JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

346. Band.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der K. Thier-
ärztlichen Hochschule Stuttgart.

I. Ueber die Constitution des Hämopyrrols; von *William Küster*.

Der eisenhaltige Bestandtheil des Oxyhämoglobins der rothen Blutkörperchen, das Hämatin, wurde auf Grund verschiedener Reactionen von Nencki und Sieber als ein Pyrrol-derivat angesprochen, nachdem Hoppe-Seyler bereits bei der trocknen Destillation desselben das Auftreten von Pyrrol beobachtet hatte¹⁾. Ich habe dann aus der experimentell bewiesenen Thatsache, dass in dem ersten Oxydationsproducte des Hämatins, der Hämatinsäure, $C_8H_9O_4N$, das partielle Imid einer dreibasischen Säure vorliegt, und dass wir es mit einem Derivat der Maleinsäure zu thun haben, den Schluss gezogen, dass diese substituirte Maleinsäureimidgruppe aus einem im Hämatin wie auch im eisenfreien Hämatoporphyrin vorhandenen Pyrrolring entstehe, gerade so wie sich aus Piperidin durch Oxydation Glutarsäureimid²⁾ bildet. Eine Stütze für meine Ansicht brachte zuerst Plancher³⁾, welcher durch Oxydation des

¹⁾ Vergl. die Literaturzusammenstellung diese Annalen **315**, 184—185.

²⁾ Wolffenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2777.

³⁾ Rendiconti Accademia dei Lincei, **12**, I. serie 5a, und Gazz. chim. ital. **13**, I. 402.

$\alpha\beta$ -Dimethylpyrrols unter Wegoxydation des α -ständigen Methyls Citraconsäureimid erhielt; später gelang es ihm, aus dem Pyrrol selbst Maleinsäureimid⁴⁾ herzustellen, und Ciamician⁵⁾ machte besonders darauf aufmerksam, dass hier die Oxydation nach Thiele's für Reductionen geltende Regeln verlaufe, indem aus zwei conjugirten Doppelbindungen (in Stellung 2,3 und 4,5) eine neue (in Stellung 3,4) hervorgeht:

So musste nun auch das Hämopyrrol, das von Nencki und Sieber⁶⁾ im Jahre 1901 durch energische Reduction des Hämins erhalten wurde, bei der Oxydation ein Säureimid geben, aus dessen Constitution ein Rückschluss auf die Bindung der Atome im Hämopyrrol gezogen werden konnte. War es ausserdem ein und derselbe Complex im Hämatinmolekül, welcher bei der Oxydation die Hämatinsäure, bei der Reduction das Hämopyrrol liefert, wie Nencki⁷⁾ annimmt, so mussten beide Derivate des Hämatins in einer Beziehung zu einander stehen, welche in ihrer chemischen Constitution einen Ausdruck findet.

Vom Hämopyrrol ist nun bekannt, dass es ein sehr leicht veränderliches Pyrrolderivat ist, das aber mit Sublimat ein verhältnissmässig beständiges Quecksilberchlorid-Quecksilberdoppelsalz, sowie ein gut krystallisirendes Salz mit der Pikrinsäure giebt, das aus Benzol umkrystallisirt werden kann.

⁴⁾ G. Plancher und F. Cattadori, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **13**, I. 489.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4213.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 997.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1007.

Aus den Analysenresultaten dieser Verbindungen wird nun für das Hämopyrrol, das selbst nicht analysirt werden konnte, die Formel $C_8H_{13}N$ abgeleitet. Im Anschluss an meine Untersuchungen über die Hämatinsäuren werden dann von Nencki und Zaleski mit Berücksichtigung der empirischen Formel für das Hämopyrrol auch Constitutionsformeln aufgestellt, und zwar wird in erster Linie die eines Butyl- resp. Isobutylpyrrols, in zweiter die eines Methylpropylpyrrols in Betracht gezogen. Massgebend für die Aufstellung der ersteren war Kösle's Beobachtung, wonach seine durch Reduction der Hämatinsäure erhaltene Hämotricarbonsäure mit der Aethyltricarbaldehydsäure identisch sein konnte. Daraus ergab sich folgender Zusammenhang:

Seitdem aber festgestellt ist, dass die Hämotricarbonsäure folgende Constitution besitzt:

kommt für das Hämopyrrol von den durch Nencki und Zaleski⁸⁾ angeführten Formeln nur noch die eines Methyl-

⁸⁾ Dass Hämopyrrol mit einem Hexahydroindol nicht identisch sein kann, ist dadurch bewiesen, dass durch gelinde Oxydation kein Indol entsteht; ein Indolderivat kann aber, das geht aus der Constitution der Hämatinsäuren hervor, nicht vorliegen, wohl aber könnte das Hämopyrrol mit einem Hexahydroisindol identisch sein.

propylpyrrols in Betracht, welche von ihnen erörtert wurde, um der von mir aufgefundenen Beziehung der Hämaminsäure zur Methyläthylmaleinsäure Rechnung zu tragen. Neben derselben muss aber noch an eine andere Formel für das Hämopyrrol gedacht werden, es könnte in ihm auch ein $\beta\beta'$ -Diäthylpyrrol vorliegen. Denn die in der Hämaminsäure erscheinenden Seitenketten brauchen nicht als solche im Hämatin vorgebildet zu sein, sie können auch durch Ringsprengung entstanden sein. Das Imid der dreibasischen Hämaminsäure kann sehr wohl aus einem im Hämatin enthaltenen Ringsystem hervorgehen:

und dies könnte in den beiden tautomeren Formen I. und II.

reagiren.

Durch die energische Reduction mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium kann dann aus I. Methylpropyl-, aus II. Diäthylpyrrol hervorgehen, und es ist denkbar, dass im Hämopyrrol ein Gemisch dieser Körper vorliegt. Eine Siedepunktsbestimmung konnte ja mit diesem so leicht veränderlichen Körper nicht ausgeführt werden und von dem einzigen krystallisirten Derivate, dem pikrinsauren Salz, wird angegeben, dass es in gelben Nadeln oder in sechsseitigen Blättchen krystallisirt.

Was das Entstehen des Hämopyrrols betrifft, so muss sich, unter Zugrundelegung der Formel $C_8H_{13}N$, die allein zum Ziele führende energische Reduction sowohl auf den hydrirten Benzolring, welcher mit dem Pyrrolring verschweisst das im Hämatin angenommene hydrirte Isoindolsystem bildet, als auch auf den Pyrrolring selbst erstrecken. Es wird also die Reduction dazu dienen, einen Complex aus der Hämatinmolekel loszulösen und aus ihm durch Fortnahme von Sauerstoff und Addition von Wasserstoff Hämopyrrol zu bilden. Dass ein solcher Prozess nur schlechte Ausbeuten liefert und dass daneben andere Reactionen verlaufen, kann nicht Wunder nehmen. In der That entsteht neben dem Hämopyrrol eine ganze Reihe anderer Producte; so konnte von Herrn Haas ein nicht flüchtiges, dem Hämatin nahestehendes Product⁹⁾ isolirt werden, welches bei der Oxydation Hämatinsäure lieferte; dann befindet sich unter den Reactionsproducten wahrscheinlich auch eine flüchtige Substanz, welche durch Oxydation in Hämatinsäure übergeht. Vielleicht liegt hier ein unvollständig reducirter, noch sauerstoffhaltiger Körper

vor, der durch Hydrolyse einerseits, Oxydation im Pyrrolkern andererseits in Hämatinsäure übergeführt wird. Isolirt wurde die Substanz nicht, der Versuch lehrte nur, dass das Destillat, welches nach vollzogener Reduction des Hämins beim Durch-

⁹⁾ Der Körper fiel beim Eindampfen der vom Hämopyrrol befreiten, schwach sauren Lösung aus; er enthielt noch etwas Eisen, besteht also jedenfalls aus einem Gemisch verschiedener Substanzen. Von einer Beschreibung im experimentellen Theil habe ich abgesehen.

leiten von Wasserdämpfen durch das Reaktionsgemisch erhalten wird, nach der Oxydation mit Chromsäure neben den aus alkalischer Lösung in Aether übergehenden Antheilen auch noch solche enthält, die nur aus saurer Lösung extrahirt werden können und aus denen die Hämatinsäure, $C_8H_8O_5$, isolirt wurde. Diese konnte natürlich auch aus Hämopyrrol entstanden sein.

Dieses Resultat habe ich noch bei der Aufarbeitung meines ersten Versuchs erhalten, bei dem 5 g Hämin verarbeitet, und die hieraus entstandenen etwa 0,7 g Hämopyrrol, im Gesamtdestillat gelöst, oxydirt worden waren. Hier hatte alsdann die Extraction durch Aether aus alkalischer Lösung einen Körper geliefert, der mit dem den Imiden bisubstituirt Maleinsäuren typischen Geruch behaftet war und bei der Verseifung mit Barytwasser ein Salz gab, das dem Baryumsalz der Methyläthylmaleinsäure zum Verwechseln ähnlich aussah, wie dieses mit einem Mol. Wasser krystallisirte und sich, nachdem es aus siedender Lösung ausgefallen war, beim Erkalten wieder löste. Auch die Analyse sprach für das Vorliegen eines Salzes $C_8H_{10}BaO_4$, so dass ich glaubte, es werde nur grösserer Mengen bedürfen, um die Identität des eben erwähnten Imids und des Baryumsalzes mit Derivaten des Methylpropylmaleinsäureanhydrids feststellen zu können. Zu diesem Zwecke wurden zunächst das Anhydrid und sein Imid, sowie auch die entsprechenden Isopropylverbindungen, welche alle bisher unbekannt waren, hergestellt, auch das Diäthylmaleinsäureanhydrid, die Xeronsäure, und ihr noch unbekanntes Imid wurden schliesslich in den Kreis der Untersuchung aufgenommen. Da die synthetisch hergestellten Körper bis auf das Xeronsäureimid alle gut zu charakterisiren waren, lag das zum Vergleich nöthige Material zwar vor, leider gab aber die Oxydation des Hämopyrrols bei der Verwendung grösserer Mengen nur unsichere Resultate. Zunächst wurde die Reinigung des primär entstehenden ätherlöslichen Rohproductes angestrebt, das wiederum den typischen Geruch zeigte, doch

war die Trennung von anhaftendem Harz so umständlich und schwierig, dass schliesslich nur ganz geringe Mengen an Imid in anscheinend reinem Zustande für eine Schmelzpunktsbestimmung ausreichend vorlagen. Es schmolz bei 63° , während das synthetisch hergestellte Methylpropylmaleinsäureimid den Schmelzp. $56-57^{\circ}$ zeigt. Die Differenz ist nicht gross, vielleicht stellt es sich doch heraus, dass beide identisch sind, vielleicht liegt aber Xeronsäureimid vor, das nun wiederum, auf synthetischem Wege hergestellt, noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Bei späteren Versuchen wurde das bei der Oxydation des Hämopyrrols erhaltene Rohimid verseift und aus dem erhaltenen Baryumsalz durch Zersetzen mit Salzsäure und Extraction mit Aether eine charakteristisch riechende ölige Flüssigkeit erhalten, also jedenfalls wiederum ein Säureanhydrid, wie das zu erwarten war, das nach seinem Geruch zur Klasse der bisubstituirten Maleinsäuren gehört. Doch gelang die Fractionirung nicht und ebensowenig andere Reinigungsversuche, und die Analyse stimmte daher auch mit den für die Formel $C_8H_{10}O_3$ berechneten Werten schlecht überein¹⁰⁾. Es ist daher noch nicht sicher festgestellt, ob sich Methylpropyl- oder Diäthylmaleinsäureimid bei der Oxydation des Hämopyrrols bildet oder ob vielleicht beide Imide entstehen. Dass aber das Hämopyrrol in Beziehung zu bisubstituirten Maleinsäuren steht, unterliegt keinem Zweifel. Ich erwähne dies, weil Marchlewski¹¹⁾ schon zwei Mal zu der Bemerkung Gelegenheit genommen hat, die neueren Arbeiten von mir und meinen Mitarbeitern stellten die früher erhaltenen Resultate in Zweifel¹²⁾.

¹⁰⁾ Die Beschreibung dieser Versuche habe ich in den experimentellen Theil nicht aufgenommen.

¹¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **43**, 111 u. **45**, 176.

¹²⁾ In jüngster Zeit habe ich neue Versuche mit dem Hämopyrrol in Angriff genommen. Von der Erwägung ausgehend, dass sich neben dem Hämopyrrol eine flüchtige Substanz mit sauren

Experimenteller Teil.

IA. 1. Synthese und Eigenschaften des Methylpropylmaleinsäureanhydrids;

nach Versuchen von *K. Haas*.

Das Verfahren zur Herstellung des in der Ueberschrift genannten Anhydrids lehnte sich durchaus an das an, welches mit Benützung der Vorschrift von Michael und Tissot zur

Eigenschaften bilden könnte, habe ich das Destillat des einen Versuchs, bei dem etwa 5 g Hämin zur Verwendung kamen, in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und die saure Lösung ausgeäthert. Dabei wurde eine sehr veränderliche Substanz von Pyrrolcharakter zugleich mit Essigsäure extrahirt, welche nach Abdestilliren des Aethers sofort in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt wurde. Nach vollendeter Oxydation wurde alkalisch gemacht und nun konnten durch Aether 0,4 g eines gelbbraunen Syrups herausgelöst werden, der nach zwei Wochen etwa zu krystallisiren begann. Es liegt also die Möglichkeit vor, diesen wieder typischen Geruch aufweisenden Körper in reinem Zustande zu erhalten. Aus dem alkalisch gemachten Destillat lässt sich dann durch Aether ein scheinbar weniger veränderliches Pyrrolderivat isoliren, das bei der Oxydation ebenfalls charakteristisch riechende, aus schwach alkalischer Lösung in Aether übergehende Producte liefert, die aber durchaus harziger Natur sind. Die Destillation mit Wasserdämpfen war eine Stunde fortgesetzt worden, bis 10 Tropfen des Destillats mit Sublimatlösung nur noch schwache Opalescenz ergaben. Der Kolbeninhalt stellte dann eine bräunliche Lösung vor, die von etwas an den Wänden abgesetztem Harz klar abgegossen werden konnte. Beim Stehen bildete sich in ihr ein amorpher, brauner Niederschlag, offenbar infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff, rascher beim Stehen in offener Schale. Das Auftreten dieses Körpers ist schon von Nencki und Zaleski beobachtet worden, sie beschreiben ihn als amorph, grünlich gefärbt und harzig, in geringer Menge entstehend. Beim meinem Versuche betrug aber sein Gewicht 1,5 g. Nachdem er abfiltrirt worden war,

Gewinnung der Methyläthylmaleinsäure gedient hatte. Als Ausgangsmaterial diente Propylacetessigester¹³⁾, der stets in Portionen von 19,1 g gelöst in circa 50 g Aether mit 18,5 g KCN und 22 ccm 40procentiger Salzsäure umgesetzt wurde. Nach Abtrennung der ätherischen Schicht und Abdestillation des Aethers erfolgte wiederum die Verseifung des Aetherrückstandes durch Erhitzen mit etwa 120 ccm concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, was gewöhnlich 12 oder 18 Stunden dauerte. Der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand wurde dann sechsmal mit je 60 ccm Essigester digerirt, um die gebildete Methypropyläpfelsäure aufzunehmen, der nach dem Abdestilliren des Essigesters verbleibende Rückstand endlich aus dem Bleibade unter langsamer Steigerung der trocknen Destillation unterworfen. Hierbei vollzog sich die mit Wasseraustritt verbundene Zersetzung zwischen 160—180°, während die Destillation erst bei 210° begann; im weiteren Verlaufe derselben stieg dann die Temperatur bis auf 240°. Dabei war ein braungefärbtes Oel übergegangen, das nun der fractionirten

wurde das Filtrat zur Entfernung der freien Essigsäure eingedampft, wobei abermals die Abscheidung eines schwarz gefärbten Niederschlags eintrat. Das Filtrat von letzterem wurde endlich der Dialyse unterworfen, bis der grösste Theil des Jodnatriums und des Natriumacetats entfernt war. Und nun gab der Inhalt des Dialysators auf Zusatz von wenig Essigsäure abermals einen nicht unbeträchtlichen Niederschlag, welcher sich durch Filtration glatt abtrennen liess. Das Gewicht betrug 1,5 g. Ob die erhaltenen Körper chemische Individuen sind oder enthalten, ist freilich noch zu entscheiden; jedenfalls geht aus den Beobachtungen hervor, dass bei der Reduction durch Jodwasserstoff eine ganze Reihe von Producten entsteht, unter denen das Hämopyrrol nicht einmal vorvaltet.

¹³⁾ Von Kahlbaum bezogen; 19,75 g entsprechen $\frac{1}{3}$ des Molekulargewichts, für die oben genannte Menge würden 7,86 g KCN = 8,0 g KCN von 98 pC. Gehalt eine Molekel bedeuten. Es kam also ein grosser Ueberschuss zur Anwendung.

Destillation unterworfen wurde. Es zeigte sich, dass niedrig siedende Antheile fast gar nicht vorhanden waren, da die Temperatur sofort auf 210° , von da an aber ganz allmählich bis 240° stieg, weshalb die in diesem Intervall bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Destillate vereint wurden. Dieses Rohanhydrid war dunkelgelb gefärbt und wies einen brenzlichen Geruch auf. Die Ausbeuten schwankten in engen Grenzen und betrugen im Durchschnitt 26,3 pC. der auf Propylacetessigester bezogenen theoretischen Menge.

Die Reinigung wurde einmal nur durch Fractioniren, dann auch über das Baryumsalz durchgeführt. Die erste Methode lieferte nach mehrmaliger Wiederholung eine bei $235\text{—}236^{\circ}$ (uncorrigirt) übergehende Fraction in Gestalt einer hellgelben Flüssigkeit, von der anzunehmen war, dass sie das gesuchte Methylpropylmaleinsäureanhydrid vorstelle. Die Ausbeute betrug 60 pC. des Rohanhydrids. Zur Bereitung des Baryumsalzes wurden 28 g Rohanhydrid in Ammoniak warm gelöst, die dunkelgelbe Flüssigkeit von unlöslichen dunkelbraunen und harzigen Ausscheidungen abfiltrirt, durch gelindes Erwärmen das überschüssige Ammoniak verjagt und zu der erkalteten Lösung ein Ueberschuss von Baryumchlorid¹⁴⁾ hinzugegeben. In der Siedehitze begann dann die Ausscheidung eines schön krystallisirten Salzes, das auf einem Heisswassertrichter gesammelt und mit heissem Wasser nachgewaschen wurde. Aus den erhaltenen, noch nicht ganz reinen 53,7 g des Baryumsalzes wurden durch Zersetzung mit Salzsäure und Extraction der Lösung durch Aether 23,5 g gereinigtes Rohanhydrid zurückgewonnen, aus dem nun durch zweimalige Fractionirung 20,3 g oder 72,5 pC. vom Rohanhydrid eines bei $235\text{—}236^{\circ}$ (uncorrigirt) siedenden Präparates von dunkelgelber Färbung erhalten wurden. In diesem, wie in der zuerst erhaltenen bei derselben Temperatur siedenden

¹⁴⁾ Die berechnete Menge $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ beträgt 44,4 g, es wurden aber 50 g, gelöst in 110 cem heissem Wasser, eingetragen.

den Fraction liegt nun in der That das Methylpropylmaleinsäureanhydrid vor. Es ist eine ölige, das Licht brechende Flüssigkeit, welche einen ausgesprochenen, schwer zu beschreibenden Geruch¹³⁾ besitzt und den (corrigirten) Siedepunkt 241—242° unter 760 mm Druck zeigt. Das mit der Ostwald'schen Capillarpipette bestimmte specifische Gewicht bei 15° ist 1,098, das Anhydrid ist also specifisch leichter als das Methyläthylmaleinsäureanhydrid.

I. 0,2525 g gaben 0,5733 CO₂ und 0,1495 H₂O.

II. 0,3607 g „ 0,8214 CO₂ „ 0,2120 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₆ H ₁₀ O ₃	I.	II.
C	62,2	61,9	62,1
H	6,5	6,6	6,5

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Beckmann'schen Apparate mit Aether als Lösungsmittel ($c = 21,1$) ausgeführt.

Aether	Substanz	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Berechnetes Molekulargewicht	
16,9 g	0,1262 g	0,102 ⁰	154,6	154,1
16,9 g	0,2525 g	0,198 ⁰	159,4	154,1
16,9 g	0,5006 g	0,391 ⁰	160	154,1

Die bei 25° ausgeführten Messungen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit gaben folgende Werthe für die Constante K, $\mu_{\infty} = 376$.

v	μ_v	100 K
64	25,24	0,0072
128	35,09	0,0074
256	48,21	0,0073
512	65,79	0,0072
1024	89,52	0,0073

K = 0,0073.

¹³⁾ Herrn Haas erinnert derselbe an das Kadeöl.

Salze des Methylpropylmaleinsäureanhydrids.

Durch Einwirkung von Basen werden aus dem Anhydrid Salze gewonnen, die sich von der im freien Zustande nicht existenzfähigen Säure $C_8H_{12}O_4$ ableiten.

Die Darstellung des Baryumsalzes ist gelegentlich der Reinigung des Rohanhydrids bereits beschrieben worden. Das Salz bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist, nachdem es aus der siedenden Lösung ausgefallen, beim Erkalten nicht oder jedenfalls nur äusserst schwer wieder löslich, im Gegensatz zum Baryumsalz der Methyläthylmaleinsäure.

0,1925 g. bei 70° getrocknet, gaben 0,1379 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}BaO_4 + H_2O$	
Ba	42,2	42,16

Das Calcium- und das Strontiumsalz haben gleiche Krystallform und zeigen ein analoges Verhalten.

Auch das Kupfersalz bildet sich nicht sogleich beim Zusatz von Cuprisulfat oder -acetat zur neutralen Lösung des Anhydrids in Ammoniak, sondern fällt erst beim stärkeren Kochen als hellblauer, voluminöser Niederschlag aus.

0,2554 g. bei 70° getrocknet, gaben 0,088 CuO .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}CuO_4$	
Cu	27,2	27,5

Dagegen fällt das Silbersalz beim Vermischen der entsprechenden Lösungen sofort als voluminöser, weisser Niederschlag aus, der sich beim Kochen zusammenballt. Ausgewaschen und getrocknet stellt es eine schneeweisse, amorphe, gegen Belichtung ziemlich unempfindliche Masse vor.

0,2687 g. vacuumtrocken, gaben 0,1504 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}Ag_2O_4$	
Ag	55,9	55,9

Die neutrale wässrige Lösung des Ammonium- oder des Natriumsalzes giebt ferner mit Zink-, Nickel- und Cobaltsulfat weder in der Kälte, noch beim Erhitzen Fällungen, Ferrosulfatlösung ruft zunächst eine geringe Färbung hervor, in der Hitze findet dann die Abscheidung eines braungelben Niederschlags statt, der sich beim Erkalten nicht wieder löst.

Der Aethylester wurde aus dem Silbersalz mit Hilfe von Jodäthyl in bekannter Weise gewonnen. Er ist eine ölige Flüssigkeit von gelber Farbe mit süsslichem, schwach anisartigem Geruch, in Wasser ein wenig löslich. Der Siedepunkt konnte nicht bestimmt werden, da stets Zersetzung bei circa 190° eintrat.

0,1189 g gaben 0,2745 CO_2 und 0,0944 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$	
C	63,2	62,97
H	8,77	8,82

Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf das Anhydrid der Methylpropylmaleinsäure in ätherischer Lösung.

In eine Auflösung von 1 g Anhydrid in 60 g Aether wurde getrocknetes Ammoniak bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet; es war dann das ganze Gefäss von einer weissen Gallerte erfüllt, welche abgesaugt und mit Aether nachgewaschen, dann auf einem Thonteller und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet wurde. Das Präparat stellt so eine weisse, undeutlich krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse dar.

0,1424 g gaben nach dem Destilliren mit NaOH 15,2 ccm $\frac{1}{10}\text{N-NH}_3$.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$	
N	14,93	14,95

Auch hier haben sich also zwei Molekel Ammoniak unter Bildung des Ammoniumsalzes des Methylpropylmaleinsäureamids addirt.

**IA. 2. Synthese und Eigenschaften des Methyl-
isopropylmaleinsäureanhydrids;**nach Versuchen von *K. Haas.*

Die Verarbeitung des von Kahlbaum bezogenen Isopropylacetessigesters geschah in der gleichen Weise, wie es beim Propylderivat beschrieben wurde. Aus vier mit circa 20 g des Esters durchgeführten Versuchen konnten hier 16 g eines zwischen 226° und 250° überdestillirenden braunen Rohproductes gewonnen werden, welches zur Reinigung in das Baryumsalz übergeführt wurde. Nach Zerlegung desselben wurden 11,7 gereinigtes Rohanhydrid, durch fractionirte Destillation aus diesem 9,6 g eines bei 240° siedenden Präparates gewonnen, das sich durch die Analyse als rein erwies. Es ist eine ölige, lichtbrechende Flüssigkeit von hellgelber Farbe, die einen eigenthümlichen, an Juchtenleder erinnernden, aber etwas stechenden Geruch besitzt, leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung reagirte schwach sauer.

Der nach Siwoloboff's Methode bestimmte Siedepunkt lag bei 240—242°.

0,2635 g gaben 0,6029 CO₂ und 0,1587 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₀ O ₃	
C	62,2	62,4
H	6,5	6,7

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte.
Lösungsmittel: Aether, c = 21,1.

Aether	Substanz	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Berechnetes	
			Molekulargewicht	
20,6 g	0,1771 g	0,115°	157,6	154,1
20,6 g	0,3511 g	0,236°	152,3	—
20,6 g	0,5243 g	0,334°	160,7	—

Durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden für K folgende Werthe bei 25° gefunden: ($\mu_{\infty} = 376$).

ν	μ_{ν}	100 K
64	34,97	0,0149
128	43,13	0,0116
256	53,90	0,0096
512	67,48	0,0076
1024	84,68	0,0064

Im Gegensatz zum Methyläthyl- oder Propylmaleinsäureanhydrid fällt die Inconstanz von K hier auf, vielleicht war doch das Methylisopropylmaleinsäureanhydrid nicht genügend rein.

Salze des Methylisopropylmaleinsäureanhydrids.

Die Salze leiten sich auch hier von der nicht existenzfähigen Säure $C_8H_{12}O_4$ ab und gleichen in allen Stücken denen der n-Propylverbindung.

Das Baryumsalz bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist auch in kaltem Wasser kaum löslich.

0,4994 g, bei 70° getrocknet, gaben 0,3602 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}BaO_4 + H_2O$	
Ba	42,2	42,5

Das blaugrün gefärbte Kupfersalz ist amorph.

0,2476 g gaben 0,0839 CuO .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}CuO_4$	
Cu	27,2	27,1

Das Silbersalz ist amorph, weiss, kaum lichtempfindlich.

0,253 g gaben 0,1411 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}Ag_2O_4$	
Ag	55,9	55,7

Die Reactionen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Calcium-, Strontium-, Kobalt-, Nickel-, Ferrosalzen ent-

sprechen den bei der n-Propylverbindung beschriebenen, nur Zinksulfat gab mit der heissen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Erkalten nicht wieder löste.

1A.3. Darstellung der Xeronsäure;

nach Versuchen von K. Haas.

Die Xeronsäure wurde zuerst von Pohn¹⁶⁾ gewonnen und zwar als Nebenproduct bei der Darstellung der α -Methylacrylsäure; genauer beschrieben wurden ihre Eigenschaften alsdann von R. Fittig¹⁷⁾, der ihr Entstehen aus Citronensäure, sowie aus Citraconsäure, welche ja aus ersterer durch Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser hervorgeht, feststellte. Die von Fittig vertretene Ansicht, dass in dem erhaltenen Anhydrid das der Diäthylmaleinsäure vorliege, das höhere Homologe der Pyrocinchonsäure, wurde dann durch die von R. Otto¹⁸⁾ ausgeführte Synthese bestätigt. Letzterer erhielt Xeronsäure bei der Behandlung von $\alpha\alpha$ -Dibrombuttersäure mit molekularem Silber, eine Reaction, welche im Gegensatz zu den Prozessen, die von der Citronensäure ausgehen, durchsichtig ist. Vielleicht bildet sich bei diesen aus der zuerst entstehenden Citraconsäure unter Abspaltung eines weiteren Moleküls Kohlendioxyds Crotonsäure, von der dann zwei Molekeln unter Verschiebung der doppelten Bindung zu Xeronsäure zusammentreten:

¹⁶⁾ Diese Annalen **188**, 46 (1877).

¹⁷⁾ Diese Annalen **188**, 64.

¹⁸⁾ Diese Annalen **239**, 276 (1887). Auch die von Roser (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2032) durch Chromsäure bewirkte Oxydation zu Propionsäure spricht zu Gunsten der Fittig'schen Formel.

Die praktische Durchführung gestaltete sich nach den von Herrn K. Haas gewonnenen Resultaten etwa wie folgt:

50 g Citraconsäure wurden in einem mit weitem Ansatzrohr versehenen Fractionskolben drei bis vier Stunden lang auf circa 200° erhitzt, d. h. so lange, bis der Kolbeninhalt tief dunkelbraun aussah.

Dann wurde die Temperatur gesteigert, so dass ein rasches Abdestilliren unter reichlicher Kohlendioxidentwicklung erfolgte¹⁹⁾. Die zwischen 230 und 250° übergehenden Antheile werden gesondert aufgefangen; die Destillate unter 230° und über 250° wurden erneuter fractionirter Destillation unterworfen²⁰⁾. Es gelang nach 14maliger Wiederholung der Destillation 5,2 g eines braunen, empyreumatisch riechenden Körpers zu erhalten, der bei 230—250° siedete. Eine weitere Reinigung durch erneutes Fractioniren hatte insofern keinen Erfolg, als bei der Destillation nunmehr innerhalb des angegebenen Intervalls stets eine ganz allmähliche Temperatursteigerung eintrat. Eine Trennung der Bestandtheile gelang aber durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei hellgelbe, in Wasser unlösliche und in ihm untersinkende ölige Tropfen übergingen, welche im Scheidetrichter getrennt und in Aether gelöst wurden. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdampfen des Aethers ein gelbes Oel, das nun durch Ueberführung in das Calcium- oder Baryumsalz weiter gereinigt wurde. Zu dem Zweck wurde es in überschüssigem

¹⁹⁾ Hierbei trat stets ein starkes Schäumen und Stossen auf, was die Durchführung der Destillation sehr erschwerte.

²⁰⁾ Als Rückstand verblieb eine voluminöse Kohle.

Ammoniak unter schwachen Erwärmen gelöst, die Lösung von einigen harzigen Theilen abfiltrirt, das Filtrat erwärmt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, und dann eine concentrirte Chlorcalcium- resp. Chlorbaryumlösung eingetragen. Beim Kochen schied sich nun aus der Flüssigkeit das immer noch gefärbte Erdalkalisalz in Blättchen ab, die auch beim Erkalten nicht wieder in Lösung gingen. Aus diesen Salzen wurde die Substanz durch Lösen derselben in Salzsäure, Aufnahme in Aether und Verdampfen des letzteren wiedergewonnen und durch nochmalige Destillation mit Wasserdämpfen rein erhalten. Es ist ein hellgelbes Oel von juchtenlederartigem Geruch, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Benzol sehr leicht, in heissem Wasser etwas löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer.

Der nach Siwoloboff bestimmte Siedepunkt lag bei 239—240°. (Fittig giebt 242° als Siedepunkt der Xeronsäure an.)

Die Analyse bestätigte die Reinheit der Substanz²¹⁾.

I. 0,1311 g, im Vacuum getrocknet²²⁾, gaben 0,2991 CO₂ und 0,0781 H₂O,

II. 0,1104 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,2523 und 0,0633 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	62,32	62,2	62,43
H	6,54	6,67	6,72

²¹⁾ Die Analysen wurden im Pregl'schen Verbrennungsofen ausgeführt.

²²⁾ Beim Trocknen färbte sich die Substanz dunkler.

1B.1. Synthese und Eigenschaften des Methylpropylmaleinsäureimids;

nach Versuchen von K. Haas.

Die Herstellung des in der Ueberschrift bezeichneten Imids schloss sich durchaus der des entsprechenden Derivates der Methyläthylmaleinsäure an, d. h. es wurden je 1 g Anhydrid mit 10 ccm frisch bereiteten alkoholischen Ammoniaks drei Stunden auf 130° im Rohre erhitzt. Der Röhreninhalt bildete dann eine trübe, intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit, aus der nach Filtration das Reactionsproduct durch Verdampfen des Alkohols und des Ammoniaks im Vacuum zunächst als harzige, braungelbe, nach Juchtenleder riechende Masse gewonnen wurde. In einem Falle war auch nach sechs Monaten noch keine Krystallisation eingetreten; hier bereitete die Reinigung der zähen Masse ausserordentliche Schwierigkeiten. In anderen Fällen trat schon im Laufe von etwa 14 Tagen Krystallisation ein und dann konnten die gelben, strahlenförmig angeordneten Nadeln aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt werden. Namentlich wurden schöne, freilich noch immer gelblich gefärbte Drusen bei mehrtägigem Stehen in Eis bei Winterkälte erhalten. Sie wurden dann abgesaugt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwach ammoniakalischem Wasser gereinigt. Das reine Methylpropylmaleinimid krystallisirt in farblosen, centimeterlangen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 56—57° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigester, Petroläther und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heissem und ammoniakhaltigem Wasser.

Die wässrige Lösung des Imids reagirt neutral, der Geruch desselben erinnert auch an Jodoform.

I. 0,1117 g, vacuumtrocken, gaben 0,2567 CO₂ und 0,0755 H₂O.

II. 0,1222 g, " " 10,1 ccm Stickgas bei 16°
und 729 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{11}O_2N$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,7	62,6	
H	72	7,5	—
N	9,2	—	9,2

IB.2. Synthese und Eigenschaften des Methylisopropylmaleinsäureimids;

nach Versuchen von K. Haas.

Die Darstellung des Imids geschah nach dem soeben beschriebenen Verfahren; das rohe Reactionsproduct zeigte lange Zeit keine Neigung zum Krystallisiren und war auch, nachdem sich Krystalle gebildet hatten, nur schwierig zu reinigen. Die Ausbeuten, welche schon beim Methylpropylmaleinimid zu wünschen übrig liessen und etwa 50 pC. der theoretisch möglichen Menge betrugen, sanken hier auf 20 pC.

Das Imid stellte eine schwach gelb gefärbte, strahlige Krystallmasse vor, die in ihren Eigenschaften, z. B. im Geruch, dem Methylpropylmaleinimid durchaus glich. Der Schmelzpunkt wurde bei 44—45° ermittelt.

- I. 0,2153 g, vacuumtrocken, gaben 0,4869 CO_2 und 0,1402 H_2O
 II. 0,2059 g, „ „ 0,4714 CO_2 u. 0,1408 H_2O ²³⁾.
 III. 0,2093 g, „ „ 16,6 ccm Stickgas bei 15°
 und 732 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{11}O_2N$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62,7	61,7	62,4	—
H	7,2	7,2	7,6	—
N	9,2	—	—	8,9

²³⁾ Das Präparat war nochmals umkrystallisirt worden.

IB. 3. Darstellung des Xeronsäureimids;

nach Versuchen von K. Haas.

Zur Herstellung des Xeronsäureimids wurden zunächst 2 g des Anhydrids verwendet, die nach der beim Methylpropylmaleinimid angegebenen Methode verarbeitet wurden. Das Reactionsproduct stellte einen braunen Firniss vor, der auch nach Monaten noch nicht krystallisirte. Durch Aufnahme in Alkohol und Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung bis zur eben beginnenden Trübung, die dann durch schwaches Erwärmen wieder zum Verschwinden gebracht wurde, konnte insofern eine Reinigung erzielt werden, als sich nun nach dem Erkalten ein braunschwarzer Bodensatz gebildet hatte, von dem die hellgelb gewordene Flüssigkeit abfiltrirt werden konnte. Sie gab an Aether das Reactionsproduct ab, das nach Verjagen der Lösungsmittel als fast durchsichtiger Syrup erhalten wurde, der nach Wachholder roch; eine Krystallisation konnte selbst unter der Einwirkung starker Winterkälte nicht erreicht werden.

Es sind dann noch 3 g Xeronsäureanhydrid auf das Imid verarbeitet worden, ohne dass es bisher gelungen wäre, ein krystallisirtes Product zu erhalten.

IC. 1. Reduction des Methylpropylmaleinsäureanhydrids;

nach Versuchen von K. Haas.

a. Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure.

1 g des Anhydrids wurden in 5 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 3,2 g Zinkstaub eingetragen. Die Reduction wurde als beendet angesehen, wenn — gewöhnlich am nächsten Tage —

eine alkalisch gemachte Probe sich gegen Kaliumpermanganat beständig erwies. Dann wurde die von überschüssigem Zink abfiltrirte Lösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Verjagung der Essigsäure eingedampft und mit Aether extrahirt. Derselbe nahm circa 1 g einer gelb gefärbten Rohsäure heraus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt des Präparates lag nach zweimaligem Umlösen bei 150—158°, nachdem es zum dritten Male umkrystallisirt war, bei 156—158° und blieb dann constant. Die einmal geschmolzene Säure zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt mehr.

Die erhaltene, in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem Wasser und Chloroform lösliche, in Benzol unlösliche Säure dürfte danach als fumaroide Form der Methylpropylbernsteinsäure anzusprechen sein; sie zeigte auch nach dem Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 200° keine Aenderung ihres Schmelzpunktes.

0,1055 g, vacuumtrocken, gaben 0,214 CO₂ und 0,075 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₁₄ O ₄	
C	55,14	55,3
H	8,09	7,89

b. Die Reduction des Methylpropylmaleinsäureanhydrids zu der soeben beschriebenen Bernsteinsäure gelingt auch durch Natrium- oder Aluminiumamalgam in saurer Lösung, nicht aber in alkalischer Lösung.

Während der Durchführung dieser Versuche ist eine Methylpropylbernsteinsäure vom gleichen Schmelzpunkt (156° bis 157°) auch von Tschugaeff und N. Schloesinger auf anderem Wege erhalten worden²⁴⁾.

²⁴⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. **36**, 1258; Chem. Centralbl. 1905, I, 535.

10.2. Die Reduction des Methylisopropylmaleinsäureanhydrids;

nach Versuchen von *K. Haas*.

Die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf Methylisopropylmaleinsäureanhydrid führte zu einem Rohproducte, das in heissem Wasser schwerer löslich war als das n-Propyldérvat. Nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde der Schmelzp. 171° gefunden, doch wurde ein Sintern schon bei 165° beobachtet. Auch hier hatte die einmal geschmolzene Säure keinen scharfen Schmelzpunkt mehr.

0,2103 g, vacuumtrocken, gaben 0,428 CO_2 und 0,1593 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	
C	55,14	55,50
H	8,09	8,41

0,5 g der Säure wurden mit Salzsäure im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Die wiedergewonnene Säure zeigte keine Aenderung des Schmelzpunktes. So darf auch das vorliegende Präparat als fumaroide Form der Methylisopropylbernsteinsäure betrachtet werden.

IIA. Darstellung und Oxydation des Hämopyrrols;

nach Versuchen von *K. Haas*.

Die Darstellung des Hämopyrrols erfolgte im Wesentlichen nach der von Nencki und Zaleski²⁵⁾ gegebenen Vorschrift; eine erste Abänderung bestand darin; dass das Gemisch aus 5 g getrocknetem Hämin, 100 ccm Eisessig und 50 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) unter öfterem Umschütteln 48 Stunden stehen blieb; wurde dann fünf Minuten auf siedendem

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1002 (1901).

Wasserbade erwärmt, so ging das Hämin rasch in Lösung. Dann wurden 8—9 g Phosphoniumjodid in kleinen Portionen unter beständigem Umschwenken im Laufe einer Viertelstunde eingetragen, wonach die anfangs. dunkelbraune, dann feurig rothbraune Farbe in ein bräunliches Gelb umschlagen und eine kleine Probe der Flüssigkeit sich mit dem gleichen Volumen Wasser klar mischen soll. Ist das nicht der Fall, so gebe man unter kurzem Erwärmen noch ein wenig Jodphosphonium hinzu, hüte sich aber vor längerem Erhitzen, da dies die Ausbeuten an Hämopyrrol beeinträchtigt. Nach Beendigung der Reaction wird nach Vorschrift Natronlauge²⁶⁾ hinzugefügt, wobei sich eine theerartige Ausscheidung bemerkbar macht, alsdann wird mit Wasserdämpfen destillirt, bis nach etwa einer Stunde eine Probe der übergelassenen Flüssigkeit mit Sublimat keine Fällung mehr giebt. Nach dieser Zeit hat sich auch das anfangs ölig abgeschiedene Hämopyrrol in der grossen Menge des mitüberdestillirten Wassers und den geringen Mengen ebenfalls verflüchtigter Essigsäure klar und farblos gelöst.

In diese schwach essigsaure Flüssigkeit wurden nun, noch ehe sie sich röthen konnte, was wahrscheinlich durch eine Polymerisation des Hämopyrrols bedingt ist, 1—1,5 g Chromtrioxyd in wässriger Lösung eingetragen, da sich für 0,7 g Hämopyrrol — und so viel ist etwa vorhanden²⁷⁾ — 1,14 g CrO_3 berechnen, wenn eine Molekel mit drei Atomen Sauerstoff oxydirt werden soll. Bei dem ersten Versuche wurde diese Menge Chromtrioxyd auch glatt reducirt, bei Wiederholungen zeigte es sich, dass die Reduction nicht immer vollständig ist. Jedenfalls wurde so lange, manchmal unter schwachem Erwärmen, digerirt, bis der Geruch nach Hämopyrrol verschwunden

²⁶⁾ 80 g NaOH zu 200 cem gelöst; das Eintragen erfolge langsam und unter Kühlung, das sich ausscheidende Harz muss durch Schütteln in der Flüssigkeit vertheilt werden.

²⁷⁾ Vergl. die Angabe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2953.

war, worauf mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und die gelbbraune Flüssigkeit sechs- bis achtmal mit Aether ausgeschüttelt wurde²⁸⁾. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb eine braunschwarze, nach Phenol und Jodoform riechende, harzige, sich fettig anfühlende Substanz.

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt von 12 Versuchen, bei denen je 5 g Hämin zur Verwendung kamen, je 0,4 g, auch hier lieferte, wie vorausszusehen war, das reinste Hämin die grösste Menge.

Im Ganzen wurden 5 g des rohen Oxydationsproductes gewonnen. Zur Reinigung wurde dasselbe in Aether gelöst, wobei eine braunschwarze, stickstoffhaltige, in Alkohol und Salzsäure lösliche Substanz zur Abscheidung kam, ihre Abtrennung war erst vollständig nach 20maliger Wiederholung des Prozesses und ihr Gewicht betrug dann 3 g. Aetherlöslich verblieben 2 g in Form eines braunen Syrups, welcher den specifischen Geruch zeigte und nach Monate langem Stehen in eine dunkel gefärbte Krystallmasse übergegangen war. Jetzt gelang eine weitere Reinigung durch Aufnahme in warmer concentrirter Salzsäure und Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Aether, welcher nun nach dem Verdampfen immer noch braun gefärbte, deutlich nach Jodoform riechende, zu Büscheln vereinigte Nadeln zurückliess.

Von diesen wurde nur ein kleiner Theil in ganz verdünntem Alkohol heiss gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt, dann filtrirt und das Filtrat wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Nach Wiederholung des Verfahrens mit dem Rückstande der ätherischen Lösung gelang es schliesslich, eine geringe Menge farbloser Kryställchen zu erhalten, deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte. Er wurde bei 63—64° gefunden, d. h. also 6—7° höher als der Schmelzpunkt des Imids der

²⁸⁾ Ueber die Aetherauszüge der sauer gemachten Lösung vergl. II B, Seite 26.

Methylpropylmaleinsäure und um 20° höher als der der entsprechenden Isopropylverbindung.

Der Körper war stickstoffhaltig, leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, auch in concentrirter Salzsäure, schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung reagirte neutral.

Leider reichte die erhaltene Menge zu einer Analyse nicht aus und als versucht wurde, den übrigen Theil, welcher noch braun gefärbt und mit dunklen Partikelchen durchsetzt war, durch das Mittel zu entfärben, welches bei der Reinigung der synthetisch dargestellten Imide so gute Dienste geleistet hatte, nämlich durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak zur heissen, wässrigen Lösung, da entstand im Augenblick des Zutropfens eine milchige Trübung, aus der nach dem Verjagen des Ammoniaks durch wiederholtes Ausäthern nur Spuren einer stickstoffhaltigen Substanz zurückgewonnen wurden.

Die Versuche haben also zu keinem greifbaren Resultate geführt und sind daher, wie schon in der Anmerkung am Schlusse der Einleitung bemerkt wurde, von Neuem aufgenommen worden.

II B. Nachweis der Hämatinsäure $C_8H_8O_5$, unter den bei der Oxydation des „Hämopyrrols“ entstandenen Producten.

Nachdem, wie Seite 25 erörtert wurde, die alkalische Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem mit Aether extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung enthielt zunächst viel Essigsäure; nach deren Entfernung auf dem Wasserbade blieb eine Masse zurück, die nach verhältnissmässig kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Wurden diese Krystalle in wenig heissem Wasser gelöst, so fielen beim Erkalten der Lösung zunächst Oeltröpfchen aus, die sich aber bald wiederum in

eine strahlige Krystallmasse umwandelten, deren Schmelzpunkt zwischen 93—96° lag. Ihre wässrige Lösung gab, mit Kalkcarbonat behandelt, eine Kalksalzlösung, aus der sich beim Erhitzen ein aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag absetzte. Alle Beobachtungen deuten auf das Vorliegen der Hämatinsäure $C_8H_8O_5$.

Die Analyse gab leider nur für den Kohlenstoff einen mit der Formel übereinstimmenden Werth.

0,1058 g, vacuumtrocken, gaben 0,2028 CO_2 und 0,035 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8O_5$	
C	52,17	52,28
H	4,35	3,67

Das Material zu vorliegender Untersuchung wurde ebenfalls mit Hülfe der Unterstützung beschafft, welche mir eine hohe Akademie der Wissenschaften zu Berlin gewährt hatte. Ich bringe nochmals aufrichtigsten Dank dafür zum Ausdruck.

Den experimentellen Theil der Arbeit hat Herr Dr. Karl Haas in Tübingen mit vielem Fleiss und grossem Geschick gefördert; ich spreche ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seine Unterstützung aus.