit 1 Mol. = 0.5 g (angewendet 0.6 g) Diazobenzol-sulfonsäure in 40 ccm Wasser und 3 ccm konz. Salzsäure stark geschüttelt. Die Kupplung trat sofort ein; es wurde in Eis gestellt und nach 1 Stde. abgesaugt. Ausbeute: nach Trocknen im Exsiccator über KOH 0.90 g an Roh-Azofarbstoff. Durch Erwärmen mit Natronlauge wurde der Azofarbstoff gelöst und von noch ausgeschiedenem, salzsauren Methen, das durch die Lauge in die freie Base verwandelt wurde, abfiltriert. Das Filtrat wurde vorsichtig mit verd. Salzsäure angesäuert, worauf der Azofarbstoff in roten, blauen Oberflächenglanz zeigenden Nadeln, auskrystallisierte. Das auf dem Filter zurückbleibende Methen wurde mit Chloroform ausgezogen und die Chloroform-Extrakte abgedampft. Es hinterblieb Methen vom Schmp. 226<sup>o</sup>. Diese Fraktion betrug 0.04 g. Somit ergibt sich die Ausbeute an reinem Azofarbstoff als 0.80 g (Theorie 0.86 g). Dieser zeigte die Reaktion eines  $\alpha$ -Azofarbstoffes<sup>19)</sup>.

5.529 mg des Azofarbstoffes: 0.642 ccm N (20<sup>o</sup>, 726 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ . Ber. N 13.08. Gef. N 12.92.

Einwirkung von konz. Salpetersäure auf das Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methen.

0.4 g Methen werden in 4 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) durch Eintragen und Schütteln gelöst. Nach kurzer Zeit tritt eine starke Erwärmung der Lösung und stürmische Entwicklung von nitrosen Gasen auf, die durch schwache Kühlung gemäßigt wird. Nach beendigter Einwirkung ist die Farbe des Methens verschwunden. Es wird mit Wasser verdünnt und mit Chloroform mehrere Male ausgezogen. Die vereinigten Chloroform-Extrakte werden mit Petroläther versetzt, wobei feine, farblose, zu Drusen angeordnete Nadelchen ausfallen. Sie röten sich an der Luft, sintern bei 208<sup>o</sup> und schmelzen bei 213<sup>o</sup>. Sie sind identisch mit dem Körper, der von W. Zerweck<sup>20)</sup> durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf

<sup>19)</sup> H. Fischer und Bartholomäus, B. 45, 1919 [1912].

<sup>20)</sup> Dissertat. München, Techn. Hochschule (1922).

das 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol in schlechter Ausbeute erhalten wurde. Auch hier ist die Ausbeute sehr schlecht. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus dem Acetyl-pyrrol erhaltenen Produkt zeigt keine Depression.

Tris-[2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methan (aus Eisessig).

Das Tripyrryl-methan vom Schmp. 265° löst sich beim Erwärmen in Eisessig unter Grünfärbung. Wird nach dem Abkühlen mit viel Äther versetzt, so fallen farblose Prismen aus, die bei 187° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Der Körper rötet sich rasch an der Luft. Er ist leicht löslich in Eisessig und Pyridin; in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich in Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther. In Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich unter Bildung der Verbindung vom Schmp. 265°.

0.1966 g Sbst.: 0.4781 g CO<sub>2</sub>, 0.1274 g H<sub>2</sub>O. — 0.1122 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 729 mm).  
C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>.COOH (481.45). Ber. C 67.33, H 7.32, N 8.73. Gef. C 66.34, H 7.25, N 8.73.

Auch hier ist trotz Trocknens bei 110° der Eisessig nicht vollständig entwichen.

Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff auf das Pilotysche  
»Zwischenprodukt«.

Wird die Verbindung vom Schmp. 265° in eine Lösung von Eisessig-Jodwasserstoff in der Kälte eingetragen, so geht sie in Lösung. Durch Äther wird das in ziegelroten Nadelchen kristallisierte, jodwasserstoffsäure Salz des Bis-[2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methans gefällt. Aus Chloroform-Äther umkristallisiert zeigt es nach vorhergehendem Sintern den Zers.-Pkt. 229°.

4.311 mg Sbst.: 7.803 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. C 49.51. Gef. C 49.38.

Die Behandlung des »Zwischenproduktes« mit Eisessig-Jodwasserstoff in der Wärme ergab unter Aufspaltung des Moleküls das 2,4-Dimethyl-pyrrol, das als Azofarbstoff durch Kuppeln mit Diazobenzol-sulfonsäure isoliert wurde.

0.1210 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 727 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 15.05. Gef. N 15.19.

Tris-[2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methan (aus Methylalkohol).

Darstellung analog dem »Zwischenprodukt« nach Piloty<sup>21)</sup>. Änderung: Man nimmt die verdampften Chloroform-Extrakte mit absol. Methylalkohol auf und kristallisiert aus Methylalkohol um. Farblose Prismen, Schmp. 270°. Auch dieser Körper geht mit konz. Salzsäure in das salzsaure Methen über.

0.1269 g Sbst.: 0.3258 g CO<sub>2</sub>, 0.0893 g H<sub>2</sub>O. — 0.0919 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 721 mm). — 3.099, 4.719 mg Sbst.: 1.080, 1.235 g AgJ.

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + 1/2 CH<sub>3</sub>OH. Ber. C 69.99, H 7.60, N 9.61. OCH<sub>3</sub> 3.54.

Gef. » 70.04, » 7.87, » 9.96, » 3.16, 3.57.

Tris-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methan.

8 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol werden in 80 ccm Chloroform gelöst und eine Lösung von 13.8 g KOH in 40 ccm Methylalkohol zugegeben. Aufarbeitung analog der Pilotyschen Vorschrift. Der Körper hat den Schmp. 194° und kristallisiert in kurzen, farblosen Prismen. Er rötet sich rasch; ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äthylalkohol, löslich in Chloroform und Eisessig, in letzterem beim Kochen unter Grünfärbung, schwer löslich in Äther. Ausbeute 2.5 g reines Produkt. Durch konz. Salzsäure entsteht daraus beim Erhitzen das salzsaure Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen, Schmp. 213°.

0.1556 g Sbst.: 0.3763 g CO<sub>2</sub>. — 0.1515 g Sbst.: 0.1017 g H<sub>2</sub>O. — 0.1106 g Sbst.: 8.3 ccm N (17°, 721 mm). — 0.1440 g Sbst. in 32.5712 g HCCl<sub>3</sub>: Sdp.-Erhöhung 0.03°.

C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (511.47). Ber. C 65.72, H 7.29, N 8.21; M 511.47.

Gef. » 65.97, » 7.51, » 8.38; » 529.0.

<sup>21)</sup> B. 47, 2542 [1914].

Spaltung des Tris-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methans mit konz. Salzsäure.

1 g Methan wird in 6 ccm kochendem Alkohol gelöst und dazu in der Wärme 5 ccm konz. Salzsäure gegeben. Es fällt momentan das salzsaure Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen vom Schmp. 213° aus. Ausbeute 0.7 g (ber. 0.74 g). Das Filtrat enthält die berechnete Menge, nämlich 0.32 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol. Es wurde daher mit 0.4 g Diazobenzol-sulfonsäure ausgekuppelt. Ausbeute an reinem Azofarbstoff 0.1 g (ber. 0.67 g).

0.1230 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{15}H_{17}O_5N_3S$ . Ber. N 11.96. Gef. N 12.09.

Synthetische Darstellung des Tris-[2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methans (aus Aldehyd und Pyrrol).

0.5 g 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrol und 0.83 g (2 Mol.) 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol werden mit 1 g festem Ätzkali in 10 ccm absol. Äthylalkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wird die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und öfters mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroform-Extrakte werden verdampft und durch Zugabe von etwas absol. Äthylalkohol die resultierende Schmiere zur Krystallisation gebracht. Nach 2-stdg. Stehen in Eis wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 265°. Misch-Schmelzpunkt mit dem Produkt nach Piloty keine Depression. Ausbeute 1 g an reinem Produkt (ber. 1.3 g) = 77% d. Th.

0.1009 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 711 mm). — Ber. N 9.45. Gef. N 9.75.

Wendet man statt Äthylalkohol Methylalkohol als Krystallisationsmittel an, so resultiert die Verbindung vom Schmp. 270°. Misch-Schmelzpunkt mit dem nach der Reimer-Tiemannschen Methode dargestellten Körper zeigte keine Depression.

Kupfersalz des Bis-[2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrryl]-methans: Das Methen wird in viel kochendem Alkohol gelöst und mit Schweizerischem Reagens versetzt, wobei das Kupfersalz momentan ausfällt. Nach Kochen und Zugabe von verd. Essigsäure wird filtriert. Aus Chloroform-Äther umkrystallisiert erscheint der Körper daraus in rotbraunen, mit prächtigem grünen Oberflächenglanz schillernden Prismen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren ist er rein.

5.176 mg Sbst.: 12.254 mg  $CO_2$ , 2.854 mg  $H_2O$ , 0.653 mg CuO. — 5.446 mg Sbst.: 0.431 ccm N (15°, 716 mm).

$C_{34}H_{38}O_4N_4Cu$ . Ber. C 64.77, H 6.08, N 8.89, Cu 10.16.  
Gef. » 64.50, » 6.17, » 8.84, » 10.08.

Das Salz ist in Chloroform und Pyridin mit braunroter Farbe löslich. Mit Eisessig gekocht gibt es Grünfärbung und wie beim Kochen des Methens mit Eisessig tritt ein Absorptionsstreifen im Rot auf. Das Metall ist komplex gebunden und wird durch  $H_2S$  oder  $(NH_4)_2S$  nicht herausgespalten.

Nickelsalz: Eine alkohol. Lösung der Base wird zu einer alkohol. Nickelnitrat-Lösung gegeben, mit Ammoniak alkalisch gemacht, gekocht und verd. Essigsäure zugegeben. Das ausfallende Produkt löst sich in Chloroform mit blutroter Farbe und wird auf Zugabe von Äther in roten, sechseckigen, intensiv grünen Oberflächenglanz zeigenden Blättchen abgeschieden, Zers.-Pkt. ca. 290°.

28.220 mg Sbst.: 3.400 mg NiO.

$C_{34}H_{38}O_4N_4Ni$  (625.19). Ber. Ni 9.39. Gef. Ni 9.46.

Zinksalz: Die Base wird in Alkohol gelöst, eine alkohol. Zinkacetat-Lösung dazu gegeben und gekocht. Der auftretende Niederschlag wird durch Zugabe von verd. Essigsäure gelöst, hierauf mit Wasser bis zur Trübung versetzt und in Eis

gestellt. Der Körper krystallisiert in zinnoberroten, sechsseitigen Blättchen, die silberglänzende Oberflächenfarbe besitzen. Sie werden aus Benzol-Äther unkrystallisiert. Die alkohol. Lösung ist gelb und fluoresciert grün.

24.610 mg Sbst.: 3.311 mg ZnO.

$C_{34}H_{38}O_4N_4Zn$  (631.88). Ber. Zn 10.35. Gef. Zn 10.80.

#### Einwirkung von Hydrazinhydrat und Na-Äthylat auf 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrol.

0.5 g Aldehyd werden mit 0.8 g Hydrazinhydrat und 20 ccm Na-Äthylat im Einschmelzrohr 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der ganz klare, farblose Röhreninhalt der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das Destillat zeigt keine Ehrlichsche Reaktion. Im Kühler scheiden sich farblose Nadeln ab, die leicht flüchtig sind und bei 66° schmelzen. Das Destillat wird ausgeäthert, das vom Äther befreite resultierende braune Öl mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Das in Eis auskrystallisierende Pikrat schmolz bei 105°. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 163°. Das Filtrat der ersten Pikrat-Abscheidung gab beim Stehen in Eis eine zweite Krystallisation, die bei 138° schmolz. Die Natur der hier vorliegenden Körper muß noch festgestellt werden.

#### Kryptopyrrol aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol durch gleichzeitige Einwirkung von Hydrazinhydrat und Na-Äthylat im Einschlußrohr.

1 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol wird mit 1.25 g (ca. 3 Mol.) Hydrazinhydrat und 30 ccm Na-Äthylat-Lösung (2.1 g Na auf 30 ccm absol. Alkohol) im Einschlußrohr 10 Stdn. auf 175—190° erhitzt. Nach beendeter Einwirkung wird der Röhreninhalt mit Wasser herausgespült, soda-alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat zeigt starke positive Ehrlichsche Reaktion. Es wird ausgeäthert, im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt, wobei sofort Kryptopyrrol-Pikrat vom Schmp. 138° ausfällt. Misch-Schmelzpunkt mit dem nach Knorr und Heß dargestellten Kryptopyrrol-Pikrat zeigt keine Depression. Ausbeute an reinem Pikrat 0.6 g, d. i. 23.4% der Theorie.

#### Einwirkung von Hydrazinhydrat und Na-Äthylat auf 2.4.5-Trimethyl-3-acetyl-pyrrol.

1 g Trimethyl-acetyl-pyrrol, 1.2 g (ca. 3 Mol.) Hydrazinhydrat und 40 ccm Na-Äthylat (2.8 g Na auf 40 ccm absol. Alkohol) werden im Einschlußrohr 10 Stdn. auf 180—190° erhitzt; der Röhreninhalt wird hierauf mit Wasser herausgespült, soda-alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat zeigt wider Erwarten starke Ehrlichsche Reaktion. Um die di- oder trialkylierten Pyrole von dem erwarteten Phyllopyrrol zu trennen, wurde der eingeeengte ätherische Destillatauszug mit Diazobenzol-sulfonsäure ausgekuppelt. Es resultierten 0.6 g Azofarbstoff. Das Filtrat des Azofarbstoffes zeigte noch schwache Ehrlichsche Reaktion und wurde nochmals ausgeschüttelt, wobei noch eine geringe Menge Azofarbstoff gewonnen wurde. Das Filtrat gab nunmehr keine Ehrlichsche Reaktion mehr und wurde mit Äther aufgenommen, dieser im Vakuum abgedampft. Es hinterblieb eine braune Schmiere, die mit wenig Äther aufgenommen und mit ätherischer Pikrinsäure versetzt wurde. Das nach einigem Stehen in Eis auskrystallisierte Pikrat zeigte den Schmp. 137°.

Der Azofarbstoff, der das Hauptprodukt bildete, zeigte die Reaktionen eines  $\beta$ -Azofarbstoffes<sup>22)</sup> und erwies sich als identisch mit dem Azofarbstoff des 2.4.5-Trimethyl-pyrrols.

5.205 mg Sbst.: 0.676 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N_3S$  (293.28). Ber. N 14.33. Gef. N 14.45.

Bis-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol]-methylamin.

Gut von Salzsäure durch Stehen über Ätzkali befreites salzsaures Imin des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-formyl-pyrrols wird in Wasser rasch gelöst, von wenig Verunreinigungen rasch abgesaugt und unter Schütteln mit überschüssigem Ammoniak versetzt. (Mit Natronlauge tritt Verharzung ein.): Es fällt dabei ein bräunlich-flockiger Niederschlag aus, der rasch abgesaugt und sofort auf Ton getrocknet wird. Das Rohprodukt zeigt plötzliche Zersetzung bei 93°. Zur Reinigung wird in Alkohol aufgeschlämmt und abgesaugt. Das Filtrat hat braunrote Farbe, welche nach einigem Stehen an der Luft in intensives Violett umschlägt. Diese violette Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Gelb. Mit  $NH_3$  tritt Umschlag nach Rot ein und der Absorptionsstreifen verschwindet. Beim Eindampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade tritt starker Ammoniak-Geruch auf, die violette Farbe macht einer braunroten Platz und erscheint auch beim langen Stehen nicht wieder. Der Rückstand wird mit Alkohol nachgewaschen und ist weiß. Er wird in Alkohol unter schwachem Erwärmen gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Dipyrrol-methylamin aus. Farblose quadratische Prismen, Schmp. 165° (nach vorhergehendem Sintern und schwacher Gasentwicklung). Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Petroläther steigt der Schmelzpunkt nicht mehr. Misch-Schmp. mit dem Aldehyd 143°. Der Körper wird bei 100° über  $P_2O_5$  im Vakuum getrocknet und zeigt dann den Zers.-Pkt. 167—168°. Die Substanz ist hygroskopisch. Ausbeute aus 10 g Pyrrol 0.8 g reines Produkt.

0.1105 g Sbst.: 0.2732 g  $CO_2$ , 0.0776 g  $H_2O$ . — 0.1050 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 723 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N_3$ . Ber. C 67.73, H 7.69, N 13.95. Gef. C 67.45, H 7.85, N 14.44.

Das reichliche Entstehen des Dipyrrol-methylamins scheint ebenso von noch nicht genau ermittelten Reaktionsbedingungen abhängig zu sein, wie das auch bei der Bildung des Tripyrrol-methans der Fall ist. Bei einzelnen Versuchen konnte nur wenig Dipyrrol-methylamin gewonnen werden.

<sup>22)</sup> H. Fischer und Bartholomäus. B. 45. 1919 [1912].