

# Experimentelle Studien über die Konstitution des Blut- und Gallenfarbstoffs.

## I. Mitteilung.

Von

**Hans Fischer und E. Bartholomäus.**

---

(Aus der II. medizinischen Klinik.)

Der Redaktion zugegangen am 4. Dezember 1912.)

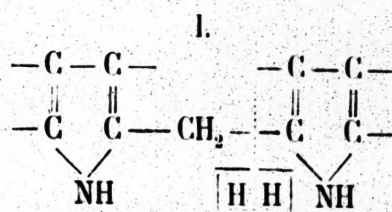
---

Die Bausteine des Blutfarbstoffs sind außer dem tetraalkylierten Phyllopyrrol sämtlich trisubstituierte Pyrrole mit einer  $\alpha$ -ständigen freien Methingruppe. Fragt man sich nun, wie diese Tatsache wohl zu erklären ist, so ist zuerst zu untersuchen, ob wir im Hämin und seinen bis jetzt bekannten Derivaten (Hämatoporphyrin, Mesoporphyrin) vollständig substituierte Pyrrolverbände vor uns haben, oder ob nicht etwa von vornherein freie CH-Gruppen anzunehmen sind. Der experimentelle Beweis für das Fehlen freier CH-Gruppen im Hämin und seinen nächsten Derivaten ist noch nicht einwandfrei erbracht, aber trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, daß keine freien Methingruppen vorhanden sind, insbesondere wirkt salpetrige Säure weder auf Meso- noch Hämatoporphyrin ein, und ebensowenig kuppelt der Blutfarbstoff und seine nächsten Derivate mit Diazobenzolsulfosäure. Auch ist die Aldehydreaktion des mit Natriumamalgam reduzierten Blutfarbstoffs und seiner Derivate negativ.

Letzteres Verhalten ist allerdings kein Beweis für das Fehlen einer freien CH-Gruppe, denn wir haben schon früher hervorgehoben, daß der Monoazofarbstoff des 2,4-Dimethylpyrrols und des 2,5-Dimethylpyrrols nicht mit Dimethylamidobenzaldehyd reagiert trotz freier CH-Gruppe, ebensowenig wie das trisubstituierte 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol; beim Erhitzen wird die Reaktion bei letzterem, entsprechend den früheren Beobachtungen, infolge der Absprengung des Acetylrestes positiv. Übrigens konnte aus 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol mit Diazo-

benzolsulfosäure unter den üblichen Bedingungen (mineralsauer) kein Azofarbstoff erhalten werden, ein Verhalten, das wohl in Analogie zu setzen ist mit dem des 1-Phenyl-2,5-dimethyl-3-carbäthoxypyrrols; während man jedoch bei dem acetylierten Pyrrol beim sodaalkalischen Kuppeln intensive Färbung erreicht, gelingt dies bei dem N-phenylierten Pyrrol unter den gleichen Bedingungen nicht. Auch Bilirubin verhält sich dem Ehrlichschen Reagens gegenüber negativ, obwohl man in diesem Farbstoff eine freie CH-Gruppe annehmen sollte, haben doch Orndorff und Teeple,<sup>1)</sup> ebenso Pröscher<sup>2)</sup> krystallisierte Azofarbstoffe beschrieben. Es scheint, als ob durch die Anwesenheit stark negativer Reste, wie z. B. der Acetylgruppe oder des Diazobenzolsulfosäurerestes, die freie Methingruppe des Pyrrols die Fähigkeit zur Farbstoffbildung mit dem erwähnten Aldehyd verloren hätte.

In der Voraussetzung nun, daß im Hämin keine freien CH-Gruppen vorhanden sind, erscheint die einfachste Erklärung für die Entstehungsweise der bisher bekannten Bausteine die Annahme, daß diese durch eine  $\alpha$ -ständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe miteinander verknüpft sind, im Sinne des folgenden Schemas:



Es ist leicht verständlich, daß durch reduktive Spaltung eines solchen Komplexes ein trisubstituiertes Pyrrol und daneben ein tetrasubstituiertes entstehen kann.

Unerklärt bleibt allerdings, warum das Phyllopyrrol an Quantität so stark zurücktritt gegenüber den trisubstituierten Basen. Dies kann jedoch die verschiedensten Ursachen haben; wir werden auf die Diskussion speziell dieser Frage in einer späteren Mitteilung eingehen.

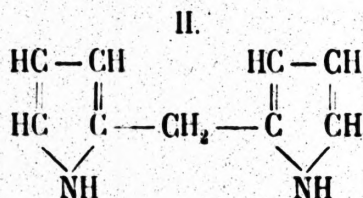
Pyrrole, die durch eine  $\alpha$ -ständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe miteinander verknüpft sind, haben Pictet und Rilliet<sup>3)</sup> zuerst gewonnen

<sup>1)</sup> Salkowskis Festschrift, S. 312.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 29, S. 411.

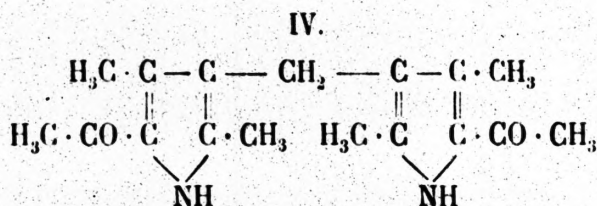
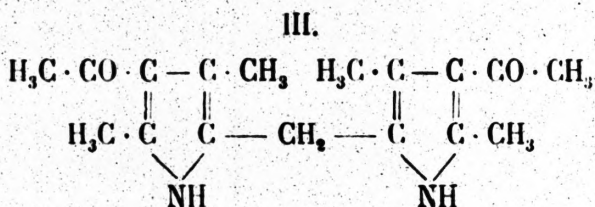
<sup>3)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 40, S. 1166 (1907).

durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Pyrrolkalium. Sie erhielten so die Methylenverbindung des Pyrrols folgender Konstitution:

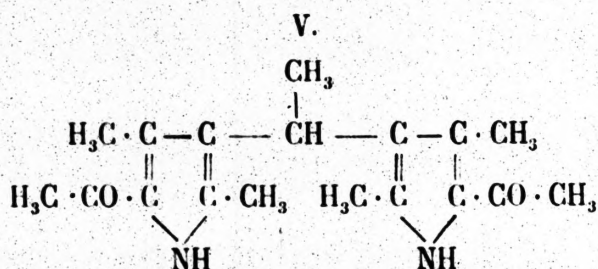


Wir haben nach dem von den Autoren beschriebenen Verfahren leicht die Methylenverbindung des Pyrrols (Aldehydreaktion intensiv positiv mit dem gewöhnlichen Spektralbefund) erhalten, die Ausbeute war aber so schlecht, daß wir uns nach leichter zugänglichem Ausgangsmaterial umsahen.

Colacicchi<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Formaldehyd auf acetylierte Pyrrole die Methylenverbindungen III und IV erhalten.



In gleicher Weise hat er durch Einwirkung von Acetaldehyd auf 2,4-Dimethyl-5-acetypyrrol einen Körper folgender Konstitution erhalten.

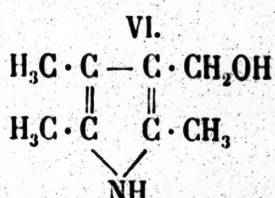


Die Einwirkung von Formaldehyd auf trialkylierte Pyrrole hat Colacicchi gleichfalls studiert, jedoch nur Färbungen er-

<sup>1)</sup> Chem. Zentralblatt, 1912, I, S. 143.



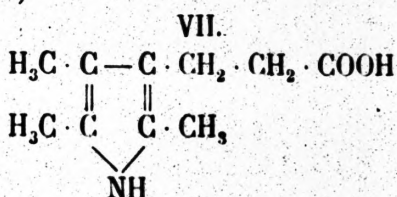
halten und kein Kondensationsprodukt. Für uns hatten die Kondensationsprodukte trialkylierter Pyrrole ein ganz besonderes Interesse deshalb, weil bei ihrer Reduktion ein tetra- und ein trisubstituiertes Pyrrol entstehen mußte, deren Nachweis nebeneinander relativ einfach ist. Wir haben nun gefunden, daß auch die Kondensationsprodukte der alkylierten Pyrrole leicht zu erhalten sind, wenn man nach erfolgter Kondensation Alkali zugibt. Ob allerdings die so erhaltenen Kondensationsprodukte als Methylenverbindungen der angewandten Pyrrole anzusprechen sind und nicht etwa als Alkohole



im Sinne der Formel VI, haben wir nicht sicher entscheiden können, da die Krystallisation der Produkte bis jetzt nicht gelungen und über das Verhalten der Pyrrolalkohole bei der Reduktion nichts bekannt ist.

Bei der Reduktion mit Eisessigjodwasserstoff erhält man aus dem Kondensationsprodukt des 2,4,5-Trimethylpyrrols Tetramethylpyrrol und aus dem des Kryptopyrrols Phyllopyrrol. Daneben tritt nach der Aldehydreaktion und dem Verbrauch der Diazobenzolsulfosäure beim Auskuppeln ein trisubstituiertes Pyrrol auf.

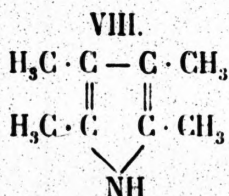
In ähnlicher Weise erhielten wir ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Phonopyrrolcarbonsäure, auch dieses nur in amorphem Zustand. Trimethylpyrrolpropionsäure (Phyllopyrrolcarbonsäure)<sup>1)</sup>



<sup>1)</sup> Bei Abfassung unserer Arbeit in den Berichten der dtsh. chem. Ges., Bd. 45, S. 1919 vertraten wir die Ansicht, daß homologe, am Kohlenstoff substituierte Pyrrolcarbonsäuren von uns zuerst erhalten wurden; leider ist uns die Arbeit von E. A. Kehrner (Berichte d. dtsh. chem. Ges., Bd. 34, S. 1263 [1901]) entgangen, der schon derartige Säuren auf anderem Wege dargestellt hat.

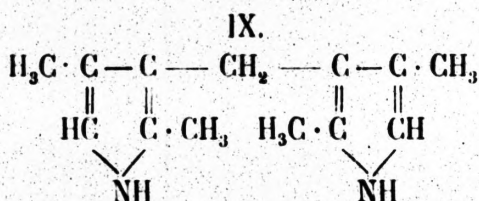


durch Reduktion hieraus zu erhalten, ist nicht gelungen; dagegen erhielten wir sie leicht durch Einwirkung von Methylat auf Phonopyrrolcarbonsäure nach unserer Methylierungsmethode der Pyrrole. Als Nebenprodukt wurde Tetramethylpyrrol (VIII) beobachtet.



sodaß auch hier wiederum unter dem Einfluß des Methylats die Abspaltung einer Seitenkette zu konstatieren ist, wie sie zum ersten Male von uns<sup>1)</sup> beim Ketazin des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols und des 2,4,5-Trimethyl-3-acetylpyrrols beobachtet worden ist.

Wie schon erwähnt, sind die von Colacicchi dargestellten Kondensationsprodukte acetylierter Pyrrole mit Formaldehyd schön krystallisierte Verbindungen, wir haben sie daher besonders für das Studium der Einwirkung von Eisessigjodwasserstoff benützt. Es hat sich dabei ergeben, daß ein prinzipieller Unterschied in der Einwirkung dieses Reagenses auf Pyrrole besteht, je nachdem die Methylenbindung sich in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung befindet. Während Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl)-methan (III) durch Eisessigjodwasserstoff unter den bei der Reduktion des Blutfarbstoffs üblichen Bedingungen glatt zerfällt, ist Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methan (IV) resistent. Es werden lediglich die  $\alpha$ -ständigen Acetylreste abgespalten unter Bildung des Bis-(2,4-dimethylpyrryl-3,3')-methan (IX),



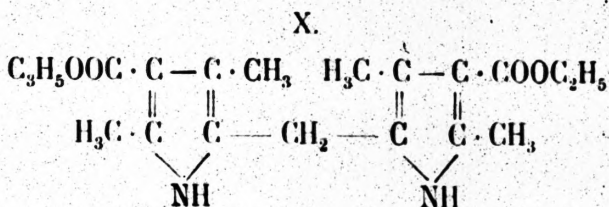
eines Körpers, der in seinen Eigenschaften sehr an das Hemibilirubin erinnert. Er gibt stark die Aldehydreaktion, ist ziemlich empfindlich gegen Luft und Licht und zeigt dann in zersetztem Zustand ausgesprochen den Urobilinstreifen, ebenso die Fluo-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 77, S. 191 und 192.

rescenzprobe mit Zinkacetat mit dem charakteristischen spektroskopischen Befund. Mit einem Molekül Pikrinsäure verbindet er sich zu einem schön krystallisierenden Pikrat, mit Diazobenzolsulfosäure entsteht ein  $\alpha$ -Azofarbstoff, der in krystallisiertem Zustand nicht erhalten werden konnte.

Während also dieses eine  $\beta$ -Methylenbindung enthaltende bimolekulare Pyrrol resistent ist gegen 2stündige Einwirkung von Eisessigjodwasserstoff, läßt sich auch hier die Aufspaltung erzwingen durch 14—16 stündiges Kochen mit Eisessigjodwasserstoff. Es wurde 2,3,4-Trimethylpyrrol erhalten, letzteres allerdings nicht in völlig reinem Zustand, weil offenbar die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden 2,4-Dimethylpyrrolpikrat bei den erhaltenen Mengen nicht gelingt.

Eigenartig ist die Einwirkung von heißem Eisessig auf die bimolekularen Pyrrole III und X,



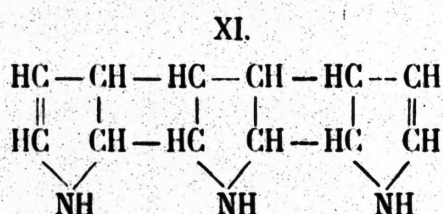
das man in analoger Weise durch Einwirkung von Formaldehyd auf 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol erhält. Nach kurzer Einwirkung dieses Reagenses in der Siedehitze wird die Lösung intensiv grün und zeigt einen charakteristischen Streifen im Rot von ähnlicher Lage wie das in Zersetzung befindliche Kupfersalz des Hemibilirubins. Interessanterweise zeigt auch die an der Luft grün gewordene Bilirubinsäure in Lösung einen charakteristischen Streifen im Rot, der im Vergleich zu dem eben erwähnten etwas nach Gelb verschoben erscheint, während beim Hemibilirubin nur der Urobilinstreifen auftritt.

Durch Einwirkung von Acetaldehyd und Chlorzink auf 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol hat Colacicchi das Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methylemethan (V) erhalten. Ebenso leicht ist der gleiche Körper durch Einwirkung von Acetaldehyd und etwas Salzsäure erhältlich. Gegen Eisessigjodwasserstoff ist er hinfällig, und konnten wir leicht 2,4-Dimethylpyrrol nachweisen, während für das Vorhandensein von Kryptopyrrol, dessen

Entstehung ja denkbar ist, kein Anhaltspunkt gewonnen werden konnte.

Spricht die Einwirkung von Eisessigjodwasserstoff auf Pyrrole, die durch eine  $\alpha$ -Methylenbindung verknüpft sind, nicht gegen das Vorkommen derartiger Bindungen im Blutfarbstoff, so ist das Verhalten dieser Körper gegen Natriummethylat bei hoher Temperatur ein dem Blutfarbstoff und seinen Derivaten entgegengesetztes. Denn die eben beschriebenen Verbindungen mit Methylenbindung zwischen zwei Pyrrolkernen (einerlei ob in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung) sind ausnahmslos gegen Einwirkung von Natriummethylat hinfällig, und es entsteht Tetramethylpyrrol (VIII). Allerdings läßt sich dieser Befund nicht unbedingt gegen das Vorkommen einer  $\text{CH}_2$ -Bindung im Blutfarbstoff verwerten, weil die bis jetzt bekannten Derivate dieses Farbstoffes sämtlich in Alkohol nahezu unlöslich sind.

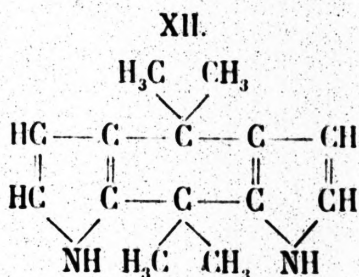
Weiterhin wurde das Verhalten des Tripyrrols, von Dennstedt und Voigtländer beschrieben, untersucht, das nach diesen Autoren folgende Konstitution hat:



Gegen Eisessigjodwasserstoff ist dieser Körper jedoch absolut beständig in dem Sinne, daß nach der Behandlung mit diesem Reagens keine flüchtigen Basen nachweisbar sind, ein Verhalten, das gegen das Vorkommen derartiger Bindungen im Blutfarbstoff spricht. Auch bei der Einwirkung von Methylat erfolgte keine wesentliche Bildung flüchtiger Körper. Das Tripyrrol erinnert in diesem Verhalten an die gegen Eisessigjodwasserstoff absolut resistenten Nebenprodukte, die bei der Reduktion des Bilirubins erhalten werden, und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß im Bilirubin derartige Bindungen vorkommen.

Eine ähnliche Resistenz gegen Eisessigjodwasserstoff zeigt das Baeyersche Acetonpyrrolkondensationsprodukt der folgenden Konstitution





Auch dieses ist gegen die Einwirkung von Natriummethylat absolut hinfällig unter Bildung von Tetramethylpyrrol, wie schon früher<sup>1)</sup> gezeigt werden konnte. Ebenso sind die Feistschen Dipyrrylphenylmethane gegen Einwirkung von Natriummethylat hinfällig; untersucht wurde das Kondensationsprodukt aus 2,4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureester und Benzaldehyd. Es entstand Tetramethylpyrrol (identifiziert durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt).

Nach den bisherigen experimentellen Resultaten erklärt bis jetzt keine der untersuchten Bindungsarten der in Arbeit genommenen Pyrrole absolut die tatsächlichen Verhältnisse, wie wir sie bei Blut- und Gallenfarbstoff vorfinden. Wir glauben indessen, daß durch weitere experimentelle Arbeit in synthetischer und analytischer Richtung die Erkenntnis der Zusammensetzung dieser Farbstoffe mehr gefördert wird, als durch Aufstellung von Konstitutionsformeln, die ohne experimentellen Hintergrund nur Phantasiegebilde sein können, wobei es natürlich nicht ausgeschlossen erscheint, daß durch Zufall auch einmal eine richtige Formel aufgestellt werden kann.

### Experimenteller Teil.

#### Reduktion von Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methan (IV).

Das Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methan wurde dargestellt nach Colacicchi, Chem. Zentralblatt 1912, I, S. 143. Es gibt beim Kochen mit Eisessig keine Grünfärbung. Die Aldehydreaktion ist in der Kälte negativ, beim Kochen positiv; das Spektrum zeigt einen Streifen im Grün.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 82, S. 400.

**Reduktion.** 10 g des Methylenpyrrols werden 2 Stunden lang mit einem Gemisch von 100 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) und 200 ccm Eisessig im siedenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Nach der angegebenen Zeit ist alles in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wird nun mit Jodphosphonium entfärbt und im Vakuum abdestilliert. Den erhaltenen Rückstand nimmt man mit Wasser auf und macht die Lösung sodaalkalisch, hierbei schmiert leicht ein Teil an die Wand. Durch Zusatz von Äther oder Alkohol erzielt man eine glatte, helle Lösung, die mit Wasserdampf abgetrieben wird. Es geht wenig Pyrrol über, das ein Pikrat vom Schmelzpunkt 88—89° gibt und augenscheinlich 2,4-Dimethylpyrrol ist. Das Hauptreaktionsprodukt (7,1 g) bleibt bei der Wasserdampfdestillation in dem Kolben zurück und besteht aus dem unten beschriebenen Bis-(2,4-dimethylpyrryl-3,3')-methan. Die  $\beta$ -Methylenbindung hat sich also als resistent gegen die zweistündige Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoffsäure erwiesen.

**Einwirkung von Methylat.** 2 g Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methan wurden in 2 Röhren mit je einer Lösung von 1,4 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol 5—6 Stunden lang auf 230—235° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das destillierende Pyrrol kristallisiert schon im Kühler zu farblosen Tafeln, die abgesaugt und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet wurden. Ausbeute: 0,9 g.

Das Produkt wurde mit 30 ccm feuchtätherischer Pikrinsäurelösung (1 : 20) übergossen; es erfolgte sofortige Lösung und dann sehr schnell Abscheidung des Pikrats, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 131—132° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des Tetramethylpyrrols gab keine Depression.

0,2240 g Substanz gaben 32,8 ccm N bei 18° und 717 mm.

$C_{14}H_{16}N_4O_7$ . Ber. 15,91 N. Gef. 16,00 N.

Bis-(2,4-dimethylpyrryl-3,3')-methan (IX.).

Der bei obiger Wasserdampfdestillation hinterbleibende Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet so derbe Krystalle (Pyramiden und Prismen unter dem Mikroskop) vom Schmelzpunkt 139—140°. Sie wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0,2291 g Substanz gaben 0,6451 g CO<sub>2</sub> und 0,1860 g H<sub>2</sub>O — 0,1832 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 18° und 709 mm.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 77,17, H 8,97, N 13,86.

(202,16) Gef. C 76,80, H 9,08, N 14,03.

0,5254 g Substanz gaben in 8,69 g absolutem Alkohol eine Siedepunktserhöhung von 0,34°.

Ber. Mgw. = 202,2, Gef. Mgw. = 204,5.

Das Bis-dimethylpyrryl-methan zeigt intensive Aldehydreaktion, spektroskopisch einen Streifen im Grün. Die Substanz ist in Äther, Essigäther, Chloroform, Alkohol, Eisessig, Schwefelsäure (1 : 8) und Salzsäure (1 : 3) leicht löslich, in Benzol etwas schwerer und in Petroläther schwer löslich. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man lachsfarbige Krystalle, deren alkoholische oder ätherische Lösungen den Urobilin-streifen im Spektrum aufweisen. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung der Substanz einen Tropfen einer Eisenchloridlösung, so schlägt die bräunliche Farbe der Lösung nach Grün um und das Spektrum zeigt jetzt auch einen Streifen im Rot, der jedoch auf Zusatz von mehr Eisenchlorid verschwindet. Löst man das Methylenpyrrol in Äther und versetzt mit Petroläther, so scheiden sich rosa Flocken ab; nach dem Abfiltrieren und Abdunsten erhält man aus der Lösung moosartig gruppierte, farblose Prismen. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd nach dem üblichen Verfahren wurde in schlechter Ausbeute eine in wetzsteinartigen Gebilden krystallisierende Substanz erhalten, die keine Aldehydreaktion mehr zeigt. Schüttelt man eine ätherische Lösung des Methylenpyrrols mit einer angesäuerten wässrigen Lösung von Diazobenzolsulfosäure, so scheidet sich ein amorpher, braungelber, sehr empfindlicher Azofarbstoff ab. Eine Ausfärbung der sodaalkalischen Lösung zeigt beim Bestreichen mit verdünnter Salzsäure



einen Umschlag nach Braun, mit diazotiertem Nitranilin entsteht die für die  $\alpha$ -Azofarbstoffe charakteristische Blaufärbung. Erhitzt man eine alkoholische Lösung des Methylenpyrrols mit Formaldehyd und wenig konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich ein gelbgefärbtes, sehr schwer lösliches Kondensationsprodukt ab, das allmählich eine rotbraune Farbe annimmt. Kocht man eine Lösung des Methylenpyrrols in Eisessig, so nimmt sie eine intensiv rotbraune Farbe an; das Spektrum zeigt einen starken Urobilinstreifen. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Substanz mit alkoholischer Zinkacetatlösung tritt nach einiger Zeit grüne Fluoreszenz auf.

**Pikrat.** 0,25 g rohes Bis-(2,4-dimethylpyrryl-3,3')-methan übergießt man mit 25 ccm Äther, filtriert von den wenigen Flocken ab und setzt zu dem Filtrat 15 ccm feuchtätherische Pikrinsäurelösung (1 : 20). Im ersten Moment schmiert ein Teil des Pikrats ölig an die Wand, die Hauptmenge krystallisiert aber dann. Man kann den krystallisierten Teil leicht durch Abgießen von dem andern trennen, saugt ab und wäscht mit Äther nach. Zum Umkrystallisieren übergießt man 0,5 g Pikrat mit 18 ccm heißem Essigäther, kocht kurz auf und filtriert. Beim Stehen in Eis krystallisieren 0,15 g Pikrat in Form gelbbrauner Nadelchen vom Schmelzpunkt  $125-126^{\circ}$  aus. Es wurde im Vakuum über Pentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,1665 g Substanz gaben 0,3223 g  $\text{CO}_2$  und 0,0797 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	Ber. C 52,87,	H 4,91
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	» C 45,44,	H 3,66.
	Gef. C 52,79,	H 5,36.

Somit liegt ein Monopikrat vor.

**Reduktion.** Da bei der Reduktion mit Eisessigjodwasserstoff im siedenden Wasserbade der größte Teil des Ausgangsmaterials nicht zu einfachen Pyrrolen aufgespalten wurde, wurde die Substanz mit dem Säuregemisch unter Rückfluß gekocht; hierbei erfolgte dann die gewünschte Aufspaltung.

2 g Bis-(2,4-dimethylpyrryl-3,3')-methan wurden mit 60 ccm Säuregemisch ca. 12 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die Säuren wurden dann nach Entfärbung mit Jodphosphonium

im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat wurde mit wenig Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit 15 ccm feuchtätherischer Pikrinsäurelösung (1:20) versetzt. Es krystallisierte 0,1 g Pikrat vom Schmelzpunkt 134—135° aus. Die Mutterlauge schied auf Zusatz von 10 ccm Pikrinsäurelösung noch 0,2 g Pikrat vom Schmelzpunkt 118—119° ab; beim Umkrystallisieren aus 4 ccm Alkohol wurden hieraus 0,1 g, F. P. 128—129°, erhalten. Aus der ätherischen Mutterlauge erhält man durch weiteren Zusatz von 20 ccm Pikrinsäurelösung noch einen Teil, der aus 4 ccm Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute: 0,1 g, F. P. 123—124°. Die vereinigten drei Fraktionen (0,3 g) wurden aus 6 ccm Alkohol umkrystallisiert. Hierbei stieg der Schmelzpunkt auf 138—139°, erhalten wurden 0,1 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des auf anderem Wege erhaltenen 2,3,4-Trimethylpyrrols<sup>1)</sup> zeigte keine Depression. Der tiefere Schmelzpunkt beruht offenbar auf einer Beimengung des 2,4-Dimethylpyrrolpikrats, das gleichzeitig entstehen muß. Beide Pikrate lassen sich augenscheinlich in kleinen Mengen schlecht voneinander trennen. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge Pikrat nicht aus.

### Reduktion von Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl)-methan (III).

Das Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl)-methan wurde erhalten entsprechend der Vorschrift von Colacicchi, Chem. Zentralblatt 1912, I, S. 143. Es ist in Eisessig relativ leicht löslich. Die Lösung nimmt bei längerem Kochen eine intensiv grüne Farbe an; das Spektrum erinnert dann an das des Cu-Salzes des Hemibilirubins und an das des Oxydationsproduktes der Bilirubinsäure. Die Aldehydreaktion ist in der Kälte negativ, in der Hitze positiv; das Spektrum zeigt 2 Streifen, einen im Gelbgrün und einen im Blau.

<sup>1)</sup> Das schön krystallisierende 2,3,4-Trimethylpyrrol (F. P. 37—38°) erhielt der eine von uns mit Herrn Dr. Hahn aus dem zugehörigen Phthalid. Pikrat des Pyrrols F. P. 147—148°; Dimethylmaleinimid F. P. 119—120°; Monoxim F. P. über 260°.

**Reduktion.** Zu einem Gemisch von 60 ccm Eisessig und 30 ccm Jodwasserstoff (1,96) gibt man 3 g Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl)-methan und erhitzt unter häufigem Umschütteln im siedenden Wasserbade. Nach zwei Stunden ist völlige Lösung erfolgt. Die weitere Behandlung war die gewöhnliche. Bei der Wasserdampfdestillation hinterblieb kein Rückstand. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung nach Zusatz von 2 g Pikrinsäure im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Der ölige Rückstand erstarrte allmählich beim Stehen in Eis. Das so erhaltene Pikrat wurde mit möglichst wenig Alkohol angerieben, abgesaugt (aus dem von der Pikrinsäure befreiten Filtrat läßt sich mit Diazobenzolsulfosäure ein Azofarbstoff gewinnen, der die Reaktionen der  $\alpha$ -Reihe nur schwach zeigt und zur Hauptsache aus  $\beta$ -Azofarbstoff zu bestehen scheint) mit Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,6 g Rohprodukt. Beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol wurde nur eine sehr geringe Menge eines schlecht aussehenden Pikrates wieder erhalten. Es lag also offenbar ein Pikratgemisch verschiedener Pyrrole vor, deren Trennung nicht versucht wurde.

**Einwirkung von Methylat.** 1 g Bis-(2,4-dimethyl-3-acetylpyrryl)-methan wurde mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol 6 Stunden lang auf ca. 230° erhitzt. Alsdann wurde mit Wasserdampf abgetrieben und das Destillat abgesaugt. Die so erhaltenen Krystalle wurden mit feuchtätherischer Pikrinsäurelösung (1 : 20) übergossen, wobei sich das Pikrat (1,05 g) abschied. Es wurde aus 10 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 0,8 g vom Schmelzpunkt 128—129°. Der Mischschmelzpunkt mit Tetramethylpyrrolpikrat ergab keine Depression.

0,2093 g Substanz gaben 30,7 ccm N bei 17° und 717 mm.

$C_{14}H_{16}N_4O_7$  Ber. 15,91 N. Gef. 16,08 N.

#### Reduktion von Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methyl-methan (V).

Das Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrryl)-methyl-methan stellte Colacicchi (Chem. Zentralblatt, 1912, I, S. 143) dar durch Kon-



densation von 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol und Acetaldehyd mittels Chlorzink. Man kann es jedoch auch auf die gleiche Weise wie die oben erwähnten Dipyrrolymethane erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des Pyrrols möglichst konzentriert nimmt. Es wurde so z. B. folgendermaßen verfahren:

10,7 g 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol werden in 50 ccm Alkohol gelöst. Zu der Lösung gibt man 7 ccm einer 40%igen Acetaldehydlösung, 1 ccm konzentrierte Salzsäure und erhält nun das Gemisch solange in schwachem Sieden, bis man an dem Nachlassen des Siedens merkt, daß die Reaktion beendet ist. Man läßt erkalten, reibt oder impft an und läßt die Krystallisation beim Stehen in Eis zu Ende gehen. Erhalten werden so 4,2 g reines Produkt. Dampft man die Mutterlauge hiervon im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf die Hälfte ein, so erhält man noch 2,2 g eines weniger schön aussehenden Produktes. Aus Alkohol erhält man die Substanz in farblosen, rhombischen Krystallen, die bei längerem Stehen in wetzsteinartige Gebilde übergehen. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Colacicchi angegebenen überein. Beim Kochen mit Eisessig nimmt die Lösung des Kondensationsproduktes keine grüne Farbe an. Die Aldehydreaktion ist in der Kälte negativ, in der Hitze positiv; das Spektrum zeigt einen Streifen im Grün. Bei der Einwirkung von Methylat erhält man 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol, identifiziert durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt.

Reduktion. 3,5 g Bis-(2,4-dimethyl-5-acetylpyrrol)-methyl-methan, 35 ccm Jodwasserstoffsäure und 70 ccm Eisessig wurden ca. 12 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die weitere Verarbeitung deckt sich mit den oben angegebenen Reduktionen. Beim Abdestillieren des Ätherauszuges des Destillates der Wasserdampfdestillation blieben 2,1 g feuchtes Pyrrolgemisch zurück. Es wurde mit 50 ccm feuchtätherischer Pikrinsäurelösung (1 : 20) übergossen. Beim Stehen in Eis krystallisierten 2,1 g Pikrat aus, die aus 25 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 0,6 g Pikrat vom Schmelzpunkt 95—96°. Die ätherische Mutterlauge schied auf Zusatz von 1 g fester Pikrinsäure noch 1,2 g Pikrat ab, die beim Umkrystallisieren aus 15 ccm Alkohol 0,5 g Pikrat vom Schmelz-

punkt 94—95° ergaben. Der Mischschmelzpunkt mit 2,4-Dimethylpyrrolpikrat zeigte keine Depression.

0,1605 g Substanz gaben 25,5 ccm N bei 19° und 722 mm.

$C_{12}H_{12}O_7N_4$ . Ber. 17,29 N. Gef. 17,40 N.

Da bei dieser Reduktion also Aufspaltung zum Dimethylpyrrol erfolgt war, wurde eine Reduktion unter gelinderen Bedingungen im siedenden Wasserbade vorgenommen.

3,9 g des Kondensationsproduktes wurden mit der 30fachen Menge Säuregemisch übergossen, wobei sofortige Lösung erfolgte, und im siedenden Wasserbade erhitzt. Die weitere Verarbeitung war die übliche. Bei der Wasserdampfdestillation hinterblieb ein braungefärbter und verschmierter Rückstand (0,4 g bei 2 g Kondensationsprodukt). Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 60 ccm Pikrinsäurelösung übergossen. Beim Stehen in Eis krystallisierten 1,2 g Pikrat vom Schmelzpunkt 90—91° aus, die aus 12 ccm Alkohol umkrystallisiert wurden. 0,4 g; F. P. 90—91°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 2,4-Dimethylpyrrols ergab keine Depression.

0,1910 g Substanz gaben 30,5 ccm N bei 17° und 697 mm.

$C_{12}H_{12}O_7N_4$ . Ber. 17,29 N. Gef. 17,02 N.

Aus der ätherischen Mutterlauge konnten noch 1,1 g Pikrat erhalten werden, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 94—95° zeigten.

### Einwirkung von Formaldehyd auf Kryptopyrrol.

Zu einer Lösung von 3 g Kryptopyrrol in 8 ccm Alkohol gibt man 3 ccm 40%ige Formaldehydlösung und 0,5 ccm konzentrierte Salzsäure. Hierbei erwärmt sich das Gemisch von selbst. Bei Verdünnen mit Wasser tritt eine Trübung auf, und nach Zusatz von wenig  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge erfolgt Aufhellung der Farbe der Flüssigkeit unter Abscheidung eines Harzes, das beim Verreiben mit Wasser fest wird. Ausbeute: 2,7 g.

Da alle Krystallisationsversuche bei diesem Produkte bisher mißlingen, wurde es direkt der Eisessig-Jodwasserstoffreduktion unterworfen.

2,3 g Kondensationsprodukt wurden mit 70 ccm des üblichen Eisessig-Jodwasserstoffgemisches 2 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Beseitigung des Jods mittels Jodphosphonium wurden die Säuren im Vakuum abdestilliert. Nach Aufnehmen mit Wasser wurde der Rückstand sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Das destillierte Öl erstarrte sehr bald beim Stehen in Eis. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit einer feuchtätherischen Pikrinsäurelösung (1 : 20) übergossen. Die Lösung färbte sich stark dunkel und beim Stehen in Eis schied sich das Pikrat in feinen Nadelchen ab. Ausbeute 1 g. Da dieses Rohprodukt noch die Aldehydreaktion zeigte, wurde es wieder in das Pyrrol übergeführt. Nach dem Auskuppeln mit Diazobenzolsulfosäure bis zum Verschwinden der Aldehydreaktion war das regenerierte Pikrat rein. Schmelz- (105—106°) und Mischschmelzpunkt des umkrystallisierten Pikrates mit Phyllopyrrolpikrat stimmten überein. Die Stickstoffbestimmung bestätigte, daß Phyllopyrrol entstanden war.

0,1041 g Substanz gaben 14,9 ccm N bei 19° und 708 mm.

$C_{15}H_{18}N_4O_7$ . Ber. 15,30 N. Gef. 15,36 N.

### Einwirkung von Formaldehyd auf 2,4,5-Trimethylpyrrol.

Eine Lösung von 2 g 2,4,5-Trimethylpyrrol in 5 ccm Alkohol wird mit 4 ccm 40%iger Formaldehydlösung und 0,5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Gemisch erwärmt sich schon in der Kälte etwas, beim Erhitzen tritt plötzlich lebhaftere Reaktion ein. Nach ihrer Beendigung wird in viel alkalisch gemachtes Wasser gegossen. Bei kleineren Versuchen erhält man hierbei das Kondensationsprodukt in schwach gefärbten Flocken, bei größeren Ansätzen scheidet es sich leicht als Harz ab. Letzteres wird aber allmählich beim Verreiben mit Wasser fest.

Eine Probe des Rohproduktes wurde in Alkohol gelöst, in Wasser gegossen und dann der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat zeigte keine Aldehydreaktion, ein Beweis dafür, daß die Umsetzung quantitativ vor sich ge-



gangen ist. Das Rohprodukt ist in Methylalkohol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, in Petroläther dagegen sehr schwer. In Ligroin ist es in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich; beim Erkalten scheidet es sich aus der Lösung in amorphen Flocken wieder ab. Die Eisessiglösung des Produktes zeigt beim Kochen und längeren Stehen keine Grünfärbung. Bis jetzt konnte die Substanz noch nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden.

Reduktion. 5,7 g rohes Kondensationsprodukt wurden in der üblichen Weise mit 114 ccm Eisessig und 57 ccm Jodwasserstoff (1,96) reduziert. Bei der Wasserdampfdestillation ging ein Öl über, das zum größten Teil in der Vorlage erstarrte. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung, die starke Aldehydreaktion zeigte, nach dem Versetzen mit 3 g Pikrinsäure im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der kaum verschmierte Rückstand wurde mit 5 ccm Alkohol angerieben, abgesaugt und je zweimal mit Alkohol und Äther gedeckt. Ausbeute an so erhaltenem Pikrat 1,6 g.

Aus der Mutterlauge konnte mit Diazobenzolsulfosäure keine Abscheidung eines Farbstoffs erhalten werden, wohl aber entstand eine intensiv rote Färbung.

Das Pikrat gab eine nur schwache Aldehydreaktion. Es wurde aus 15 ccm Alkohol umkrystallisiert; auch dann war die Aldehydreaktion noch nicht völlig verschwunden. F. P. 121 bis 122°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 123—124°. Der Mischschmelzpunkt mit Tetramethylpyrrolpikrat ergab keine Depression.

0,1865 g Substanz gaben 26,4 ccm N bei 16° und 726 mm.

$C_{14}H_{16}N_4O_7$ . Ber. 15,91 N. Gef. 15,80 N.

#### Einwirkung von Formaldehyd auf Phonopyrrolcarbonsäure.

1,67 g Phonopyrrolcarbonsäure werden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 1 ccm 40%iger Formaldehydlösung und drei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Gemisch erwärmt sich schon von selbst, es wird kurz aufgekocht und

nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, dem etwas Natriumacetat zugesetzt ist. Das Reaktionsprodukt scheidet sich hierbei in braunen Flocken ab, die abgesaugt, ausgewaschen und auf Ton gestrichen werden. Ausbeute: 0,7 g. Bei einem anderen Versuch wurden aus 5,2 g Phonopyrrolcarbonsäure 3 g Kondensationsprodukt erhalten.

**Reduktion.** 3,8 g rohes Kondensationsprodukt, das noch nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurden mit 38 ccm Jodwasserstoff (1,96) und 76 ccm Eisessig zwei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt, dann mit Jodphosphonium das freie Jod entfernt (die Lösung behält eine rote Farbe) und im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und bei sodaalkalischer Reaktion fünfmal ausgeäthert. Die wässrige Flüssigkeit wurde nun schwach kongosauer gemacht und erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterläßt beim Abdestillieren des Äthers ein Öl, das mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung übergossen wurde. Beim Stehen in Eis und Reiben schied sich eine dunkelgefärbte Substanz ab, die sich nicht umkrystallisieren ließ und offenbar nicht identisch war mit dem unten beschriebenen Pikrat der 2,4,5-Trimethylpyrrol-3-propionsäure.

#### 2,4,5-Trimethylpyrrol-3-propionsäure (VII).

6,4 g Phonopyrrol-carbonsäure wurden in vier Bombenröhren mit je 2 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol 5 Stunden lang auf ca. 230° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben.

Das hierbei erhaltene Destillat wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug mit 40 ccm Pikrinsäurelösung (1:20) im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ccm heißem Alkohol aufgenommen und alsdann in Eiswasser gestellt. Beim Reiben krystallisierten 0,6 g Pikrat vom Schmelzpunkt 120—121° aus. Die Aldehydreaktion war schwach positiv. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 123—124°. Der Mischschmelzpunkt mit Tetramethylpyrrol-pikrat ergab keine Depression.

0,1877 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 17° und 716 mm.

$C_{14}H_{16}N_4O_7$ . Ber. 15,91% N. Gef. 15,88% N.

Offenbar ist also teilweise der Propionsäurerest abgespalten und durch die Methylgruppe alsdann ersetzt worden.

Die bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende, alkalische Flüssigkeit wurde schwach angesäuert und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen sirupösen Rückstand (starker Geruch nach Propionsäure), der mit einer heißen Lösung von 5 g Pikrinsäure in 50 ccm Alkohol übergossen wurde. Nach erfolgter Lösung wurde in Eis gestellt. Hierbei schieden sich 4,4 g Pikrat ab. Fp. 126 bis 127°. Die Aldehydreaktion ist nur schwach positiv. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 127—128°.

0,1776 g Substanz gaben 0,3055 g CO<sub>2</sub> und 0,0803 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1815 „ „ „ 23,0 ccm N bei 18° und 717 mm.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: C 46,81 H 4,42 N 13,66.

Gef.: C 46,91 H 5,06 N 13,85.

Das Pikrat wurde nun nach der für die Phonopyrrolcarbonsäure angegebenen Methode mit Salzsäure zerlegt und in die freie Säure übergeführt. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrt die zurückbleibende Säure allmählich zu einem Krystallkuchen. Die Krystallform ist wenig charakteristisch. Die Substanz sintert gegen 70° zusammen und schmilzt unscharf gegen 90° ohne Gasentwicklung.

Es wurde nun versucht, die freie Säure auf folgendem Wege zu reinigen: Der krystallisierte Rückstand wurde mit absolutem Äther behandelt, wobei er zum größten Teil in Lösung geht. Man versetzt unter Schütteln oder Umrühren mit Petroläther bis zur Aufhellung der Farbe der Lösung und filtriert schnell von den ausgeschiedenen, braunen Flocken ab. Beim Stehen scheidet sich dann bald die Säure in gelblich gefärbter, mikrokrySTALLINER Form ab. Sie nimmt an Licht und Luft sehr bald eine eigelbe Farbe an. Die so erhaltene Säure ist in Petroläther, Ligroin, absolutem Äther und Benzol schwer löslich, ziemlich schwer in Essigäther, leicht in absolutem Alkohol. Beim Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen mit absolutem Äther erhält man sie in amorphen, gelben Flocken, die bei längerem Stehen eine grüne Farbe annehmen. Die Säure entwickelt mit Bicarbonat Kohlensäure. Erhitzt man



sie im Schmelzpunktröhrchen, so sintert sie ab  $65^{\circ}$  zusammen, ab  $80^{\circ}$  dehnt sie sich aus und ab  $85^{\circ}$  zersetzt sie sich lebhaft, scheinbar unter Gasentwicklung. Um zu untersuchen, ob hierbei Phyllopyrrol entsteht, wurde eine Probe im siedenden Wasserbade  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang erhitzt. Die schwarz gefärbte Reaktionsmasse besitzt einen Geruch nach Essig- oder Propionsäure. Sie wurde in Alkohol gelöst und in Äther gegossen. Von der dunkelbraunen Ausflockung wurde abfiltriert und das Filtrat mit Alkali und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung gibt keine Aldehydreaktion und hinterläßt beim Abdunsten keinen nennenswerten Rückstand; somit konnte kein Phyllopyrrol nachgewiesen werden.

Offenbar ist durch den Petroläther eine Veränderung der Substanz erfolgt. Auch die Elementaranalyse ergab auf die Säure  $C_{10}H_{15}O_2N$  nur annähernd stimmende Werte.

0,1535 g Substanz gaben 0,3672 g  $CO_2$  und 0,1120 g  $H_2O$ .

0,1511 „ „ „ 11,0 ccm N bei  $17^{\circ}$  und 721 mm.

$C_{10}H_{15}O_2N$ . Ber.: C 66,25 H 8,35 N 7,74.

Gef.: C 65,24 H 8,16 N 8,03.

Daß durch den Petroläther eine Veränderung der Substanz erfolgt ist, geht auch daraus hervor, daß es nicht gelungen ist, die so erhaltene Säure wieder in das Pikrat zurückzuverwandeln, während dies bei der nur mit Äther behandelten leicht gelingt.

### Tripyrrol (XI).

Das Tripyrrol wurde dargestellt nach Dennstedt und Voigtländer (Berichte d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 27, S. 478 [1894]). Es wurde nur insofern von der dort angegebenen Vorschrift abgewichen, als der ätherische Auszug bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum eingedampft wurde. Der Rückstand erstarrt dann sehr bald zu einem Krystallkuchen, der mit wenig absolutem Äther angerieben und nun abgesaugt wird. Den so erhaltenen, rein weißen Rückstand krystallisiert man aus Ligroin um, wobei man derbe, farblose Prismen erhält. Diese schmelzen nach vorherigem Sintern bei  $98-99^{\circ}$ .

Da Dennstedt und Voigtländer keine Beweise für das Vorliegen von Tripyrrol anführen (eine angekündigte, aus-

fürliche Mitteilung konnten wir nicht finden), haben wir von der Substanz Stickstoff- und Molekulargewichtsbestimmung gemacht, die beide auf ein trimolekulares Pyrrol stimmen.

Die Substanz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Paraffin bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was nach einer Stunde erreicht war. Fp. 99—100°.

0,1603 g Substanz gaben 30,8 ccm N bei 18° und 715 mm.

$C_{12}H_{13}N_3$ . Ber.: 20,89 N Gef.: 20,90 N.

0,4289 g Substanz gaben in 7,5 g absolutem Alkohol eine Siedepunktserhöhung von 0,355°.

Ber. Mgw. = 201 Gef. Mgw. = 185.

Das in Alkohol leicht lösliche Tripyrrol gibt mit Dimethylamidobenzaldehyd schon in der Kälte eine Rotfärbung; das Spektrum weist zwei Streifen im Grün auf, die beide mehr nach dem Gelb zu liegen als der Urobilinstreifen. Beim Kochen wird die Färbung intensiver; das Spektrum zeigt jetzt einen Streifen im Grün, daneben ist das Blau ausgelöscht. Bei der Einwirkung von Methylat auf Tripyrrol unter gleichen Bedingungen wie angegeben, ist ein fäkaler Geruch der Reaktionsmasse zu beobachten. Tetramethylpyrrolpikrat konnte nicht erhalten werden. Die Aldehydreaktion war positiv.

Reduktionsversuch. 0,5 g Tripyrrol wurden mit 10 ccm Eisessig übergossen. Nachdem allmählich Lösung erfolgt war, wurden 5 ccm Jodwasserstoff (1,96) zugesetzt. Die Lösung blieb zunächst klar. Sobald sie aber in ein kochendes Wasserbad gehalten wurde, erfolgte momentan eine gelbe Ausflockung, die sich allmählich vermehrte. Nachdem das Gemisch ca. 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt war, wurde sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat gab keine Aldehydreaktion. Die bei der Einwirkung ausgeschiedene Substanz zeigte ähnliche Eigenschaften wie das sogenannte Pyrrolrot.

### Reduktion des Kondensationsproduktes von Aceton und Pyrrol.

1 g des nach Baeyer dargestellten Kondensationsproduktes wurde mit 30 ccm Eisessig-Jodwasserstoffgemisch 2 Stunden lang im siedenden Wasserbade unter häufigem Umschwenken

erhitzt. Alsdann wurde mit Jodphosphonium entfärbt und sodaalkalisch mit Wasserdampf eine geringe Menge Öl abgetrieben. Das in dem Destillationskolben zurückbleibende Öl erstarrte beim Abkühlen zu einer spröden, braunen Masse (0,8 g).

Eine Probe hiervon wurde in absolutem Alkohol gelöst, von einer geringen Menge Ungelöstem, wahrscheinlich unverändertes Ausgangsmaterial, abfiltriert und das Filtrat mit absolutem Äther versetzt. Da hierbei nur eine kaum wahrnehmbare Trübung eintrat, wurde die Flüssigkeit abgedunstet. Der Rückstand scheint beim langen Stehen im Exsikkator allmählich zu krystallisieren.

Bei einem neuen Versuch wurde obiges Gemisch etwa 12 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Aber auch hier blieb bei der Wasserdampfdestillation ein beträchtlicher Rückstand (0,6 g). Das Destillat gab die Aldehydreaktion, ein Pikrat konnte aber nicht erhalten werden.

---