

29. O. Schmitz - Dumont: Über die Nebenvalenzkräfte des Pyrrol-Stickstoffs.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.)

(Eingegangen am 8. Dezember 1928.)

Die Pyrrol-Chemie befindet sich auf einer hochentwickelten Stufe. So ausgebaut dieses Arbeitsgebiet bereits ist, so läßt sich doch eine Lücke nicht verkennen. Die Zahl der bekannten Molekülverbindungen von Pyrrol-Derivaten, besonders der einfachen, ist noch sehr klein. Sie beschränken sich im wesentlichen auf Quecksilberchlorid-Doppelsalze, auf Pikrate und Verbindungen mit Trinitro-benzol, wenn man von Salzen der Halogenwasserstoffe und Halogenosäuren absieht. Von einer systematischen Untersuchung kann nicht die Rede sein. Die Erforschung der Nebenvalenzkräfte von Pyrrol-Verbindungen hat aber besonderes Interesse für das Verständnis des Blutfarbstoffes und Chlorophylls.

Um die Additionsfähigkeit von Pyrrol-Verbindungen zu prüfen, wurde ihre Reaktion mit Zinn(IV)-halogeniden untersucht. In diesen besitzt das Zinn, was die reinen Additionsverbindungen anbelangt, fast ausnahmslos die Koordinationszahl 6¹⁾. Aus dem Additionsverhältnis sollte sich daher die koordinative Wertigkeit der Pyrrol-Komponente ergeben. Außerdem sind die Zinnhalogenide besonders günstig, weil in ihnen die Additionsfähigkeit abgestuft ist. Nach eingliedrigen Untersuchungen P. Pfeiffers²⁾ fällt die Additionsfähigkeit vom Chlorid über das Bromid zum Jodid. Deementsprechend läßt sich durch Vergleich der Fähigkeit von Pyrrol-Verbindungen, mit Zinn-(IV)-chlorid, -bromid, -jodid Verbindungen zu bilden, auf die relative Stärke ihrer Nebenvalenz-Betätigung schließen.

Es wurde zunächst der Grundkörper selbst, das Pyrrol, auf seine Additionsfähigkeit geprüft. Die basischen Eigenschaften des Pyrrol-Stickstoffs sind sehr schwach ausgeprägt. Wohldefinierte Salze sind nicht bekannt. Bei den Versuchen, solche darzustellen, tritt Polymerisation ein. Durch Einwirkung von Pyrrol auf Zinn(IV)-chlorid entsteht eine hellgelbe Verbindung von der Zusammensetzung (I.) $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$. Handelt es sich hierbei um eine reine Addition an Pyrrol, so mußte es gelingen, dieses unverändert und quantitativ zu regenerieren. Dies konnte aber auf keine Weise erreicht werden. Man kann deshalb annehmen, daß Pyrrol nicht imstande ist, Zinn(IV)-chlorid zu addieren mangels basischer Eigenschaften seines Stickstoffes. Unter der Einwirkung des Zinnhalogenides erfährt es vielmehr eine Polymerisation zu einem Produkt, das nunmehr eine stabile Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid eingeht. Der Zusammensetzung dieser Additionsverbindung entsprechend, müßte der Polymerisations-Vorgang zu dem noch unbekannten Dipyrrrol führen. Versuche, dieses zu isolieren, stießen aber auf Schwierigkeiten, da es sich an der Luft sofort in eine schwarze Harzmasse verwandelt. Seine Gewinnung wurde deshalb zurückgestellt. Jedenfalls müssen die basischen Eigenschaften des Dipyrrols relativ stark ausgeprägt sein, da es sich aus der Zinnchlorid-Verbindung durch Pyridin nicht verdrängen läßt. Bei den übrigen untersuchten Zinnhalogenid-Addi-

¹⁾ Auf scheinbare Ausnahmen werden wir noch zu sprechen kommen.

²⁾ Siehe „Organische Molekülverbindungen“, S. 223.

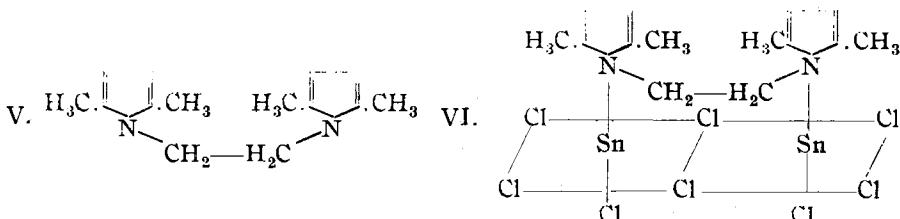
tionsprodukten gelingt dies vollständig, indem sich hierbei die Di-pyridin-Verbindung des betreffenden Zinnhalogenids bildet. Ein quantitativ durchgeführter Versuch mit der weiter unten zu besprechenden SnCl_4 -Verbindung eines Kondensationsproduktes von Cyclohexanon mit Pyrrol wird im Versuchsteil S. 234 beschrieben.

Daß durch Polymerisation die basischen Eigenschaften des Pyrrol-Stickstoffs verstärkt werden, wird dadurch bestätigt, daß mit Tripyrrol eine Zinn(IV)-chlorid- und auch eine Zinn(IV)-bromid-Verbindung erhalten wird. Bemerkenswerterweise sind diese beiden Verbindungen nicht analog zusammengesetzt. In der Zinn(IV)-chlorid-Verbindung ist Tripyrrol zweizählig, während es gegenüber Zinn(IV)-bromid einzählig auftritt, entsprechend den Formeln: (II.) $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3$ und (III.) $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3$. Es besteht die Möglichkeit, daß dieses unterschiedliche Verhalten des Tripyrrols dem Vorhandensein einer Imidogruppe und zweier tertiärer N-Atome³⁾ zugeschrieben werden muß. Entweder wirken die beiden tertiären N-Atome als Additionszentren (gegenüber SnCl_4), oder die Nebenvalenz-Lokalisation besteht lediglich an dem Imido-Stickstoffatom (gegenüber SnBr_4). Es ist jedoch auch möglich, daß die Formel der Zinn(IV)-chlorid-Verbindung verdoppelt werden muß. Die beiden freien Koordinationsstellen eines Doppelmoleküls $(\text{SnCl}_4)_2$ wären in diesem Falle von den Imidogruppen zweier einzähleriger Tripyrrol-Moleküle besetzt.

Durch Einführung von Methylgruppen kann die Additionsfähigkeit des Pyrrols so gesteigert werden, daß Zinn(IV)-chlorid sofort unter Bildung einer stabilen Verbindung angelagert wird, ohne vorher eine Polymerisation zu bewirken. So liefert 2,4-Dimethyl-pyrrol eine schön krystallisierte Verbindung von der normalen Zusammensetzung (IV.) $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$. Aus ihr konnte die Pyrrol-Komponente quantitativ regeneriert werden.

Wird das Imido-H-Atom des Pyrrols durch Methyl ersetzt, so wird allem Anschein nach die Anlagerungsfähigkeit des Stickstoffs nicht wesentlich erhöht, da mit Zinn(IV)-chlorid keine Verbindung erhalten werden konnte, aus der sich *N*-Methyl-pyrrol regenerieren ließ.

Bei der Untersuchung eines komplizierteren, *N*-alkylierten Pyrrol-Derivates konnte jedoch ein positives Ergebnis erzielt werden. Als nämlich α, β -Bis-*N*, *N'*-[2,5-dimethyl-pyrryl]-äthan (V), in Schwefelkohlen-



stoff gelöst, mit Zinn(IV)-chlorid zur Reaktion gebracht wurde, blieb beim Abdunsten im Vakuum ein gelbliches, deutlich krystallisiertes Produkt zurück. Die Analyse hatte das bemerkenswerte Resultat, daß die Pyrrol-Komponente in stande ist, 2 Mol. SnCl_4 zu addieren. Da die Ausbeute an

³⁾ Siehe Tschelinzew, C. 1916, I 1246.

Reaktionsprodukt hiermit im Einklang steht und sich die Pyrrol-Verbindung quantitativ in nahezu reinem Zustand regenerieren läßt, kann die Deutung des Analysen-Ergebnisses nicht angezweifelt werden. Wird die Annahme zugrunde gelegt, daß jedes der beiden Pyrrol-N-Atome nur eine Koordinationsstelle einnehmen kann, so ist es nicht notwendig, dem Zinn die abnorme Koordinationszahl 5 zuzuerteilen, um das eigenartige Additionsverhältnis zu erklären. Es ist plausibel, daß sich unter Umständen ein Doppelmolekül $(\text{SnCl}_4)_2$ addieren kann, in welchem zwei freie Koordinationsstellen vorhanden sind⁴⁾. Raumformel VI, in der zwei Cl-Atome koordinativ zu beiden Sn-Atomen gehören, gibt hiervon eine Vorstellung.

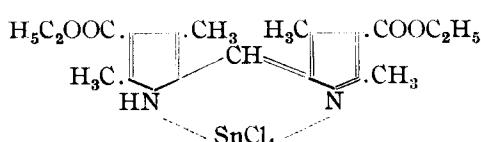
In der gleichen Weise läßt sich auch bei den übrigen, bisher bekannten Zinnhalogenid-Additionen mit scheinbar koordinativ 5-wertigem Zinn diese abnorme Koordinationszahl umgehen.

Die bisher behandelten Pyrrol-Verbindungen sind nicht imstande, Zinn(IV)-bromid zu addieren. Wird Pyrrol in α -Stellung acetyliert, so steigert sich das Additionsvermögen derart, daß außer Zinn(IV)-chlorid auch Zinn(IV)-bromid angelagert wird. Das Additions-Verhältnis war hier a priori nicht vorauszusehen, da im Molekül zwei additionsfähige Atome vorhanden sind, der Imido-Stickstoff und der Carbonyl-Sauerstoff. Es war immerhin möglich, daß beide Atome in definierte Nebenvalenz-Beziehung zu ein und demselben Zinnatom treten würden unter Bildung eines 5-gliedrigen Nebenvalenz-Ringes. Damit läßt sich jedoch das ermittelte Additions-Verhältnis nicht vereinen. Die Zinn(IV)-chlorid-Verbindung besitzt die Zusammensetzung (VII.) $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO.C}_4\text{H}_4\text{N}$, und der Zinn(IV)-bromid-Verbindung kommt die analoge Formel (VIII.) $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO.C}_4\text{H}_4\text{N}$ zu. Die Pyrrol-Komponente besetzt also nur eine Koordinationsstelle. Die Zinn(IV)-halogenide scheinen nicht immer Neigung zu haben, sich in ein und demselben Molekül an zwei verschiedene additionsfähige Stellen unter Bildung eines Nebenvalenz-Ringes zu binden, auch wenn die sterischen Voraussetzungen dafür gegeben sind⁵⁾. Es war nun noch zu entscheiden, ob beim Acetyl-pyrrol das Stickstoffatom oder das Carbonyl-Sauerstoffatom als Additionszentrum fungiert. Zu diesem Zwecke wurde die Reaktion von 2,5-Diacetyl-pyrrol mit Zinn(IV)-chlorid und -bromid untersucht. Die erhaltenen Verbindungen hatten die Zusammensetzung: (IX.) $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$ und (X.) $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$. Die neu hinzugekommene Carbonylgruppe hat also keinen Einfluß auf das Additions-Verhältnis. Wir nehmen deshalb an, daß die Nebenvalenz-Bindung lediglich am Stickstoff lokalisiert ist.

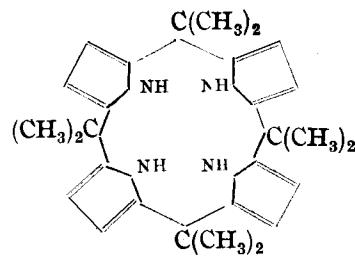
Von ganz besonderem Interesse mußte die Prüfung der Nebenvalenzkräfte bei Dipyrryl-methenen sein, da sie in Beziehung zum Blutfarbstoff stehen. Die Methene besitzen zwei der Formel nach nicht gleichwertige Stickstoffatome. Es war nicht vorauszusehen, ob beide N-Atome als Additionszentren wirken können, oder ob sich die Anlagerung nur an einem der beiden vollziehen würde. Untersucht wurde das Bis-[2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen, und es zeigte sich, daß ein einziges Methen-Molekül imstande ist, die beiden freien Koordinationsstellen des Zinn(IV)-chlorides auszufüllen. Der Verbindung kommt demnach die Formel XI zu.

⁴⁾ Auch W. Hieber, A. 456, 25 [1927], zieht diese Möglichkeit in Erwägung.

⁵⁾ Ähnliche Erfahrungen hat W. Hieber, A. 456, 96 [1927], gemacht.



XI.



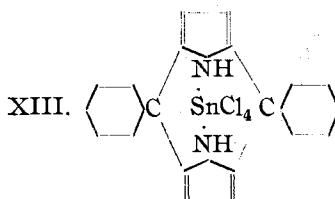
XII.

Die beiden Methen-N-Atome erscheinen also vollkommen gleichwertig. Dieses Resultat kann in Beziehung gebracht werden zu der Tatsache, daß es bisher noch nicht gelungen ist, bei Methenen Isomeren zu finden, die nur auf Grund der Ungleichwertigkeit der beiden Pyrrolkerne erklärt werden können. Es wäre die Möglichkeit zu diskutieren, ob das Imido-H-Atom der Methene keinem bestimmten N-Atom zugehört, so daß die in der Formel zum Ausdruck kommende Verschiedenartigkeit der beiden N-Atome verschwindet. Um diese Frage experimentell zu prüfen, soll die Darstellung von *N*-alkylierten Methenen versucht werden, die wir dann auf ihr Verhalten gegenüber Zinn(IV)-chlorid prüfen werden. Hier müßte eine etwaige Ungleichartigkeit der N-Atome deutlich hervortreten.

In gewisser Hinsicht steht auch die von Tschelinzew⁶⁾ durch Kondensation von Pyrrol mit Aceton erhaltene Verbindung XII dem Blutfarbstoff nahe, da ihr 16-gliedriger Ring an die Küstersche Blutfarbstoff-Formel erinnert. Nach den bisherigen Ergebnissen war zu erwarten, daß durch die 4 Imido-N-Atome 2 SnCl₄-Moleküle additiv gebunden würden. Es zeigte sich aber, daß die Verbindung überhaupt nicht fähig ist, Zinn(IV)-chlorid zu addieren. Die Nebenvalenz-Betätigung der Imido-Stickstoffatome scheint durch die Eigenart der Ringkondensation erloschen zu sein.

Dementsprechend dürften Pyrrol-Verbindungen dieses Typus auch keine inneren Komplexsalze geben. Damit ist ein Hinweis auf die Notwendigkeit gegeben, im Blutfarbstoff neben Pyrrol-Stickstoff auch Pyrrolenin-Stickstoff anzunehmen, um seine innerkomplexe Natur zu erklären.

Die Gegenüberstellung zweier Imidogruppen, wie sie im Pyrrol-Aceton-Körper vorliegt, hindert die Anlagerung von Zinn(IV)-chlorid nicht, denn das ebenfalls von Tschelinzew⁷⁾ dargestellte Kondensationsprodukt aus Pyrrol und Cyclohexanon liefert eine normale Zinn(IV)-chlorid-Verbindung von der Formel XIII. Auch wurde das Verhalten des Cyclohexanon-Pyrrol-



XIII.

XIV. C₂₀H₂₆N₂SnBr₅H, N₂H₂₆C₂₀

Körpers gegenüber Zinn(IV)-bromid untersucht. Die Reaktion verläuft hier wesentlich komplizierter als in den übrigen untersuchten Fällen, da

⁶⁾ C. 1922, III 1295, 1296.⁷⁾ C. 1923, III 1082.

neben Additions- auch Substitutions-Reaktionen eintreten. Der hierbei freiwerdende Bromwasserstoff bedingt die Zusammensetzung des resultierenden Additionsproduktes, dem nach der Analyse die Formel XIV kommt. Die Entstehung dieser Verbindung kann so gedacht werden, daß sich der bei der Substitutionsreaktion bildende Bromwasserstoff zunächst an das Pyrrol-Derivat salzartig bindet. Ein Molekül dieses Hydrobromides lagert sich darauf an ein Molekül Zinn(IV)-bromid an. Zwei Moleküle dieses koordinativ ungesättigten bromosauren Salzes $\text{SnBr}_5\text{H}, \text{N}_2\text{H}_{26}\text{C}_{20}$ werden schließlich von einem Molekül der zweizähligen Pyrrol-Verbindung additiv gebunden.

Aus den vorstehend mitgeteilten Versuchs-Ergebnissen geht hervor, daß die koordinative Wertigkeit der untersuchten Pyrrol-Verbindungen gleich ist der Anzahl der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome. Nur Tripyrrol macht hierin eine Ausnahme. Die Additionsfähigkeit des Pyrrol-Stickstoffs ist, wie zu erwarten war, durchaus von den Substituenten und der Konstitution abhängig.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür ihr auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Beschreibung der Versuche.

Allgemeines über die Herstellung der Additionsverbindungen. Zinntetrachlorid-Verbindungen.

Methode A: Die Darstellungsweise gleicht durchaus der von W. Hieber⁸⁾ angegebenen Methode, d. h. nach der Vereinigung der im indifferenten Medium gelösten Komponenten wurde das Lösungsmittel nebst überschüssigem Zinn(IV)-chlorid durch Evakuieren entfernt. In manchen Fällen wurde diese Methode mit Erfolg angewandt, jedoch nur dann, wenn die Additionsverbindung während der Zeit des Abdunstens im Vakuum keine Zersetzung erleidet, wie dies sehr oft der Fall ist.

Methode B: Die im indifferenten Medium dargestellte Verbindung wird unter Feuchtigkeits-Ausschluß filtriert, gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

Dosierung des Zinntetrachlorides: Die Abmessung des Zinn(IV)-chlorides geschah in der von W. Hieber angegebenen Weise mittels einer Bürette. Diese unterscheidet sich dadurch von dem Apparat, den W. Hieber benutzte, daß eine fest mit der Bürette verbundene Destillations-Vorrichtung die direkte Destillation des Halogenides in die Bürette erlaubt.

Die Darstellung der Zinntetrabromid-Verbindungen wurde nach Methode B vollzogen. Vor der Vereinigung der Komponenten wurden die Lösungen der Halogenide unter Feuchtigkeits-Ausschluß filtriert.

Analytisches: Die Additionsverbindungen wurden nach zwei verschiedenen Methoden analysiert. 1. Die Substanz wurde mit Soda-Salpeter-Gemisch im Platin-Tiegel geschmolzen. Nach dem Auflösen in Wasser wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und, wie üblich, Zinn und Chlor bestimmt. Diese Methode führte nicht immer zum Ziel, wenn nämlich die Substanz schwer zersetzblich und flüchtig war. 2. Die Substanz wurde mit einer 2-proz. schwach salpetersauren Ammoniumnitrat-Lösung mehrere

⁸⁾ A. 439, 115 [1924].

Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abfiltrieren der Metazinnsäure wurde das Halogen mit Silbernitrat gefällt. Da das abgeschiedene Silberhalogenid durch organische Substanzen verunreinigt war, wurde es in warmer Kaliumcyanid-Lösung aufgelöst, und aus dieser Lösung ließ sich das Silber schnell-elektrolytisch bei 3.5 Volt abscheiden. Aus der gefundenen Menge Silber kann das Halogen berechnet werden.

Pyrrol und Zinn(IV)-chlorid (Darst. nach Methode B).

3.6 g Pyrrol, in Chloroform gelöst, wurden zu einer ebensolchen Lösung von 8 g SnCl_4 unter Kühlung mit Kältegemisch gegeben. Es entstand sofort ein hellgelber Niederschlag, der im Filtrations-Apparat filtriert, mit gekühltem Chloroform gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde.

1.1122 g Sbst.: 0.4263 g SnO_2 , 1.2241 g Ag.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})$. Ber. Sn 30.07. Gef. Sn 29.93. — Sn:Cl = 1:4.01.

Die Verbindung ist löslich in Ameisensäure und Nitro-methan mit gelbroter Farbe. Wird sie, in Benzol aufgeschlämmt, mit verd. Ammoniak geschüttelt, so scheidet sich sofort Stannihydroxyl ab. Die zunächst farblose Benzol-Lösung färbt sich allmählich tief violettblau. Auf Zusatz von Säure tritt sofortiger Farbumschlag nach hell braunrot ein. Wird nun wieder alkalisch gemacht, so kehrt die blaue Farbe wieder. Aus der blauen Benzol-Lösung konnte durch Abdunsten kein krystallisiertes Produkt erhalten werden. Mit alkoholischem Kali bilden sich zunächst tief rote Tropfen, die beim Umrühren die alkoholische Lösung tief grünblau färben. Beim Stehen an der Luft verfärbt sich die Lösung nach braun.

Regenerationsversuch: Die frisch dargestellte Verbindung wurde mit stark gekühltem, verd. Ammoniak zerrieben, wobei sie unter Zischen reagierte. Das grüne Reaktionsgemisch wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei nur Spuren von Pyrrol übergingen, die mittels Jods als Tetrajod-pyrrol nachgewiesen wurden.

Tripyrrol und Zinn(IV)-chlorid (Darst. nach Methode A).

0.23 g Tripyrrol, in absol. Benzol gelöst, wurden zu einer ebensolchen Lösung von 0.4 ccm SnCl_4 unter Kühlung gegeben. Es fiel sofort ein gelbroter Niederschlag aus. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft, war, wurde das Produkt zur Analyse gebracht.

0.4408 g Sbst.: 0.1368 g SnO_2 , 0.3898 g Ag.

$\text{SnCl}_4(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3$. Ber. Sn 25.7. Gef. Sn 24.3. — Sn:Cl = 1:3.98.

Tripyrrol und Zinn(IV)-bromid.

0.3 g Tripyrrol, in 3 ccm Benzol gelöst, wurden zu einer Lösung von 2.3 g SnBr_4 in 2.5 ccm Benzol gefügt. Es fiel sofort ein ockergelber Niederschlag aus. Er wurde zwischen zwei Tonplatten gepreßt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Gelbliches Pulver, leicht löslich in Nitro-benzol.

0.4446 g Sbst.: 0.0792 g SnO_2 , 0.4056 g AgBr.

$\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3$. Ber. Sn 14.13. Gef. Sn 14.03. — Sn:Br = 1:4.11.

2.4-Dimethyl-pyrrol und Zinn(IV)-chlorid (Darst. nach Methode B).

Eine Lösung von 2.4 g Dimethyl-pyrrol in Chloroform wurde in eine ebensolche Lösung von 1.8 ccm SnCl_4 unter starker Kühlung eintropfen

gelassen. Aus der sich allmählich braun färbenden Lösung schieden sich bei dauernder Kühlung reichlich feine, gelbliche Krystallnadeln ab. Schmp. 123—124°, unlöslich in Nitro-benzol und Nitro-methan; mit Pyridin entsteht sogleich eine weiße, amorphe Masse.

0.4212 g Sbst.: 0.1414 g SnO_2 , 0.4049 g Ag.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Ber. Sn 26.38. Gef. Sn 26.44. — Sn:Cl = 1:4.00.

Regeneration: Die Substanz wurde mit Sodalösung der Wasserdampf-Destillation unterworfen und das Destillat in Äther aufgefangen. Die feucht-ätherische Lösung wurde nach den Angaben von H. Fischer⁹⁾ mit gepulverter Pikrinsäure versetzt. Das gebildete Pikrat, aus wenig Alkohol umkristallisiert, gab, mit dem Pikrat des 2,4-Dimethyl-pyrrols gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression. Da bei der Wasserdampf-Destillation evtl. ein vorliegendes, sehr labiles Polymeres des Dimethyl-pyrrols gespalten worden sein konnte, wurde die Regeneration auch in der Kälte ausgeführt. Durch Schütteln der in Äther suspendierten Substanz mit verd. Natronlauge konnte sie nicht zersetzt werden. Dies geschah bei Zusatz von Ammoniak sofort. Aus der ätherischen Lösung wurde nach mehrmaligem Schütteln mit Wasser zur Entfernung von Ammoniak das Pikrat des 2,4-Dimethyl-pyrrols isoliert und identifiziert.

Bis-N, N'-[2,5-dimethyl-pyrryl]-äthan und Zinn(IV)-chlorid (Darst. nach Methode A).

0.25 g der Pyrrol-Verbindung, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden zu einer ebensolchen Lösung von 0.3 ccm Zinntetrachlorid unter guter Kühlung gegeben. Die Lösung färbte sich gelb, und es fiel allmählich ein krystalliner Niederschlag aus. Nach 6-stdg. Evakuieren wurde der Rückstand aus dem Reaktionsgefäß genommen. Ausbeute: 0.8 g; unter dem Mikroskop zum Teil gut ausgebildete, gelbliche Prismen, Schmp. 234° unt. Zers.; leicht löslich in Nitro-benzol, Nitro-methan und Acetonitril; Pyridin zersetzt sofort unter Bildung eines weißen Niederschlags.

0.5471 g Sbst.: 0.2184 g SnO_2 , 0.6181 g Ag.

$2\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. 32.20. Gef. 31.45. — Sn:Cl = 1:3.95.

Regeneration: Durch Zersetzen der in Chloroform suspendierten Verbindung mit wäßrigem Ammoniak konnte die Pyrrol-Verbindung quantitativ regeneriert werden.

2-Acetyl-pyrrol und Zinn(IV)-chlorid (Darst. nach Methode A).

0.5 g Acetyl-pyrrol und 0.5 ccm Zinntetrachlorid wurden, in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter guter Kühlung vereinigt. Es fiel sofort eine weiße Gallerte aus. Nach 7-stdg. Evakuieren wurde das weiße Reaktionsprodukt zur Analyse gebracht.

0.5687 g Sbst.: 0.1820 g SnO_2 , 0.6932 g AgCl.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_5\text{N}$. Ber. Sn 24.8. Gef. Sn 25.21. — Sn:Cl = 1:4.00.

Regeneration: Durch Zersetzung der Verbindung mit Ammoniak und Kalilauge wurde das Ausgangsmaterial regeneriert.

2-Acetyl-pyrrol und Zinn(IV)-bromid.

0.4 g Acetyl-pyrrol, in 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden mit einer Lösung von 1.8 g Zinntetrabromid in 10 ccm Schwefelkohlenstoff unter Kühlung vereinigt. Es trat sogleich Trübung ein, und es schied sich an der Gefäßwandung ein gelbes, öliges Produkt ab. Nach 10 Min. wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand 3-mal mit Schwefelkohlenstoff

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 80, 14 [1912].

abgespült. Darauf wurde das krystallin gewordene Produkt zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.6300 g Sbst.: 0.1415 g SnO_2 , 0.7172 g AgBr. — 0.3494 g Sbst.: 0.0762 g SnO_2 ,
 $2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$, SnBr_4 .

Ber. Sn 18.08. Gef. Sn 17.70 17.18. — Sn:Br = 1:4.07.

Die gelbliche, krystalline Verbindung ist bei 106° durchgeschmolzen; sie löst sich leicht in Nitro-benzol.

Regeneration: Durch Zersetzung der in Äther suspendierten Substanz mit wäßrigem Ammoniak wurde das Ausgangsmaterial regeneriert.

2.5-Diacetyl-pyrrol und Zinn(IV)-chlorid (Darst. nach Methode A).

0.3 g des Pyrrols, in wenig Chloroform gelöst, wurden unter Kühlung zu einer Chloroform-Lösung von 0.5 ccm Zinntetrachlorid gegeben. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Nach 8-stdg. Evakuieren bildete das Reaktionsprodukt ein weißes Pulver, leicht löslich in Nitro-benzol, bei 133° durchgeschmolzen.

0.5448 g Sbst.: 0.1485 g SnO_2 , 0.5715 g AgCl.

SnCl_4 , $2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$. Ber. Sn 21.10. Gef. Sn 21.46. — Sn:Cl = 1:4.05.

Regeneration: Durch Zersetzung der in Äther suspendierten Verbindung mit wäßrigem Ammoniak wurde das unveränderte Pyrrol-Derivat regeneriert.

2.5-Diacetyl-pyrrol und Zinn(IV)-bromid.

0.5 g Diacetyl-pyrrol, in 15 ccm warmem Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 2.3 g Zinntetrabromid in wenig Benzol vereinigt. Aus dem sofort mit Eiswasser gekühlten Reaktionsgemisch schied sich ein gelblicher, krystalliner Niederschlag ab, der nach 2 Stdn. abfiltriert und mit gekühltem Benzol gewaschen wurde. Ausbeute 0.4 g; Schmp. $105-108^\circ$, vorher Erweichen; leicht löslich in Chloroform, Nitro-benzol und Acetonitril.

0.1554 g Sbst.: 0.0328 g SnO_2 , 0.0955 g Ag.

SnBr_4 , $2\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. Sn 16.79. Gef. Sn 16.63. — Sn:Br = 1:4.07.

Regeneration: Durch Zersetzen der in Chloroform gelösten Verbindung mit wäßrigem Ammoniak und Natronlauge konnte das Ausgangsmaterial quantitativ regeneriert werden.

Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen und Zinn(IV)-chlorid.

I. Darstellung nach Methode B: 0.8 g Methen, in Chloroform gelöst, wurden zu einer ebensolchen Lösung von 0.6 ccm Zinntetrachlorid unter starker Kühlung gegeben. Aus der orangeroten Lösung fiel beim Versetzen mit dem 4-fachen Volumen Ligroin ein orangegelber Niederschlag aus, der sich über Nacht bei Eiskühlung absetzte. Nach Filtration und einmaligem Waschen mit Ligroin wurde das Reaktionsprodukt einen Tag im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1.1 g. Die Substanz schmilzt bei 200° mit tiefblauer Farbe nach vorherigem Sintern und Dunkelwerden. Bei 170° in den Schmelzpunkts-Apparat gebracht, tritt sofortiges Schmelzen mit blauer Farbe ein. Beim allmählichen Erhitzen verliert das Produkt Zinntetrachlorid. Es ist leicht löslich in Chloroform und Nitro-methan, schwer löslich in Benzol.

0.4598 g Sbst.: 0.1067 g SnO_2 , 0.4102 g AgCl.

SnCl_4 , $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. Sn 19.63. Gef. Sn 18.28. — Sn:Cl = 1:4.03.

Regeneration: Durch Zersetzung der in Chloroform gelösten Verbindung mit Ammoniak und Kalilauge wurde das Methen zurück erhalten.

2. Darstellung nach Methode A: 0.55 g Methen wurden, feinst gepulvert und in Schwefelkohlenstoff suspendiert, mit einer Lösung von 0.5 ccm Zinntetrachlorid in Schwefelkohlenstoff versetzt. Die Methen-Verbindung verwandelte sich in einen flockigen, orangefarbenen Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und dann 8 Stdn. evakuiert. Orangegegelbes Pulver; Schmp. 194° unscharf mit tief blauer Farbe; Eigenschaften wie das vorhergehende Präparat.

0.5033 g Sbst.: 0.1159 g SnO_2 , 0.3284 g Ag.

SnCl_4 , $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. Sn 19.63. Gef. Sn 18.14. — Sn:Cl = 1:3.96.

Cyclohexanon-Pyrrol-Körper und Zinn(IV)-chlorid (Darst. nach Methode B).

0.7 g des Pyrrol-Körpers, in 15 ccm Chloroform gelöst, wurden zu einer mit Kältemischung gekühlten Lösung von 0.8 ccm Zinntetrachlorid in 15 ccm Chloroform gegeben. Die Lösung färbte sich rotbraun. Durch Zusatz des doppelten Volumens Ligroin wurden rotbraune Flocken gefällt. Nach 2-stdg. Stehen in Kältemischung wurde der nunmehr krystallin gewordene Niederschlag abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.9 g; ockergelbes Pulver, Schmp. 170—175° unt. Zers.

0.3787 g Sbst.: 0.0975 g SnO_2 , 0.3729 g AgCl.

SnCl_4 , $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2$. Ber. Sn 21.40. Gef. Sn 20.28. — Sn:Cl = 1:4.02.

Regeneration: Durch Zersetzung der vollkommen einheitlichen Verbindung in ätherischer Suspension mittels Kalilauge wurde der Ausgangskörper regeneriert.

Umsatz der Verbindung mit Pyridin

führt zu Dipyridin-Zinn(IV)-chlorid. 0.3292 g Substanz wurden mit 5 ccm reinstem Pyridin umgesetzt. Es schied sich sofort eine weiße Gallerte ab, während die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe annahm. Der Niederschlag wurde über Nacht absitzen gelassen und durch einen Sintertiegel unter Feuchtigkeits-Ausschluß filtriert, mit Pyridin und darauf mit absol. Äther gewaschen. Der rein weiße Niederschlag wurde im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.2332 g = 94% d. Th.

0.1961 g Sbst.: 0.0706 g SnO_2 , 0.2691 g AgCl.

SnCl_4 , 2 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Sn 28.40. Gef. Sn 28.35. — Sn:Cl = 1:4.007.

Cyclohexanon-Pyrrol-Körper und Zinn(IV)-bromid.

2.05 g Zinntetrabromid, in 7.5 g Chloroform gelöst, wurden unter Kühlung mit Kältemischung mit einer Lösung von 1.2 g Pyrrol-Körper in 18 g Chloroform versetzt. Zu der rotorange gefärbten Lösung wurde etwa die 3-fache Menge Ligroin gegeben. Es fiel ein orangegegelber Niederschlag aus, der nach dem Absitzen abfiltriert und mit Ligroin gewaschen wurde. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.5 g. Hell ocker gefärbtes Pulver; bei 280° noch nicht geschmolzen.

Analyse nach Methode II: 0.3739 g Sbst.: 0.0590 g SnO_2 , 0.3545 g AgBr.

$(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2)_2 \cdot 2 \text{SnBr}_5\text{H}$. Ber. Sn 12.35. Gef. Sn 12.43. — Sn:Br = 1:4.82.

Regeneration: Durch Zersetzung der in Chloroform gelösten Verbindung mit Ammoniak und Kalilauge wurde der unveränderte Pyrrol-Körper regeneriert.