Schicht in mm	b) 0,030 g Rhodin in 1 Liter 48 prozentiger KOH in CH_3OH		
	10	20	40
Band I	642 — — 622	644 — 619	} 649 — 614 . 600 — — 571 . 532
„ II	597 .. 576	598 ... 575	
„ III	—	553 534	
Endabsorption	502 .. 490 —	505 .. 497 —	509 .. 503 —

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

XVIII. Über die Reduktion des Chlorophylls I;

von *Richard Willstätter* und *Yasuhiko Asahina*.

[Mitteilung aus dem chemischen
Laboratorium der Eidgenöss. Technischen Hochschule in Zürich.]

(Eingelaufen am 27. September 1911.)

Theoretischer Teil.

Bei der Reduktion des Hämins mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid haben M. Nencki und J. Zaleski¹⁾ das Hämapyrrol entdeckt. Sie haben die Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ für die Base aus der Analyse des krystallisierten Pikrats und der amorphen Verbindung mit Quecksilberchlorid abgeleitet. Wie die nahe Beziehung zwischen dem Hämatoporphyrin und dem Phylloporphyrin von Hoppe-Seyler und E. Schunck erwarten ließ, ist es auch gelungen, das Hämapyrrol aus einem Chlorophyllderivat abzuspalten. Nencki hat nämlich gemeinsam mit L. Marchlewski²⁾ bei der Reduktion von Phyllocyanin-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 997 (1901).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1687 (1901).

kupferacetat die Bildung von Hämopyrrol beobachtet und die Base als Quecksilberverbindung analysiert.

Wenige Monate nach der Publikation seiner Entdeckung starb Nencki. Und seitdem ist das Hämopyrrol, so leicht zugänglich es ist nach dem Verfahren von Nencki und Zaleski, und so wichtig für die Kenntnis von Blut- und Blattfarbstoff, nur unzureichend untersucht worden.

Marchlewski¹⁾ hat Nenckis Arbeit fortgesetzt und in einer Reihe von Publikationen die Bildung von Azofarbstoffen aus dem Hämopyrrol nach dem Verfahren von O. Fischer und E. Hepp²⁾ beschrieben. Im Laufe dieser Untersuchungen hat Marchlewski³⁾ auch noch einmal mit einem Chlorophyllderivat die Reduktion ausgeführt und die Azoverbindungen aus „Chlorophyllpyrrol“ und Hämopyrrol übereinstimmend gefunden. Damit ist wenigstens gezeigt, daß ein Bestandteil dem Hämopyrrol beider Herkunft gemeinsam ist.

Über die Natur der Seitenketten im Hämopyrrol haben die Untersuchungen von W. Küster Aufschluß

¹⁾ J. Buraczewski u. L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chem. **43**, 410 (1904—1905). H. Goldmann u. L. Marchlewski, ebenda **43**, 415 (1904—1905). H. Goldmann, J. Hetper und L. Marchlewski, ebenda **45**, 176 (1905). J. Buraczewski und L. Marchlewski, ebenda **47**, 331 (1906). L. Marchlewski und St. Mostowski, ebenda **51**, 464 (1907). L. Marchlewski und J. Rettinger, ebenda **54**, 151 (1907); Biochem. Zeitschr. **10**, 437. (1908). L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chem. **56**, 316 (1908) und **61**, 276 (1909). J. Buraczewski und L. Marchlewski, Bull. de l'Acad. d. Sc. d. Cracovie **1904**, 397. L. Marchlewski, J. Hetper und H. Goldmann, ebenda **1905**, 279. J. Buraczewski und L. Marchlewski, ebenda **1906**, 13. L. Barabaß und L. Marchlewski, ebenda **1909**, 555. Z. Leyko und L. Marchlewski, ebenda **1909**, 583. L. Marchlewski u. J. Robel, ebenda **1910**, 1. H. Malarski und L. Marchlewski, ebenda **1910**, 173. L. Marchlewski, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 259 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2251 (1886).

³⁾ L. Barabaß und L. Marchlewski, Bull. de l'Acad. d. Sc. d. Cracovie **1909**, 555 und H. Malarski und L. Marchlewski, ebenda **1910**, 173.

gegeben. Hatten Nencki und Zaleski von einer Butyl- oder Propylgruppe gesprochen, so machte es W. Küster¹⁾ durch die Oxydation zum Methyläthylmaleinimid sehr wahrscheinlich, daß das Hämopyrrol ein α -Methyl- β,β -methyläthylpyrrol ist. Überdies hat Küster²⁾ gezeigt, daß das Hämopyrrol aus einem anderen Kern des Hämins hervorgeht als die Hämatinsäure; denn seine Bildung erfolgt ohne Abspaltung von Kohlendioxyd.

Das Hämopyrrol ist nach Küster³⁾ nicht einheitlich. Mit Mineralsäuren trennte Küster das Gemisch in eine saure und eine basische Fraktion. Die erstere enthielt das Pyrrol, die letztere wahrscheinlich das entsprechende Pyrrolin, beide gaben dasselbe Maleinimid bei der Oxydation. Es ist aber zu bezweifeln, daß sich dieser Befund bei der Oxydation des reinen Pyrrolins bestätigen wird; die basische Fraktion konnte nicht frei von dem Pyrrol sein, so daß wohl dieses allein zum Imid oxydiert worden ist.

Mit größeren Mitteln und Mengen ist O. Piloty⁴⁾ daran gegangen, Hämopyrrol in reinem Zustand darzustellen. Er führte die Reduktion mit Zinn und Salzsäure aus. Das Pyrrol versuchte er von hydrierten Basen durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu trennen. Sein Hämopyrrol krystallisiert teilweise, der Schmelzpunkt liegt bei 39°; das Pikrat hat stets den Schmelzpunkt 108,5°. Den Konstitutionsbeweis von Küster

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2953 (1902). W. Küster u. K. Haas, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2472 (1904). W. Küster, diese Annalen **346**, 1 (1906). Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2017 (1907). Zeitschr. f. physiol. Chem. **55**, 526 (1908). Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden II, 625 (1910).

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **55**, 526 (1908); **61**, 164 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 370 (1910).

³⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. **16**, 400 (1906); Zeitschr. f. physiol. Chem. **55**, 526 (1908).

⁴⁾ Diese Annalen **366**, 237 (1909). O. Piloty und E. Quitmann, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4693 (1909). O. Piloty, diese Annalen **377**, 314 (1910).

vervollständigt Piloty, indem er das Hämopyrrol mit salpetriger Säure zum Oxim des Methyläthylmaleinimids oxydiert.

Neben dem Hämopyrrol findet Piloty bei der Spaltung des Hämatoporphyrins mit Zinn und Salzsäure eine Carbonsäure auf von der Zusammensetzung $C_8H_{11}(NH)COOH$, die Phonopyrrolcarbonsäure. Sie liefert durch Abspaltung von Kohlendioxyd wider Erwarten nicht Hämopyrrol, sondern ein Isomeres, das Phonopyrrol. Die neue Base unterscheidet sich wesentlich vom Hämopyrrol; sie ist flüssig, ihre ätherische Lösung scheidet keine Verbindung mit Pikrinsäure ab; die Oxydation mit salpetriger Säure gibt kein Oxim des Methyläthylmaleinimids.

Nach Piloty sind Hämo- und Phonopyrrol die zwei möglichen α -Methyl- β,β -methyläthylpyrrole:

und zwar wird für das Phonopyrrol diese Annahme vertreten, obwohl es im entscheidenden Punkt, in welchem Phono- und Hämopyrrol übereinstimmen müßten, vom Hämopyrrol abweicht: Phonopyrrol ließ sich nämlich nicht in Methyläthylmaleinimid überführen.

Da beim Zerfall in der Kalischmelze aus der Hämatopyrrolidinsäure, in deren Molekül die Phonopyrrolcarbonsäure enthalten ist, eine als α_1,β_1 -Dimethylpyrrol gezeichnete Base¹⁾ hervorgeht,

¹⁾ Diese Interpretation der Base geht darüber hinweg, daß sie nicht kuppelt.

so weist Piloty dem Phonopyrrol die zweite Formel zu und erklärt seine Bildung aus der Carbonsäure in folgender Weise:

Um das Pyrrol aus Chlorophyll und Hämin zu vergleichen, haben wir die Reduktion von Chlorophyllderivaten begonnen und auch die Spaltung des Hämins kennen gelernt. Die ersten Versuche zeigten, daß zwar die hydrierten Pyrrolbasen, die bisher immer gestört haben, durch Ausschütteln mit Mononatriumphosphat leicht und quantitativ abgetrennt werden können, daß aber das so gereinigte Pyrrol keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemisch von drei Basen. Für seine Zerlegung bietet die fraktionierte Destillation im Vakuum keine Aussicht. Wir haben daher versucht, durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate eine Trennung zu erzielen, aber nicht mit vollkommenem Erfolg. Die Pikrate bilden Mischkrystalle; das schwerstlösliche und das leichtestlösliche Pikrat sind am ehesten rein zu erhalten, aber nur sehr schwierig das Pikrat von mittlerer Löslichkeit. Hingegen haben wir eine gute Methode in der fraktionierten Salzbildung mit Pikrinsäure gefunden; durch die mehrmalige Anwendung des Verfahrens haben wir die drei Komponenten des Hämopyrrols isoliert.

Für denjenigen Bestandteil des Gemisches, der am meisten den bekannten Angaben für Hämopyrrol entspricht, behalten wir den Namen Hämopyrrol bei. Die Base liefert mit salpetriger Säure ein Oxim des Methyläthylmaleinimids, das den von Piloty beobachteten Schmelzpunkt 201° zeigt. Sie gibt ein Pikrat vom Schmelzpunkt $108-109^\circ$. Ungefähr so schmelzen auch Gemische dieses Pikrats mit denen der anderen Komponenten; dadurch erklären sich die Angaben der Lite-

ratur¹⁾ für das Hämopyrrolpikrat; das Pikrat in den Händen der früheren Autoren war nicht homogen. Beim Umkrystallisieren behalten übrigens die Pikratgemische ihren Schmelzpunkt nicht.

Eine zweite Base ist isomer mit der ersten; wir schlagen für sie den Namen iso-Hämopyrrol vor. Sie ist total verschieden vom Phonopyrrol und es ist also für dieses mit Unrecht die Formel eines α -Methyl- β , β -methyläthylpyrrols in Anspruch genommen worden.

Das iso-Hämopyrrol verhält sich bei der Oxydation gleich dem Hämopyrrol und zwar gibt es mit salpetriger Säure das zweite von der Theorie geforderte Oxim des Methyläthylmaleinimids, dessen Schmelzpunkt erst bei 219° liegt:

Das iso-Hämopyrrol krystallisiert, sein Schmelzpunkt liegt bei 16–17°, sein Pikrat schmilzt bei 119°.

Die dritte Komponente, eine Base vom Schmelzpunkt 66–67° ist zusammengesetzt $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$, enthält also ein Kohlenstoffatom mehr. Sie soll als Phyllopyrrol bezeichnet werden. Sie entspricht nicht etwa den Angaben für das krystallisierte Hämopyrrol von Piloty und ist nur reiner, sondern sie zeigt von den hauptsächlichen Merkmalen des Hämopyrrols keines.

In ätherischer Lösung liefert das Phyllopyrrol auch ein schönes Pikrat (Schmelzp. 95°), es ist das leichtest-lösliche. Die Oxydation mit Chromsäure und die Einwirkung von salpetriger Säure verläuft nicht glatt, das Imid der Methyläthylmaleinsäure ist nicht erhalten worden.

Von den beiden Pyrrolbasen mit acht Kohlenstoff-

¹⁾ Hans Fischer [Zeitschr. f. physiol. Chem. 73, 228 (1911)] hat vor kurzem für das Pikrat des Hämopyrrols den Schmelzp. 116° (korr.) beobachtet, der für das Gemisch richtiger ist als die älteren Angaben.

atomen unterscheidet sich das Phyllopyrrol vor allem durch das Ausbleiben der Fichtenspanreaktion und der von P. Ehrlich¹⁾ aufgefundenen und von O. Neubauer²⁾ aufgeklärten Farbreaktion mit Dimethylaminobenzaldehyd. Auch wird es in saurer Lösung durch Diazoniumsalz nicht gefällt.

Dennoch kann die Base nichts anderes sein, als ein Pyrrol. Denn sie nimmt bei der Reduktion 4 At. Wasserstoff auf und liefert ein gesättigtes Hydroderivat. Dasselbe ist — ungeachtet aller Verschiedenheit der zugrundeliegenden Pyrrole — äußerst ähnlich den zum Vergleich dargestellten Hämopyrrolidinen. Wäre die kristallisierte Base ein Hexahydromethylindol, so könnte sie nur 2 At. Wasserstoff addieren.

Die Unterschiede zwischen Hämo- und Phyllopyrrol erklären sich dadurch, daß im letzteren alle vier Kohlenstoffatome Seitenketten tragen.

Die Fichtenspanreaktion ist analog der Dimethylaminobenzaldehydreaktion als eine Kondensation von Aldehyden des Holzes mit den Pyrrolkernen zu verstehen. F. Feist³⁾ hat gezeigt, daß die am Kohlenstoff tetrasubstituierten Pyrrole sich nicht mit Aldehyden zu kondensieren vermögen, und H. Fischer⁴⁾ hat in seiner in der Klinik von Friedrich v. Müller ausgeführten Arbeit zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe richtig, wenn auch noch ohne experimentellen Beleg, angegeben, daß die an den vier Kohlenstoffatomen substituierten Pyrrole die Ehrlichsche Reaktion nicht erfüllen.

Eine andere Angabe der Literatur steht aber unserer Erklärung des Phyllopyrrols im Wege.

Piloty⁵⁾ hat nämlich vor kurzem auf synthetischem

¹⁾ Die medizinische Woche 1901, Nr. 15, S. 151.

²⁾ Sitzungsber. d. Ges. f. Morphologie u. Physiologie in München 19, 32 (1903); Verhandl. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte, Kassel 1903, II. Teil, 2. Hälfte, S. 68.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1647 (1902).

⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 73, 204 (1911).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 497 (1910).

Wege ein β, β' -Dimethyl- α, α' -diäthylpyrrol bereitet und angegeben, daß diese Base die Fichtenspanreaktion sehr stark zeige. Indessen besteht nach der Kenntnis vom Phyllopyrrol kein Zweifel mehr, daß das synthetische Pyrrol von Piloty etwas anderes ist oder enthält. Das Bild der tetraalkylierten Pyrrole ist mit der Beschreibung des Phyllopyrrols gezeichnet.

Noch einen besonders interessanten Unterschied weist Phyllopyrrol gegenüber dem Hämopyrrol und gegenüber den Angaben der Literatur auf. Es wird von wäßriger Quecksilberchloridlösung nicht gefällt, es ist also bei der Abscheidung des Hämopyrrols nach Nencki und Zaleski¹⁾ stets in der Mutterlauge geblieben.

Die trisubstituierten Pyrrole werden von Quecksilberchlorid gefällt, das tetrasubstituierte nicht. Demnach ist die Reaktion der Pyrrole mit dem Quecksilberchlorid nicht, wie man angenommen hat, eine Salz- bildung am Stickstoff (mit Kalium gibt Phyllopyrrol natürlich ein Salz), sondern wahrscheinlich eine Mercu- rierung am Kohlenstoff, wie sie zuerst beim Thiophen von J. Volhard²⁾, bei vielen aromatischen Verbindungen von O. Dimroth³⁾ und anderen Forschern beobachtet worden ist.

Den drei Komponenten des Pyrrolgemisches kommen also die Formeln zu:

Die wichtigsten Merkmale dieser Pyrrole sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt;

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1003 (1901).

²⁾ Diese Annalen **267**, 172 (1891).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2154 (1900). **32**, 758 (1899); **35**, 2032, 2853 (1902).

	Hämopyrrol	iso-Hämopyrrol	Phyllopyrrol
Siedep. ¹⁾ u. 12 mm	86—87°	88°	92—93°
725 mm	198°	198°	213°
Schmelzpunkt	flüssig	16—17°	66—67°
Schmelzpunkt des Pikrats	109°	119°	95°
Fichtenspanreaktion	intensiv	intensiv	keine Reaktion
Mit wäßriger HgCl ₂ -Lösung	gefällt	gefällt	nicht gefällt
Mit salpetriger Säure	Imidoxim vom Schmelzp. 201°	Imidoxim vom Schmelzp. 218—219°	keine glatte Reaktion

Die drei Basen entstehen immer nebeneinander bei der Reduktion von Derivaten des Chlorophylls mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid oder mit Zinn und Salzsäure, sowie bei der Reduktion des Hämins nach Nencki und Zaleski oder von Hämatoporphyrin nach Piloty. Also auch da tritt das Gemisch der drei Komponenten auf, wo nur auf zwei Kerne des Farbstoffmoleküls oder vielleicht sogar nur auf einen einzigen die Bildung flüchtiger Basen zurückzuführen ist.

Von den Chlorophyllderivaten, die wir untersucht haben, hat Phylloporphyrin die größte Ausbeute an flüchtigem Reduktionsprodukt geliefert, weil es nur eine Carboxylgruppe enthält. Von der Rolle der vier stickstoffhaltigen Kerne des Phylloporphyrins bei der Oxydation und der Reduktion mag man sich folgende Vorstellung bilden: Zwei Kerne liefern bei der Reduktion die Hämopyrrole. Es sind die nämlichen, aus denen bei der Oxydation²⁾ das Methyläthylmaleinimid hervorgeht. Ein Kern tritt nach der Reduktion als Phyllopyrrol auf;

¹⁾ Nach O. Piloty (diese Annalen **366**, 252 [1909]) soll Hämopyrrol unter 11 mm Druck zwischen 96 und 104°, unter 23 mm aber viel tiefer, nämlich bei 86—87° sieden.

²⁾ R. Willstätter und Y. Asahina, diese Annalen **373**, 227 (1910).

es ist wahrscheinlich derselbe, der bei der Oxydation verloren geht. Der vierte Kern behält bei der Reduktion wie bei der Oxydation sein Carboxyl; er bildet also kein flüchtiges Pyrrolderivat; sein Oxydationsprodukt ist das Imid der Hämatinsäure.

Experimenteller Teil.

I. Kapitel: Die Pyrrole aus Hämin.

1. Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und Fraktionierung des Gemisches von Pyrrolbasen.

Zur Darstellung von Hämin. Das Hämin haben wir nach unserer früher beschriebenen Ausführungsweise¹⁾ der Methode von Schalfejeff und von Nencki-Zaleski dargestellt. Bei der Gewinnung größerer Mengen haben wir mit fünf Rundkolben von 4 Liter gearbeitet, die mit je 3 Liter Eisessig unter Zusatz von Chlornatrium beschickt und auf einem Dampfbad erhitzt wurden. In jeden Kolben trugen wir einen Liter defibriniertes und durch dünne Gaze filtrierte Blut unter Umschwenken in zwei Portionen ein und zwar durch einen Tropftrichter, dessen Ablaufrohr nahe über dem Eisessig endete und die Gefäßwand nicht berührte; nach Zusatz eines halben Liters machten wir eine Pause, bis die Temperatur wieder auf 95° gestiegen, ließen dann den Rest einlaufen und erhitzen abermals eine Viertelstunde. Wir konnten so mit den einfachsten Hilfsmitteln 25 Liter Blut im Tag verarbeiten. Unsere Ausbeute betrug durchschnittlich 4,5 g und manchmal etwas mehr als 5 g Hämin; die von O. Piloty²⁾ angegebene Ausbeute von 7,33 g aus einem Liter Blut können wir nicht erreichen.

Unser Hämin ist als Rohprodukt rein genug für die weitere Verarbeitung z. B. auf Hämatoporphyrin; es enthält nicht die von Piloty beobachtenden störenden Beimischungen, welche auf die Anwendung von konzen-

¹⁾ Diese Annalen 373, 232 (1910).

²⁾ Diese Annalen 377, 358 (1910).

trierterer Blutflüssigkeit und die Ersparnis an Eisessig zurückzuführen sind.

Reduktion. Die Spaltung des Hämins durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure mit Jodphosphonium haben wir im wesentlichen nach den Angaben von Nencki und Zaleski¹⁾ und zwar mit Portionen von 25—50 g Hämin ausgeführt. Bei unserem Hauptversuche, dessen Aufarbeitung allein beschrieben werden soll, sind 300 g Hämin in zwölf Chargen reduziert worden. Wir erhitzen je 25 g Hämin mit dem Gemisch von 450 ccm Eisessig und 500 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 zunächst $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem Dampfbad; das Hämin ging rasch in Lösung; die Flüssigkeit wurde rotbraun und dann durch das Freiwerden von Jod allmählich tiefbraun. Dann trugen wir unter weiterem Erwärmen nur 20 g Phosphoniumjodid²⁾ in kleinen Portionen während einer halben Stunde ein. Diese Menge reichte zur Aufhellung der Lösung hin, so daß am Ende eine Probe beim Versetzen mit Wasser klar und hellgelb war. Wir verdünnten mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser und trugen calcinierte Soda ein bis zu stark alkalischer Reaktion; man kann die Pyrrole ausäthern, aber reiner erhält man sie (wenngleich mit einem kleinen Verlust durch Harzbildung) bei der Destillation mit Wasserdampf. Die übergehenden Basen fingen wir in Vorlagen auf, die mit Äther und verdünnter Natronlauge beschickt waren; die Extraktion mit Äther wurde durch Aussalzen vervollständigt.

Die getrennten Chargen der 300 g-Portion sind in rascher Folge der Dampfdestillation unterworfen und die Ätherextrakte für die Aufarbeitung vereinigt worden.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1062 (1901).

²⁾ Nach Nencki und Zaleski wären 40—45 g, nach W. Küster (siehe z. B. in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Band II, S. 626) 50 g Phosphoniumjodid anzuwenden; offenbar entsteht bei Anwendung von überschüssigem Phosphoniumjodid mehr sekundäres Reduktionsprodukt („basisches“ Hämapyrrol).

Zur *Abtrennung der hydrierten Pyrrolbasen*, die wir als sekundäre Produkte der Reduktion fürs erste nicht in unsere Untersuchung einbezogen haben, schütteln wir die gesamte Ätherlösung der Basen dreimal mit 30 prozentiger Mononatriumphosphatlösung aus. Die starken Basen werden quantitativ weggenommen, ohne daß etwas von den Pyrrolen mitgeht. Dann wird die ätherische Lösung mit ein wenig Lauge und mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Fraktionierte Salzbildung mit Pikrinsäure. Zunächst zerlegen wir das Gemisch durch fraktionierte Pikratbildung in die den drei Komponenten entsprechenden, aber noch unreinen Hauptfraktionen.

Die Lösung (800 ccm) enthielt 70 g Basen, gegen 80 Proz. davon konnten wir in der Form der Pikrate isolieren (155 g). Mit der berechneten Menge Pikrinsäure (etwa 135 g) reicht man nicht aus, da sich namentlich das Pikrat des Phyllopyrrols nur aus überschüssiger ätherischer Pikrinsäure gut ausscheidet. Wir wenden daher 150—160 g Pikrinsäure an und isolieren zehn Fraktionen der Pikrate, die sich zu drei Hauptfraktionen zusammenfassen lassen.

1. Auf Zusatz von 30 g Pikrinsäure, gelöst in 600 ccm wasserhaltigem Äther, schieden sich rasch 35,0 g Pikrat aus. Prismen vom Schmelzp. 116° (unscharf), Schmelzpunkt einer aus Alkohol umkrystallisierten Probe 116° .

2. Das Filtrat von 1. gab mit 10 g Pikrinsäure in 200 ccm feuchtem Äther in einer Stunde 7,0 g Pikrat. Prismen, Schmelzpunkt (unscharf) 116° ; eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe schmolz bei 119° .

3. Das Filtrat wurde wieder mit 10 g Pikrinsäure in 200 ccm Äther vermischt und einige Stunden im Eisschrank aufgestellt. Es gab 19,0 g Pikrat vom Schmelzpunkt 116° , lange und kurze Prismen. Eine umkrystallisierte Probe schmolz bei 119° .

Die drei Abscheidungen (zusammen mit 7a) vereinigten wir zur *I. Hauptfraktion* (etwa 62 g); sie ent-

hielt viel iso-Hämopyrrol (Schmelzpunkt des Pikrats 119°) und wenig Hämopyrrol (Schmelzpunkt des Pikrates 108° bis 109°).

4. Das Filtrat lieferte mit 10 g Pikrinsäure in 200 ccm Äther wieder 6,5 g Pikrat, Nadeln und Täfelchen vom Schmelzp. 108—109°, der sich beim Umkrystallisieren nicht änderte.

5. Nochmals mit der gleichen Menge Pikrinsäure entstand eine weitere Abscheidung von 12,5 g Pikrat, bei 109° schmelzend.

6. Das Filtrat versetzten wir mit der doppelten Menge Pikrinsäure, also 400 ccm Ätherlösung; in 1½ Stunden schieden sich 11,0 g Pikrat vom Schmelzp. 108° bis 109° aus.

7. Das Filtrat ließen wir mit 15 g Pikrinsäure in 300 ccm Äther im Kälteraum über Nacht stehen; die neue Ausscheidung betrug 9,0 g, sie schmolz bei 108° und bestand aus feinen Nadeln und derben Tafeln. Aus dem Gemisch mechanisch isolierte Tafeln zeigten den Schmelzp. 118°. Man sieht, daß die Trennung nicht in einem einmaligen Prozesse gelingt. Zuerst hat sich hauptsächlich iso-Hämopyrrol, dann größtenteils Hämopyrrol ausgeschieden; nachdem der größte Teil der letzteren Base ausgefällt worden, setzt die Lösung von neuem etwas iso-Hämopyrrolsalz ab. Der Rest des Hämopyrrols mischt sich dem Phyllopyrrolpikrat bei.

Die 7. Fraktion erforderte eine Vorbehandlung, ehe sie rein genug war, mit den anderen Krystallisationen vereinigt zu werden. Wir schüttelten sie mit einem Gemisch von 1 Vol. Äther und 2 Vol. Essigester an, bis der ungelöste Teil aus ziemlich einheitlichen derben Prismen bestand. Dann krystallisierten wir die letzteren aus Alkohol um und erhielten so 1,4 g lange Säulen vom Schmelzp. 115°:7a. Die alkoholische Mutterlauge sowie die ätherisch-essigätherische Lösung gaben 6,0 g Pikrat vom Schmelzp. 108—109°:7b.

Die Krystallisationen 4—6 und 7b (36 g) vereinigten

wir zur *II. Hauptfraktion* und verarbeiteten sie durch eine weitere Fraktionierung auf Hämopyrrol.

8. Zum Filtrat von Hämopyrrolpikrat fügten wir 20 g Pikrinsäure in 400 ccm Äther. Beim Stehen bei 0° entstand keine Krystallisation mehr. Die Lösung wurde deshalb im Vakuum auf zwei Drittel ihres Volumens eingeeengt und dann 1½ Stunden mit Eis gekühlt. Nun bildete sich eine Ausscheidung von nur 4 g Pikrat (Schmelzpunkt gegen 94°).

Bei der Prüfung erwies sich dieses Präparat als Gemisch. Wir schüttelten es mit 100 ccm Äther längere Zeit und filtrierten das Ungelöste ab. Die Lösung lieferte, im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht und mit Pikrinsäure gesättigt, 1 g reines Phyllopyrrolsalz. Den ungelösten Teil krystallisierten wir aus Alkohol um. Zuerst schied sich 1,1 g iso-Hämopyrrolpikrat vom Schmelzpunkt 118—119° ab, dann wenig Pikrat vom Schmelzpunkt 105°, endlich aus der konz. Mutterlauge beim Sättigen mit Pikrinsäure 2,2 g Phyllopyrrolpikrat, mit Pikrinsäure vermischt.

Von Fraktion 8 kamen also etwa 3 g zur *III. Hauptfraktion*.

9. Das Filtrat dampften wir abermals im Vakuum auf sein halbes Volumen ein, diesmal schieden sich 40,0 g Pikrat aus vom Schmelzpunkt gegen 90° als Mehl von mikroskopischen Prismen. Eine Probe gab mit Natronlauge rasch krystallinisch erstarrende Base.

10. Die Mutterlauge sättigten wir mit 30 g fein gepulverter Pikrinsäure. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank schieden sich noch 5 g Pikrat von den Eigenschaften der Fraktion 9 aus.

Die Krystallisationen 8, 9 und 10, die hauptsächlich aus Phyllopyrrolsalz bestanden, gaben die *III. Hauptfraktion* (etwa 48 g) und wurden einer wiederholten Fraktionierung unterworfen.

11. Das Filtrat der zehnten Krystallisation lieferte bei weiterem Konzentrieren im Vakuum nur noch eine

kleine Menge von krystallisiertem Pikrat. Daher machten wir mit Lauge die Basen daraus frei, extrahierten sie mit Äther und destillierten den Abdampfdruckstand derselben von neuem mit Wasserdampf. Dabei ging etwas Öl über, dessen ätherische Lösung mit Pikrinsäure noch eine geringe Abscheidung vom Schmelzp. 118° gab und eine weitere Krystallisation (0,5 g), die gegen 90° schmolz. Bei der Dampfdestillation bleiben aber im Kolben 15 g eines braunen Harzes zurück. Aus diesem ließen sich durch Erwärmen mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium und weitere Verarbeitung genau wie bei der Reduktion des Hämins wieder Pyrrole gewinnen, wenigstens ein Teil der durch die Verharzung verlorenen Basen. Die fraktionierte Pikratbildung lieferte 2,5 g Pikrat vom Schmelzp. 119° und 2 g Pikrat vom Schmelzpunkt 107° und wieder viel Harz.

2. iso-Hämopyrrol, $C_8H_{13}N$.

Reinigung.

Aus 60 g der I. Hauptfraktion wurde die Base isoliert. Wir beschickten einen Scheidetrichter mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und $\frac{1}{4}$ Liter Äther und trugen unter tüchtigem Schütteln in kleinen Portionen das feingepulverte Pikrat und die zur Zersetzung erforderliche 2n-Natronlauge ein. Die gebildete Natriumpikratlösung ließen wir mehrmals ab, schüttelten sie für sich noch einmal mit Äther aus und fügten diesen zur Hauptportion zusammen mit einer neuen Menge Wasser. Dann fuhren wir mit dem abwechselnden Eintragen von Pikrat und Lauge fort. Die nur wenig rötlich gefärbte ätherische Schicht wurde mit Alkali und mit Wasser gewaschen, mit Ätzkali getrocknet und der Äther unter vermindertem Druck abgedampft. Bei der Destillation im Vakuum gingen 19 g unter 11 mm Druck bei $85-86^{\circ}$ über. Die Base war noch nicht so rein wie andere aus mehrmals umkrystallisiertem Pikrat gewonnene Präparate. Deshalb haben wir mit 18 g der destillierten Rohbase eine zweite

Fraktionierung mit Hilfe von Pikrinsäure ausgeführt, die — allerdings mit Verlusten — eine nach allem Anschein völlig homogene Base lieferte.

Die Rohbase ist mit nur $\frac{2}{3}$ der theoretisch erforderlichen Menge der Säure als Pikrat gefällt und dieses aus Alkohol umkrystallisiert worden. Aus der alkoholischen Mutterlauge und der Restlösung von der Pikratbildung gewannen wir Base zurück und schieden mit der Hälfte der berechneten Säure nochmals Pikrat ab, das gleichfalls umkrystallisiert worden ist. Die Verunreinigung der Rohbase, das Hämopyrrol, blieb in der Mutterlauge.

Aus dem so gewonnenen reinsten Pikrat (24 g vom Schmelzp. 119°) ist endlich das iso-Hämopyrrol frei gemacht und abermals im Vakuum destilliert worden (7 g).

Beschreibung.

Die Base destillierte sehr konstant bei 88° unter 11—12 mm Druck als ein farbloses, nicht fluorescierendes Öl von eigentümlichem, anhaftendem Geruch. Es erstarrte leicht zu einer blättrigen Krystallmasse vom Schmelzpunkt 16 — 17° . Den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck (725 mm) fanden wir nach der Methode [von Schleiermacher bei 198° . $D_4^{20} = 0,915$.

Das Präparat für die Bestimmungen I und II stammte aus einem nur durch Umkrystallisieren gereinigten Pikrat, die Substanz für die Analysen III und IV war durch die scharfe Fraktionierung mit Pikrinsäure gereinigt.

- I. 0,2236 g gaben 0,6354 CO_2 und 0,2080 H_2O .
 II. 0,2458 g „ 25,2 ccm Stickgas bei 17° u. 723,5 mm Druck.
 III. 0,3240 g „ 0,9262 CO_2 und 0,3074 H_2O .
 IV. 0,3034 g „ 31,4 ccm Stickgas bei 15° u. 725 mm Druck.

	Ber. für	Gef.			
	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$	I	II	III	IV
C	77,99	77,50	—	77,96	—
H	10,64	10,41	—	10,61	—
N	11,38	—	11,26	—	11,53

An der Luft ist die Pyrrolbase unbeständig, sie färbt sich rot und verharzt, aber nicht so rasch wie Hämo- und Phyllopyrrol, im zugeschmolzenen Rohr sind alle drei unbegrenzt haltbar.

In Wasser ist die Base in der Hitze ein wenig löslich; sie verflüchtigt sich leicht mit Dampf auch aus saurer Lösung mit heftig stechendem Geruch. Schon in $\frac{1}{10}$ -Salzsäure löst sie sich ziemlich rasch und zwar zunächst farblos; die Lösung gibt mit Goldchlorid eine ölige, rasch verharzende Fällung. In schwefelsaurer Lösung wird Permanganat rasch in großer Menge entfärbt.

iso-Hämopyrrol gibt die Fichtenspanreaktion und die Reaktion von Ehrlich: mit der sauren Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd entsteht sofort eine kirschsaffrote Lösung, deren Farbe beim Stehen intensiv bläulichrot wird. Das Absorptionsspektrum besteht aus einem intensiven Band in der grünen Region zwischen $\lambda = 565$ und $530 \mu\mu$. Das Spektrum ist also dasselbe wie es Hans Fischer¹⁾ für die Dimethylaminobenzaldehydreaktion der Pyrrolbase aus Bilirubin beschreibt, während nach seiner Angabe Hämopyrrol ein ganz anderes Spektrum zeigen soll, nämlich zwei Streifen, einen bei 680 d. i. im Rot, der bald verschwindet, und einen im Blau bei 490.

Mit Pikrolonsäure gibt iso-Hämopyrrol in alkoholischer Lösung eine langsam in gelblichroten Prismen krystallisierende Verbindung, mit Trinitrobenzol entsteht eine dunkelrote Lösung.

Salze.

Pikrat. Die Krystallform des Pikrates ist nicht so charakteristisch wie der Schmelzpunkt, der bei langsamem Erhitzen scharf bei 119° liegt (korr. bei 121°). Wir haben zwar lange Zeit das Pikrat des iso-Hämopyrrols nur in Prismen, hingegen das Salz des Hämopyrrols stets in Blättchen und Prismen nebeneinander

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 73, 226 (1911).

erhalten, allein die reine iso-Base hat bei der Fällung ihrer ätherischen Lösung mit Pikrinsäure manchmal nur rhombenförmige Täfelchen, zu anderen Malen nur scharf ausgebildete vierseitige Prismen geliefert. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol lassen sich die beiden getrennt auftretenden Formen beobachten.

Das Pikrat ist in Äther und kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol leicht löslich, in Benzol wie in Alkohol, leichter in Essigester und Aceton löslich, in Wasser sehr schwer löslich. In Alkohol und Äther ist die Löslichkeit merklich geringer als die des Isomeren vom Schmelzp. 108°.

Die Analyse ist mit dem Präparat aus Chlorophyll ausgeführt worden (Kap. II, 5).

Chlorpikrat. Mit Chlorepikrinsäure¹⁾ gibt die ätherische Lösung eine hellgelbe krystallinische Fällung, die in Alkohol schwerer löslich ist als das Pikrat und daraus in kurzen Säulen vom Schmelzp. 126° krystallisiert.

0,2756 g gaben 0,0994 AgCl (nach Carius).

	Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3Cl$	Gef.
Cl	9,17	8,92

Styphnat. Zur Charakterisierung der Pyrrolbasen finden wir die styphninsäuren Salze — wir schlagen vor, sie Styphnate zu nennen — geeignet, die sich durch Krystallisationsvermögen, Schwerlöslichkeit und Haltbarkeit auszeichnen; sie sind schöner als die Pikronate und zudem ist das Reagens leichter zugänglich und reiner.

Die warme alkoholische Lösung der Styphninsäure gibt mit der ätherischen Lösung der halben Gewichtsmenge Base zuerst eine tiefbraune Färbung, dann unter Aufhellung eine fast quantitative Krystallisation gelber, schmaler, vierseitiger Blätter. Das Styphnat ist auch in heißem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich, nach dem Umkrystallisieren bildet es schön gelbe,

¹⁾ S. Tijmstra, Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 292 (1902).

lange, viereckige Prismen. Es schmilzt bei 136° und zersetzt sich unter Aufblähen bei 140° . Die Substanz verträgt stundenlanges Aufbewahren im Vakuumexsiccator vor der Analyse.

- I. 0,2596 g gaben 0,4342 CO_2 und 0,1011 H_2O .
 II. 0,2403 g „ 33,4 ccm Stickgas bei 20° und 711 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$	Gef.	
		I	II
C	45,63	45,62	—
H	4,38	4,35	—
N	15,21	—	14,78

Zweites Oxim des Methyläthylmaleinimids.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das iso-Hämopyrrol haben wir nach den Angaben von Piloty¹⁾ untersucht. In die Lösung des Pyrrols in 20-prozentiger Schwefelsäure trugen wir langsam und vorsichtig konz. Nitritlösung ein, bis eine reichliche Ausscheidung des Oxims entstanden war; das Filtrat von den ziegelfarbigem Krystallen gab an Äther nur ein wenig vom gleichen Oxim, aber kein freies Maleinimid ab.

Das Oxim krystallisiert aus Wasser, worin es sich beim Kochen ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löst, in hellgelben, zugespitzten Prismen (0,7 g aus 0,9 g Base), die bei 218 — 219° unkor. schmelzen (Schmelzp. kor. 221 — 222°).

Die Analyse ist mit einem übereinstimmenden Präparat aus dem Reduktionsprodukt der Chlorophyllderivate ausgeführt worden.

Die Hydrolyse durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure lieferte das reine Methyläthylmaleinimid vom Schmelzpunkt 68° .

iso-Hämopyrrolidin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$.

Durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platin lassen sich die Hämopyrrole nicht hydrieren; bei dem Phyllo-

¹⁾ Diese Annalen 366, 254 (1909) und Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4699 (1909).

pyrrol ist der Versuch auch bei 90° ohne Erfolg geblieben. G. Ciamician und P. Magnaghi¹⁾ haben Pyrrol bekanntlich zum Pyrrolidin reduziert, indem sie zuerst mit Zinkstaub und Essigsäure zum Pyrrolin gelangten und dieses mit Jodwasserstoff und Phosphor zur Tetrahydrobase weiter reduzierten.

Wir zogen es vor, die Hämopyrrole und das Phyllopyrrol direkt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° zu reduzieren, die Pyrrole wurden quantitativ hydriert, aber nur zum Teil bis zum Pyrrolidin. Wir erhielten stets Gemische von Pyrrolinen und Pyrrolidinen. Dann war es aber ein leichtes, mit der Platin-Wasserstoffmethode die Sättigung mit Wasserstoff zu Ende zu führen. Es wird sich allgemein empfehlen, die Hydrierung der Pyrrole nach unserem Verfahren zu vervollständigen.

5 g iso-Hämopyrrol erhitzen wir mit 30 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 und 4 g rotem Phosphor 6 1/2 Stunden auf 235—240°. Die mit Lauge in Freiheit gesetzte Base wurde durch Überführen in Mononatriumphosphat gereinigt; dabei zeigte es sich aber, daß von der Pyrrolbase keine Spur mehr vorhanden war. Eine Probe des Reduktionsproduktes entfärbte in saurer Lösung Permanganat, allerdings sehr langsam. Wir haben deshalb nach dem für die Reduktion ungesättigter Basen von Willstätter und Waser²⁾ erprobten Verfahren sofort die ätherische Lösung der Base mit Platin und Wasserstoff bearbeitet, wobei 400 ccm verbraucht wurden. Dann erwies sich die schwefelsaure Lösung der hydrierten Verbindung gegen Permanganat vollkommen beständig. Mit Pikrinsäure gibt die ätherische Lösung keine Fällung.

Das iso-Hämopyrrolidin destillierte über Bariumoxyd als farblose und stark lichtbrechende, leichtbewegliche Flüssigkeit von narkotischem Geruch. Der Siedepunkt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2079 (1885).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1176 (1910).

unter 730 mm Druck liegt bei 155—156°, also 43° niedriger als der des entsprechenden Pyrrols. $d_4^{20} = 0,845$, $d_4^{20} = 0,830$.

Die Base ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, viel schwerer in warmem.

I. 0,3032 g gaben 0,8370 CO₂ und 0,3634 H₂O.

II. 0,2831 g „ 29,1 ccm Stickgas bei 22° und 721 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₁₇ N	I	II
C	75,50	75,29	—
H	13,48	13,41	—
N	11,02	—	10,97

Chlorplatinat. Das iso-Hämopyrrolidin gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure einen krystallinischen Niederschlag. Das Salz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisiert daraus wasserfrei in vierseitigen Prismen vom Schmelzp. 191—192°.

0,2242 g gaben 0,0652 Pt.

	Ber. für (C ₈ H ₁₇ N) ₂ Cl ₆ Pt	Gef.
Pt	29,37	29,09

α -Naphthylharnstoff, (C₈H₁₆N)(C₁₀H₈N)CO. Die Base erhitzt sich beim Vermischen mit der molekularen Menge α -Naphthylcyanat und gibt sogleich einen zähen Sirup, der rasch krystallinisch erstarrt. Der Harnstoff ist in Äther leicht, in Alkohol heiß sehr leicht, kalt wenig löslich, aber schwierig daraus krystallisierend. Die Lösung in siedendem Alkohol wurde von Flocken abfiltriert und vorsichtig mit etwas Wasser versetzt; dann krystallisierten feine Prismen vom Schmelzp. 138° aus.

0,2186 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 19° und 730 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₂₄ ON ₂	Gef.
N	9,46	9,54

3. Hämopyrrol, C₈H₁₃N.

Fraktionierung.

Aus der II. Hauptportion von unserer ersten Fraktionierung der Pikrate haben wir durch weitere drei

systematische Anwendungen der fraktionierten Salz-
bildung mit Pikrinsäure ein vollkommen homogenes Prä-
parat isoliert.

Zweite Fraktionierung. Die aus 34,5 g Pikrat frei
gemachte Base ist mit einzelnen Zehnteln der zur
Sättigung erforderlichen Menge Pikrinsäure vermischt
worden.

Die ersten vier Zehntel gaben Fällungen (9,8 g), die
einen zu hohen Schmelzpunkt besaßen und sich als Ge-
mische der bei 108 und 119° schmelzenden Pikrate er-
wiesen. Darauf erhielten wir mit dem fünften Zehntel
und dann in einem Male mit der zweiten Hälfte der
Pikrinsäure Krystallisationen vom richtigen Schmelz-
punkt (20 g). Hieraus ist aufs neue das Hämopyrrol
frei gemacht worden.

Dritte Fraktionierung. Diesmal wurde die Pikrinsäure
in noch kleineren Anteilen eingetragen, nämlich in Por-
tionen von 20 ccm feuchter ätherischer Lösung = 1 g
Säure. Die zwei ersten Niederschläge schmolzen zu
hoch, auch der dritte war noch unsicher. Hingegen gab
das vierte Gramm Pikrinsäure 1,1 g reines Hämopyrrol-
pikrat. Darauf wurden 150 ccm Pikrinsäurelösung auf
einmal zugefügt und nach dem Abfiltrieren von 7 g Pikrat
vom Schmelzp. 108° noch eine ebenso reine Krystalli-
sation (3,8 g) durch Einengen im Vakuum gewonnen.
Durch besondere Fraktionierung ist aus den drei ersten
Fällungen noch 1,2 g gutes Pikrat dargestellt worden.

Vierte Fraktionierung. Aus den 13,1 g ist nochmals
das Pyrrol frei gemacht worden. Zur Sicherheit haben
wir endlich die mit dem ersten Zehntel der erforder-
lichen Pikrinsäure entstandene Fällung (0,4 g vom Schmelz-
punkt 107–108°) verworfen. Die folgenden Ausschei-
dungen, im ganzen 11,2 g Pikrat vom Schmelzp. 108°
bildeten unser Ausgangsmaterial für die Bereitung des
freien Hämopyrrols.

Die destillierte Base hat in der Tat wieder das
Pikrat vom Schmelzp. 108° geliefert und bei wieder-

holtem Umkrystallisieren war keine Fraktion von anderem Schmelzpunkt zu beobachten.

Beschreibung.

Das Hämopyrrol siedet unter 12 mm Druck konstant bei 86—87°, hauptsächlich bei 86,4° und destilliert als farblose Flüssigkeit. Die von Piloty beobachtete Fluorescenz ist auch dieser Komponente des Hämopyrrolgemisches nicht eigen. Der Siedepunkt unter 730 mm, nach Schleiermacher bestimmt, ist 198°. Die Base krystallisiert nicht. $d_4^{20} = 0,930$, $d_4^{25} = 0,918$.

I. 0,1754 g gaben 0,4994 CO₂ und 0,1692 H₂O.

II. 0,2618 g „ 27,7 cem Stickgas bei 24° und 725 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₁₃ N	Gef.	
		I	II
C	77,99	77,65	—
H	10,64	10,79	—
N	11,38	—	11,25

An der Luft bräunt sich das Hämopyrrol rasch und verharzt. Es gibt intensive Fichtenspanreaktion und Dimethylaminobenzaldehydreaktion wie das beschriebene Isomere; das Spektrum der kirschsaftroten Lösung zeigt ein starkes Band im Grün bei $\lambda = 0,52 - 0,56 \mu$.

Die Base ließ sich wie die isomere Verbindung hydrieren; das Hämopyrrolidin gibt ein leicht lösliches platinchlorwasserstoffsäures Salz, das zunächst ölig ausfällt.

Salze.

Pikrat. Das bei 109° (korr. bei 111°) schmelzende Pikrat krystallisiert bei der Abscheidung aus Äther und beim Umkrystallisieren aus Alkohol in zwei fast immer nebeneinander auftretenden Formen: in langen Prismen sowie in rhombenförmigen Blättchen, deren spitzer Winkel oft abgeschnitten und ausgefranst ist. Das Salz ist in der Wärme in Alkohol, Benzol und Essigester leicht löslich, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, ziemlich leicht in Essigester in der Kälte.

0,2149 g gaben 31,0 ccm Stickgas bei 19° und 725 mm Druck.

Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_5O_7N_3$

Gef.

N

15,91

15,73

Chlorpikrat. Es ist schwerer löslich als das Pikrat und krystallisiert aus alkoholischer Lösung in gelblichen derben Prismen, die bei 118° sintern und bei 123° unter Zersetzung schmelzen.

0,2106 g gaben 0,0770 AgCl (nach Carius).

Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_5O_7N_3Cl$

Gef.

Cl

9,17

9,04

Styphnat. Das noch schwerer lösliche und beständige styphninsäure Salz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, gelbe vierseitige Prismen, die ähnlich dem Chlorpikrat bei 120—121° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie etwas zuvor zu sintern begonnen.

0,1997 g gaben 27,8 ccm Stickgas bei 24° und 729 mm Druck.

Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_5O_8N_3$

Gef.

N

15,21

14,88

Erstes Oxim des Methyläthylmaleinimids.

In die Lösung des Hämopyrrols in 20 prozentiger Schwefelsäure (1 g in 40 ccm) ließen wir konzentriertes Nitrit eintropfen; anfangs bewirkte der Zusatz eine dunkle Färbung, dann fielen rötlich gelbe Krystalle aus (0,95 g), die ohne Reinigung bei 200°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser scharf bei 201° schmolzen. In kaltem Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich; in reinem Zustand bildet sie hellgelbe derbe Säulen mit rechteckiger Grundfläche.

0,2156 g gaben 35,8 ccm Stickgas bei 17° und 730 mm Druck.

Ber. für $C_7H_{10}O_2N_2$

Gef.

C

18,18

18,40

Von dem Imid der Methyläthylmaleinsäure fand sich in der sauren Mutterlauge dieses Monoxims eine recht kleine Menge; wir isolierten sie durch Ausäthern und erhielten das Imid mit seinem charakteristischen Geruche und einem nur etwas zu niedrigen Schmelzpunkt (65° anstatt 67°).

Isolierung.

Das Vorkommen des Phyllopyrrols unter den Reduktionsprodukten von Hämin beobachteten wir zuerst, als wir aus 10 g leichtlöslicher Pikratfraktion (von einem Vorversuch mit 50 g Hämin) die freie Base untersuchten. Nach der Destillation im Vakuum schmolz sie unscharf bei 9°, durch mehrmaliges Ausschütteln mit n-Schwefelsäure erzielten wir unter großem Verlust eine Trennung. Die Hauptmenge der Hämopyrrole ging rasch in Lösung, der ungelöste Anteil war krystallinisch und schmolz bei 57—58°, er gab ein Pikrat vom Schmelzp. 92°. Der neuen Base war nur sehr wenig von den Hämopyrrolen beigemischt. Auf die etwas schwächer basische Natur des krystallisierenden Pyrrols ließ sich eine exaktere Isolierung gründen.

Das Material für einen größeren Versuch bestand in 48 g leichtest löslicher Pikrate (Hauptfraktion III, siehe 1. Abschnitt). Wir machten daraus die Base frei und versuchten beigemischtes Hämopyrrol durch Zusatz von Pikrinsäure in kleinen Anteilen zur ätherischen Lösung (300 ccm) abzutrennen. Durch 66 ccm und 50 ccm Pikrinsäurelösung (5 g in 100 ccm enthaltend) und beim Einengen auf ein Drittel des Volumens wurde nur ein wenig Harz gefällt, beim Versetzen mit weiteren 50 ccm Pikrinsäure nur 0,5 g Krystalle vom Schmelzp. 92°, die wir verwarfen. Das Filtrat lieferte beim Sättigen mit 25 g feingepulverter Pikrinsäure eine Krystallisation von 30 g und bei mäßigem Konzentrieren noch 3 g Pikrat vom unscharfen Schmelzp. 92°. Aus dieser Fraktion von 33 g und getrennt davon aus ihrer Mutterlauge ist das Phyllopyrrol in Freiheit gesetzt worden.

Beschreibung.

Das Phyllopyrrol (9 g aus 33 g Pikrat) ging unter 12 mm Druck konstant zwischen 92—93° über und blieb

beim Einleiten von Wasserstoff durch die Capillare farblos; es krystallisierte schnell. Es war für die Analyse rein genug, aber nicht vollkommen rein. Der Schmelzpunkt, den wir übrigens nicht nach Abpressen, sondern mit dem gesamten Destillat bestimmt haben, lag bei 57° .

- I. 0,2530 g gaben 0,7295 CO_2 und 0,2450 H_2O .
 II. 0,2812 g „ 0,8106 CO_2 „ 0,2738 H_2O .
 III. 0,1779 g „ 17,0 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$ u. 716 mm Druck.
 IV. 0,1764 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 21° u. 727 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}$	Gef.			
		I	II	III	IV
C	78,75	78,64	78,62	—	—
H	10,98	10,83	10,89	—	—
N	10,27	—	—	10,32	10,68

Noch etwas reiner war die kleine Menge eines zweiten Präparates aus der ätherischen Mutterlauge unserer 33 g-Pikratkrystallisation. Durch Eintragen von viel Pikrinsäure gewannen wir ein Gemisch von Pikrat und Pikrinsäure; die daraus isolierte Base wurde gleichfalls im Vakuum destilliert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 63° , während wir bei dem reinsten Präparat aus Chlorophyll den Schmelzp. $66-67^{\circ}$ beobachtet haben.

Zum Umkrystallisieren haben wir 1,2 g der Hauptmenge im gleichen Gewicht Ather (sie ist spielend darin löslich, aber nicht damit mischbar) oder Petroläther (in diesem ist die Base nicht ganz so leicht löslich wie in ersterem) gelöst und auf die Hälfte eingengt, das Phyllopyrrol krystallisierte in Blättchen, die nach dem Abpressen schneeweiß waren, sich talkartig anfühlten und bei $60-62^{\circ}$ schmolzen.

Unter gewöhnlichem Druck (725 mm Barometerstand) siedet Phyllopyrrol bei 213° (nach Schleiermacher).

Die Base ist an der Luft höchst unbeständig; sie rötet sich und verwandelt sich in braunes Öl, dann in ein erhärtendes Harz.

Kalium reagiert nach gelindem Anwärmen mit dem Phyllopyrrol stürmisch unter Wasserstoffentwicklung und gibt eine Krystallmasse von Kaliumsalz, das von

Wasser nur langsam zersetzt wird. In 1 prozentiger Salzsäure löst sich die Base sehr träge, schneller in konzentrierteren Mineralsäuren; durch Alkalien wird sie daraus in krystallinischen Flocken gefällt.

Die bekannten Farbreaktionen der Pyrrole zeigt das Phyllopyrrol nicht. Es bewirkt nur langsam eine ganz schwache Rötung des mit Salzsäure getränkten Fichtenspanns; wahrscheinlich rührt die spurenweise Reaktion von einer Beimischung der trisubstituierten Pyrrole her.

Mit der sauren Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd gibt das Phyllopyrrol keine Färbung.

Mit Diazobenzolsulfosäure liefert es in saurer Lösung keine Abscheidung eines Azofarbstoffes, während die Hämopyrrole unter gleichen Bedingungen schöne Fällungen geben.

Überraschender als das Ausbleiben dieser Kondensationen zu Farbstoffen ist der Unterschied zwischen dem Phyllo- und den Hämopyrrolen im Verhalten gegen Quecksilberchlorid. Die wäßrige (Essigsäure und etwas Alkohol enthaltende) Lösung des tetrasubstituierten Pyrrols wird von Quecksilberchlorid nicht gefällt (unser Präparat aus Hämin gab eine geringe Trübung), während die trisubstituierten Pyrrole in Form des von Nencki und Zaleski beschriebenen unlöslichen Niederschlages von der Zusammensetzung $(C_8H_{12}N)_2Hg.(HgCl_2)_4$ abgeschieden werden. Bei der Ausfällung des „Hämopyrrols“ nach Nencki und Zaleski bleibt also das Phyllopyrrol in den Mutterlaugen. Auf diesen Unterschied läßt sich eine sehr einfache Trennungsmethode gründen, die wir zu untersuchen und genauer auszuarbeiten begonnen haben.

Die Oxydation mit Chromsäure, wobei zunächst ein schwer lösliches Chromat auftritt, und die Reaktion mit salpetriger Säure nehmen bei dem tetrasubstituierten Pyrrol einen anderen und weniger glatten Verlauf als bei der trisubstituierten Verbindung, wie auch nach

Piloty und Quitmann¹⁾ aus dem α_1, α_2 -Dimethylpyrrol durch salpetrige Säure nicht ein analoges Maleinimidoxim entsteht wie aus den Pyrrolen mit einer freien α -Stelle.

Die Salze des Phyllopyrrols sind weniger schön als die der Hämopyrrole. Das Pikrat verharzt leichter. Styphninsäure ist hier der Pikrinsäure nicht vorzuziehen.

Pikrat. Das bei der Isolierung erwähnte Pikrat haben wir auch aus der reinen Base bereitet. 0,8 g Phyllopyrrol in gesättigter Ätherlösung wurden mit der Suspension von 1,5 g Pikrinsäure in 15 ccm Äther vermischt; beim Schütteln löste sich die Säure und das Salz (1,4 g) krystallisierte allmählich in kurzen Säulen.

Das Pikrat ist in Äther sehr beträchtlich löslich, in heißem Alkohol sehr leicht, leichter als die Hämopyrrolpikrate, in kaltem Wasser unlöslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es bräunlichgelbe, kleine Prismen vom Schmelzp. 95°. Die Substanz bräunt sich leicht und verharzt oberflächlich, namentlich in feuchtem Zustand.

Für die Analyse war das Präparat zwischen Papier abgepreßt und eine Stunde unter wenig vermindertem Druck im Exsiccator aufgestellt worden.

0,2144 g gaben 31,2 ccm Stickgas bei 21° und 721 mm Druck.

Ber. für $C_9H_{18}N.C_6H_3O_7N_3$	Gef.
N	15,80
	15,64

Bei drei- bis sechsständigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 und rotem Phosphor (5 g Base, 12,5 g Säure, 1,25 g Phosphor) auf 240—250° nahm das Phyllopyrrol nicht genug Wasserstoff auf. Das destillierte Reduktionsprodukt (Siedep. 160—162° bei 725 mm, Geruch intensiv campherartig und zugleich narkotisch) reduzierte in schwefelsaurer Lösung allmählich Permanganat und seine Analyse stimmte für

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4701 (1909).

eine Mischung ungefähr gleicher Teile von Pyrrolin und Pyrrolidin.

- I. 0,1982 g gaben 0,5581 CO₂ und 0,2240 H₂O.
 II. 0,2296 g „ 0,6475 CO₂ „ 0,2598 H₂O.
 III. 0,1922 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 22° u. 724 mm Druck.

	Ber. für		Gef.		
	C ₉ H ₁₇ N	C ₉ H ₁₈ N	I	II	III
C	77,61	76,51	76,80	76,92	—
H	12,42	13,57	12,64	12,65	—
N	10,07	9,92	—	—	10,26

Aus dem Gemisch fällt mit ätherischer Pikrinsäure nur das (uns als sekundäres Produkt von der Reduktion der Chlorophyllderivate schon bekannte) Pyrrolin aus als schönes, in feinen Prismen vom Schmelzp. 138° kry-
 stallisierendes Pikrat, während das Pyrrolidinpikrat in Äther gelöst bleibt.

Um zur reinen Tetrahydrobase zu kommen, haben wir daher das mit Jodwasserstoff erhaltene Präparat mit Platinmohr vermischt und mit Wasserstoff bearbeitet; 2 g nahmen rasch gegen 200 ccm Wasserstoff auf, sodann erwies sich die Base als ganz beständig gegen Permanganat in saurer Lösung.

Das Phyllopyrrolidin ging bei der Destillation über Bariumoxyd zwischen 160 und 164° über als leicht bewegliche Flüssigkeit von $d_4^{20} = 0,843$, $d_4^{25} = 0,824$. Ihr Geruch ist piperidinähnlich, nicht mehr campherartig. In kaltem Wasser ist sie leichter löslich als in warmem. Mit wäßriger Pikrinsäure gibt sie eine ölige Fällung.

- I 0,1512 g gaben 0,4228 CO₂ und 0,1838 H₂O.
 II. 0,1857 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 24° u. 727 mm Druck.

	Ber für	Gef.	
	C ₉ H ₁₆ N	I	II
C	76,51	76,26	—
H	13,57	13,60	—
N	9,92	—	10,34

α-Naphthylharnstoff, (C₉H₁₆N)(C₁₀H₈N)CO. Mit Naphthylcyanat verbindet sich das Pyrrolidin unter Erwärmung

zu einem klebrigen Produkt, das aus Weingeist in feinen Nadeln krystallisiert und nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 145° schmilzt.

0,1876 g gaben 15,6 cem Stickgas bei 20° und 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{26}ON_2$	Gef.
N	9,03	9,07

5. Reduktion von Hämatorporphyrin mit Zinn und Salzsäure.

Diese Reduktion haben wir möglichst genau nach den Angaben von Piloty¹⁾ ausgeführt und aufgearbeitet, um zu prüfen, ob das Gemisch der Pyrrole nach der Behandlung mit Zinn mit dem nach Nencki bereiteten übereinstimmt. Angewandt wurden 50 g reines Hämatorporphyrin. Bei der elektrolytischen Abscheidung des Zinns arbeiteten wir mit einem Strom von 7—8 Volt Spannung; die Anode war ein starker Kohlenstab, die Kathode ein Weißblechzylinder. Der Verlust an Pyrrolbasen ist bei dem vorgeschriebenen Abdampfen der sauren Lösung im Vakuum beträchtlich.

Unrichtig ist die Meinung von E. Quitmann²⁾, diese Reduktionsmethode habe erst „die wirkliche Darstellung des Hämopyrrols“ zum Zweck seiner genaueren Untersuchung ermöglicht. Für die Gewinnung der Pyrrole ist das einfache Verfahren von Nencki und Zaleski viel ergiebiger. Nencki und Zaleski erhalten bei der Destillation des Hämopyrrols aus essigsaurer Lösung 32 Proz. der für 4 Mol. $C_8H_{13}N$ berechneten Menge = 24 Proz. vom Gewicht des Hämins, bei der Destillation aus alkalischer Flüssigkeit 20—25 Proz. der Theorie = 15—19 Proz. vom Hämin. Piloty erzielt an Hämopyrrol 10—12 Proz. vom Gewicht des Hämatorporphyrins. Unsere Ausbeute bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure an Pyrrolen, die aus alkalischer

¹⁾ Diese Annalen 366, 250 (1909) und 377, 328 (1910).

²⁾ Über die Spaltungsprodukte des Hämatorporphyrins. Inaug.-Diss. München 1910, Seite 8.

Lösung abdestilliert waren, betrug 23—24 Proz. vom Hämin.

Die Basen sind aus sodaalkalischer Flüssigkeit mit Wasserdampf abdestilliert, aus dem Destillat ausgesalzen und ausgeäthert worden. Auch bei der Zinnreduktion entstehen hydrierte Pyrrole. Wir beseitigten sie durch Ausziehen der ätherischen Lösung mit Mononatriumphosphat; unter den hydrierten Basen findet sich Phyllopyrrolin, denn die aus dem Phosphat frei gemachten Basen gaben mit ätherischer Pikrinsäure das Pyrrolinsalz vom Schmelzp. 138°.

Aus den Pyrrolen, deren ätherische Lösung 150 ccm betrug, haben wir die Pikrate durch Zusatz von 15 g Pikrinsäure in 300 ccm Äther in folgenden Fraktionen abgeschieden:

Erste Fraktion:

3,7 g rhombische Tafelchen vom Schmelzp. 105 bis 108°, schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vierkantige Prismen vom scharfen Schmelzpunkt 118—119° (2,7 g).

Zweite Fraktion:

3,0 g feine Prismen und rhombische Blättchen vom Schmelzp. 102°. Wir krystallisierten zweimal aus Alkohol um und erhielten 2,4 g lange Prismen vom Schmelzpunkt 108°.

Dritte Fraktion:

Aus der Mutterlauge der schwer löslichen Pikrate schieden sich nach starkem Einengen noch 4,4 g Pikrat in feinen Prismen vom Schmelzp. 93—94° ab. Dieses Salz änderte seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht. Es bildete dann kurze Prismen und es gab mit Natronlauge das sofort krystallinisch erstarrende Phyllopyrrol.

Das Reduktionsprodukt nach dem neueren Verfahren setzt sich also aus den gleichen Komponenten zusammen wie das Hämopyrrol nach Nencki und Zaleski.

II. Kapitel. Die Pyrrole aus Chlorophyll.

1. Reduktion eines Gemisches von Chlorophyllderivaten mit Zinn und Salzsäure.

Für einen Vorversuch haben wir 1250 g Spaltungsprodukte verwendet, die vor einigen Jahren bei der Hydrolyse von (etwa 1800 g) Phäophytin mit methylalkoholischer Kalilauge in der Hitze zur Gewinnung von Phytol als Nebenprodukt erhalten worden waren. Es war kein gutes Material, Extraktion und Verseifung waren noch zu wenig schonend vorgenommen worden. Ein großer Teil der Phytochlorine und Phytorhodine war in hochmolekulare Produkte verwandelt, in amorphe ätherlösliche „Flocken“. Für dieses Ausgangsprodukt war die wohlfeile Reduktion mit Zinn und Salzsäure vorzuziehen.

Die Reduktion haben wir mit Chargen von 50 g Substanz ausgeführt, die wir in 1 Liter Eisessig und 1½ Liter konz. Salzsäure lösten und unter Erhitzen auf dem Dampfbad mit 350 g Zinngranalien in kleinen Portionen versetzten. Die Farbe der Lösung schlug bald von tiefem Grün in Braun und Dunkelrotbraun um und hellte sich bei fünf- bis sechsständigem Erhitzen zu schwachem Braun auf; oft blieb etwas dunkles Harz ungelöst. Die Flüssigkeit ist dann mit 1,3 kg Magnesia alkalisch gemacht und daraus mit Wasserdampf unter Durchleiten von Wasserstoff die Base abdestilliert worden. Im Kühlrohr bemerkten wir oft schöne Krystallisationen von Phyllopyrrol.

Von 25 solchen Chargen haben wir die Ätherextrakte vereinigt und daraus mit konz. Mononatriumphosphat die hydrierten Pyrrolbasen gewegewaschen.

Das Ergebnis war eigentümlich einfach: wir erhielten reines iso-Hämopyrrol als Pikrat und aus der Mutterlauge Phyllopyrrol und zwar die reinsten Krystallisationen, die wir im Laufe dieser Untersuchung gewonnen haben. Dagegen ist alles Hämopyrrol bei dem

zu langsam aufgearbeiteten Versuch durch Verharzung verloren gegangen. Gerade das Fehlen dieser Komponente hat die Isolierung der beiden anderen erleichtert.

Die ätherische Lösung gab mit Pikrinsäure 31,5 g reines Pikrat der iso-Base vom Schmelzp. 117—119°; die Mutterlauge schied etwa 50 g Harz ab; aus der davon abgegossenen Ätherlösung ist die Base frei gemacht und wieder mit Dampf destilliert worden; dabei sind 82 g Harz zurückgeblieben und 4—5 g reines Phyllopyrrol vom Schmelzp. 66—67° übergegangen. Übrigens gab das Harz bei erneuter Behandlung mit Reduktionsmitteln noch eine weitere Menge von Pyrrolen.

2. Reduktion hochmolekularer Chlorophyllderivate.

Um festzustellen, ob die hochmolekularen Chlorophyllderivate, die bei zu energischer Ausführung der Hydrolyse oft entstehen und die bei dem oben beschriebenen Versuche mit verwendet worden sind, überhaupt durch Reduktion flüchtige Pyrrole liefern, haben wir 60 g ausschließlich schwach basischer Anteile von Phäophytinspaltungsprodukten mit Zinn und Salzsäure reduziert. In der Tat ließ sich mit Wasserdampf flüchtige Base abdestillieren, aber die Ausbeute war sehr gering. Der ätherische Auszug lieferte 3,5 g Pikratfällung vom Schmelzp. 106°, Prismen und Täfelchen, wahrscheinlich ein Gemisch der zwei Hämopyrrolpikrate. Aus der eingedampften Mutterlauge krystallisierte das bei 91—92° schmelzende Pikrat des Phyllopyrrols (0,7 g, noch ein weiterer Anteil konnte gemischt mit Pikrinsäure abgeschieden werden), woraus durch Lauge die krystallisierende Base mit dem Schmelzp. 55—59° in Freiheit gesetzt wurde.

Auch mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium lieferten die amorphen, schwach basischen Chlorophyllderivate nur wenig von flüchtigen Pyrrolen.

3. Reduktion von Phytochlorin und Phytorhodin mit Zinn oder mit Jodwasserstoffsäure.

Das Gemisch von Phytochlorin und Phytorhodin, wie es bei vorsichtiger Hydrolyse von guten Phäophytinpräparaten aus schnell bereiteten Blätterextrakten entsteht, ist der Reduktion in Eisessig-Salzsäure-Lösung mit Zinngranalien bei 100° unterworfen worden. Die ätherische Lösung der flüchtigen Basen gab nach der Reinigung mit Phosphorsäure bei zwei Versuchen mit je 50 g Substanz sofort eine Fällung mit Pikrinsäure (Versuch I 4,7 g, Versuch II 5,5 g) vom Schmelzp. etwa 110°, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf 116° stieg. Aus dem Filtrat konnten wir nach starkem Einengen mit pulverförmiger Pikrinsäure auch das Salz vom Schmelzp. 92 bis 93° der krystallisierenden Base (Versuch I 4,1 g, Versuch II 2,5 g) ausscheiden.

Nach derselben Methode lieferten einmal 10 g ganz reines Phytochlorin eine bei 117° und eine zweite bei 108° schmelzende Pikratfraktion (zusammen 2,95 g); Phyllopyrrol blieb in der Mutterlauge.

Ähnlich war die Ausbeute bei der reduzierenden Spaltung nach dem Verfahren von Nencki und Zaleski. Die Arbeitsweise war dieselbe wie beim Hämin. 50 g Chlorin-Rhodin-Gemisch sind in 1 Liter Eisessig und 1 kg Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 gelöst, eine Stunde auf 100° erhitzt und dann bis zur Aufhellung zu Braun mit Jodphosphonium versetzt worden. Die Ätherlösung der wasserdampfflüchtigen Basen lieferte

1. 7,7 g Pikrat vom Schmelzp. 116°,
2. 1,7 g " " " 113°,
3. 6,8 g " " " 94°.

Die zwei ersten Abscheidungen waren Gemische der beiden Hämopyrrolpikrate, die letzte Krystallisation bestand aus ziemlich reinem Phyllopyrrol. Diese aus zwei gleichartigen Pikratdarstellungen in Freiheit gesetzte Base destillierte unter 10 mm Druck bei 89° und schmolz nach dem Abpressen auf Ton bei 55—57°.

Einen ebensolchen Reduktionsversuch haben wir mit 25 g reinem Phytochlorin e ausgeführt.¹⁾ Die erste Abscheidung von Pikrat (3,8 g) erreichte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 118–119°, die zweite (1,5 g) den Schmelzp. 108°. Das Phyllopyrrol ist diesmal nicht isoliert worden.

Bei diesen Versuchen mit Phytochlorin erreichte die Ausbeute an den zwei Hämopyrrolen zusammen 10 Proz., und die Ausbeute an Phyllopyrrol 5 $\frac{1}{2}$ Proz. vom Gewicht des Phytochlorins. Von den Basen zusammen wurden bisher nur rund $\frac{3}{4}$ der Theorie für 1 Mol. Base aus 1 Mol. Phytochlorin isoliert.

Mit anderen Chlorophyllderivaten haben wir bei vorläufigen Bestimmungen folgende Ausbeuten an Hämopyrrolen erzielt, die wir nach Nencki und Zaleski einfach in Form der Quecksilberchloridverbindung bestimmt, nämlich im Goochtiegel gewogen haben.

1 g Äthylchlorophyllid (a mit b) lieferte 0,923 g Hg-Verbindung, das ist 0,15 g Hämopyrrole.

1 g Phylloporphyrin lieferte 2,04 g Hg-Verbindung, das ist 0,33 g Hämopyrrole.

2,5 g Phylloporphyrin lieferten 5,12 g Hg-Verbindung, das ist 0,82 g Hämopyrrole.

Also hat 1 Mol Phylloporphyrin fast 1,4 Mole der durch Quecksilberchlorid fällbaren Hämopyrrole geliefert.

4. Trennung von Häm- und iso-Hämopyrrol.

Für die Trennung der Pyrrole aus den Chlorophyllderivaten fehlte es an einer guten Methode, zu der wir erst bei unseren späteren Versuchen mit Häm in gekommen sind. iso-Hämopyrrol, dessen Pikrat sich zu allererst ausscheidet und Phyllopyrrol, das infolge der

¹⁾ Die Ausbeute war hier dadurch beeinträchtigt, daß die Reduktion zu kurz gewährt hat. Wir haben nämlich die Bedingungen bei einigen Versuchen variiert, bald milder, bald energischer reduziert, um zu erfahren, ob dadurch die Zusammensetzung des Basengemisches beeinflußt wird. Dies ist nicht der Fall.

Leichtlöslichkeit seines Pikrates in den letzten Mutterlaugen zurückbleibt, sind allerdings leicht rein zu isolieren gewesen. Aber nicht das Hämopyrrol, dessen mittellösliches Pikrat man namentlich bei der Krystallisation kleiner Mengen nie homogen erhält.

Um nachzuweisen, daß auch diese Komponente in dem Gemisch enthalten ist, haben wir von den aus verdünnter ätherischer Lösung auskrystallisierten und folglich von Phyllopyrrol freien Pikraten der Reduktionsversuche mit Phytochlorin 14 g der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Das Verfahren war sehr kompliziert und es hat kein Interesse mehr, da die fraktionierte Salzbildung mit Pikrinsäure mehr leistet; aber es hat zum Ziele geführt.

Bei der Krystallisation aus Alkohol ist das Salz zunächst in fünf Fraktionen zerlegt worden. Die zwei ersten schmolzen bei 116—117°, die dritte bei 112°, die vierte und fünfte bei 108°. Die dritte bis fünfte Fraktion sind eine Reihe von Malen umkrystallisiert worden unter Verwerfung der schon in der Wärme auskrystallisierenden ersten Anteile, von denen wir im Heißwassertrichter abfiltrierten. Wir erhielten endlich 4,3 g Pikrat vom richtigen Schmelzp. 108—109°, der sich bei weiteren Krystallisationen nicht änderte. Das Salz bildete lange Prismen und rhombische Täfelchen mit abgestumpften Ecken.

5. iso-Hämopyrrol aus Chlorophyll.

Für den Vergleich mit dem Reduktionsprodukt des Hämins wurde die Base einmal aus der im ersten Abschnitt dieses Kapitels angeführten Darstellung von 31,5 g homogenem Pikrat gewonnen und ein zweites Mal aus den Produkten mehrerer Reduktionsversuche mit Hilfe der beschriebenen fraktionierten Krystallisation der Pikrate isoliert.

Den Siedepunkt des iso-Hämopyrrols fanden wir um ein Geringes niedriger, nämlich bei 85—86° unter 11 mm, bei 197° unter 725 mm Druck (nach Schleiermacher),

den Schmelzpunkt bei $14-15^{\circ}$, $d_4^{20} = 0,916$. In den übrigen Eigenschaften bestand völlige Übereinstimmung mit dem Präparat aus Hämin.

- I. 0,2568 g gaben 0,7324 CO_2 und 0,2440 H_2O .
 II. 0,2266 g „ 0,6459 CO_2 „ 0,2134 H_2O .
 III. 0,2822 g „ 29,4 ccm Stickgas bei 18° u. 720 mm Druck.
 IV. 0,2136 g „ 22,4 ccm „ „ 19° „ 718 mm „ .

	Ber. für	Gef.			
	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$	I	II	III	IV
C	77,99	77,78	77,74	—	—
H	10,64	10,63	10,54	—	—
N	11,38	—	—	11,34	11,32

Pikrat. Vierseitige Prismen vom Schmelzp. 119° , der bei fraktionierter Krystallisation von den ersten bis zu den letzten Anteilen beobachtet worden ist.

- I. 0,1978 g gaben 0,3452 CO_2 und 0,0812 H_2O .
 II. 0,1482 g „ 22,0 ccm Stickgas bei 19° u. 727 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$	I	II
C	47,70	47,59	—
H	4,58	4,59	—
N	15,91	—	16,23

Oxim des Methyläthylmaleinimids. Salpetrige Säure oxydierte die Base zu dem höher schmelzenden Oxim, das aus Wasser in schwach gelben Prismen vom Schmelzpunkt 216° krystallisierte.

- I. 0,2484 g gaben 0,4970 CO_2 und 0,1462 H_2O .
 II. 0,1942 g „ 32,4 ccm Stickgas bei 18° u. 719 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$	I	II
C	54,51	54,57	—
H	6,54	6,58	—
N	18,18	—	18,13

6. Phyllopyrrol aus Chlorophyll.

Die Base krystallisierte in weißen, unscharf vierseitigen Tafeln mit glimmerartigem Glanze. Nach der Wasserdampfdestillation abfiltriert und abgepreßt, schmolzen sie bei $66-67^{\circ}$. Diesem Schmelzpunkt und dem Aussehen

nach war das Präparat aus den Spaltungsprodukten des Chlorophylls etwas reiner als das aus Hämin; es gab nur eine äußerst schwache Rötung des Fichtenspanes. Der Siedepunkt wurde unter 10 mm Druck bei 88—90° gefunden.

Für die Analysen haben verschiedene Darstellungen gedient.

- I. 0,2114 g gaben 0,6088 CO₂ und 0,2080 H₂O.
 II. 0,1240 g „ 0,3595 CO₂ „ 0,1192 H₂O.
 III. 0,0892 g „ 8,45 ccm Stickgas bei 18° und 723 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ N	Gef.		
		I	II	III
C	78,75	78,54	78,71	—
H	10,98	11,01	10,76	—
N	10,24	—	—	10,35

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Veratrol (Konstante 68,3).

- I. 0,1344 g gaben in 18,57 g Veratrol 0,38° Gefrierpunkts-
erniedrigung.
 II. 0,1836 g gaben in 18,57 g Veratrol 0,51° Gefrierpunkts-
erniedrigung.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Molgew.	137,1	130,2	132,5

(Geschlossen den 19. November 1911.)

Fig. I. Chlorophyll a.

Fig. II. Chlorophyll b.

Fig. III. Methylchlorophyllid a.

Fig. IV. Methylchlorophyllid b.

Fig. V. Phaeophytin a.

Fig. VI. Phaeophytin b.

Fig. VII. Methylphaeophorbid a.

Fig. VIII. Methylphaeophorbid b.

Fig. IX. Phytochlorin e.

Fig. X. Phytorhodin g.