

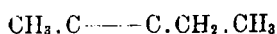
# 75. O. Piloty: Synthese von Pyrrolderivaten: Pyrrole aus Succinylobernsteinsäureester, Pyrrole aus Azinen.

[Vorläufige Mitteilung.]

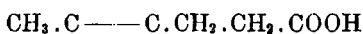
[Aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar 1910.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>1)</sup> haben ich und E. Quitmann bewiesen, daß das Hämopyrrol und die Hämopyrrolcarbonsäure trisubstituierte Pyrrole sind, und daß nur die Stellung einer  $\alpha$ -Methylgruppe in beiden Körpern noch nicht entschieden ist. Ich gebe die loc. cit. erörterten Formelbilder der beiden Pyrrole hier wieder, und zwar von jedem der beiden möglichen Paare je eine:



Hämopyrrol,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$



Hämopyrrolcarbonsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$

Diese beiden Stoffe sind sehr wahrscheinlich<sup>2)</sup> die organischen Bausteine des ganzen Häminmoleküls (sicher die einzigen der einen Hälfte desselben) in der Art, daß sehr wahrscheinlich von jedem dieser Bausteine je zwei, im ganzen also vier Pyrrolkerne, im Hämin- oder Häminmolekül vereinigt sind.

Da die wahrscheinlichen<sup>3)</sup> Formeln für das Hämin  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{FeCl}$  oder  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{FeCl}$  sind, in den vier Bausteinmolekülen aber insgesamt vier mal dreizehn, also 52 Wasserstoffatome vorhanden sind, so ergibt sich, daß bei ihrer Vereinigung 20 oder mindestens 18 Wasserstoffatome verschwinden müssen.

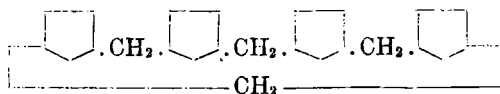
Bei Versuchen, sich über die Art dieser Vereinigung, also über den ungefähren Bau des Häminmoleküls, ein Bild zu machen, ist die Schwierigkeit, die große Differenz im Wasserstoffgehalt des Hämins und seiner Bruchstücke plausibel zu erklären, die sich zunächst aufdrängende<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4693 [1909].      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **366**, 237.

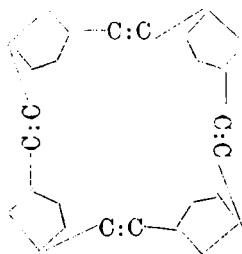
<sup>3)</sup> In seiner Hauptabhandlung über die empirische Formel des Hämins hat W. Küster (Zeitschr. für physiol. Chem. **40**, 391) die Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{FeCl}$  für das Hämin aufgestellt, später aber durch Gebrauch der Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{FeCl}$  (diese Berichte **40**, 2021 [1907]) diesen Irrtum rektifiziert, was mir bei Abfassung der Fußnote 2, Ann. d. Chem. **366**, 239, entgangen ist. Dies sei hierdurch richtiggestellt.

<sup>4)</sup> Was die Würdigung der Versuche früherer Autoren, diese Schwierigkeit zu beseitigen, und was die historische Behandlung der Arbeiten über den Blutfarbstoff überhaupt anbelangt, so halte ich es nicht für zweckmäßig, diese in kurzen, vorläufigen Mitteilungen zu verzetteln. Ich habe darüber in meiner

Eine einfache Polymerisation der Moleküle kommt überhaupt nicht in Betracht, und eine kettenartige Verknüpfung der Komplexe, wie durch folgendes Schema verdeutlicht wird:



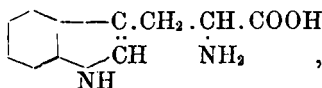
bringt mit Einrechnung der durch ein Eisenatom verdrängten zwei Wasserstoffatome nur 10 statt 18 Wasserstoffatome zum Verschwinden. 18 Wasserstoffatome werden eliminiert, wenn man annimmt, daß die vier Pyrrolkerne unter sich durch die Gruppe  $\text{—C:C—}$  verbunden sind, daß also das Hämin den folgenden Kernkomplex enthält:



eine Annahme, die manches für sich hat und der experimentellen Prüfung nicht unwert erscheint.

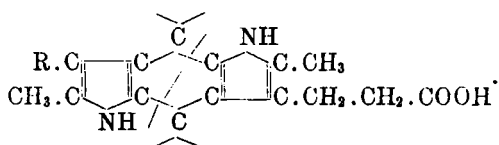
Eine weitere Annahme gestattet ebenfalls, das Verschwinden von 18 Wasserstoffatomen zu erklären, nämlich, daß die passenden Seitenketten zweier Moleküle unter Bildung eines Zwischenringes in einander eingreifen, oder daß eine Kombination dieser und der vorhin gemachten Annahme statthat.

Bei der Ueberlegung, auf welche Weise sich die Bildung eines solchen Zwischenringes vollziehen könne, erscheint es zweckmäßig, die Natur derjenigen Stoffe zu berücksichtigen, welche wahrscheinlich als Bausteine für den Blutfarbstoff im tierischen Organismus dienen können. Unter diesen fällt das Tryptophan,



ersten vorläufigen Mitteilung über den Blutfarbstoff (Ann. d. Chem. **366**, 237) Folgendes in der ersten Fußnote geschrieben: »Es wird sich später als erwünscht herausstellen, eine erschöpfende Schilderung des verwickelten Hergangs der Arbeiten zu bringen, wozu wohl eine spätere Mitteilung Gelegenheit bieten wird.« Ich stehe auch heute noch auf diesem Standpunkt.

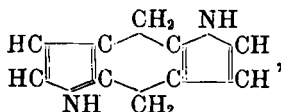
wegen der Ähnlichkeit seines Baues mit demjenigen der Hämopyrrol-carbonsäure und besonders deshalb ins Auge, weil dieses Abbauprodukt des Eiweißes in einer großen Anzahl von Organen gefunden wird. Abderhalden hat in seinem Lehrbuch der physiologischen Chemie, 2. Auflage, ausführlich auf die Möglichkeit hingewiesen, daß das Tryptophan zu dem Blutfarbstoff in einem genetischen Zusammenhang stehe. Vergleicht man diesen Hinweis mit der vorhin entwickelten Betrachtung über die Verkupplung der Pyrrolringe im Blutfarbstoff, so wird man die Annahme nicht allzu unwahrscheinlich finden, daß die Seitenketten unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes in einandergreifen. Dies könnte auf mehrere Arten geschehen, von denen ich nur eine hier durch eine Formel versinnbildlichen möchte:



Der durchquerende Strich deutet die Trennungsstelle an, bei welcher etwa ein solches Gebilde durch Reduktion, Oxydation oder Kalischmelze gespalten werden könnte. Eine solche Annahme würde der Abderhaldenschen Ansicht auf halbem Wege entgegenkommen; sie widerspricht keiner der bisherigen Beobachtungen und trägt der sehr wichtigen Tatsache Rechnung, daß mit dem Verschmelzen der Pyrrolringe die auffallendste Eigenschaft derselben, die große Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff, völlig verschwindet.

Diese letztere muß in den Bruchstücken des Hämins auf die unbesetzten Substitutionsstellen der Pyrrolkerne zurückgeführt werden; denn die meisten tetra- und besonders die pentasubstituierten Pyrrole zeigen eine recht bedeutende Beständigkeit.

Um nun eine solche Annahme experimentell auf ihre Richtigkeit zu prüfen, sind einige synthetische Vorarbeiten nötig; denn ein Gebilde von oben skizzierter Art ist das Derivat einer Grundsubstanz von folgender Form,



welche weder selbst, noch in Form von Derivaten bisher bekannt ist.

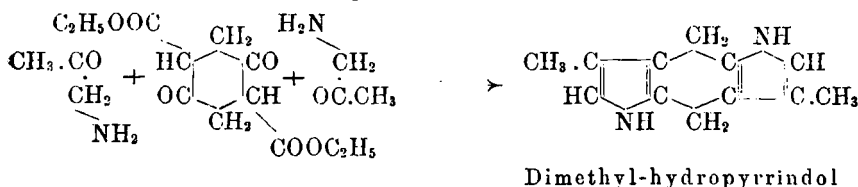
Ich nenne diesen Körper Hydropyrrindol, um anzudeuten, daß er durch Verschmelzung eines Pyrrol- und eines Indolringes entstanden gedacht werden kann. Solcher Hydropyrrindole sind fünf denkbar, je nach dem sich die Stickstoffatome in *para*-, *meta*- oder *ortho*-Stel-

lung des sechsgliedrigen Ringes befinden und indem die *para*- und *meta*-Verbindung in je zwei isomeren Formen existieren kann. Vielleicht wird sich im weiteren Verlauf dieser Arbeiten die Notwendigkeit ergeben, mehrere solcher Körper darzustellen, und dann wird es Zeit sein, die Nomenklatur näher zu erörtern. Vorläufig nenne ich die oben formulierte Verbindung schlechtweg Hydropyrindol.

Es liegt sehr nahe, die Spaltungsstücke des Hämatins selbst zu synthetischen Versuchen zu benutzen, welche den Zweck haben, Derivate des Hydropyrindols zu gewinnen. Sie sind aber so kostbar und schwer zugänglich, daß es mir angezeigt schien, mich nach leichter zugänglichen synthetischen Produkten umzusehen. Vor allem bietet sich da der Weg, welchen die schönen Arbeiten L. Knorrs<sup>1)</sup> über Pyrrolsynthesen gezeigt haben. Knorr hat durch Einwirkung von Ammoniak auf  $\gamma$ -Diketone und andererseits durch Einwirkung von Amidoketonen oder -ketonsäureestern auf  $\beta$ -Diketone und  $\beta$ -Ketonsäureester eine große Anzahl von Pyrrolderivaten synthetisch gewonnen, welche dank dieser ausgezeichneten Methoden zu den am leichtesten zugänglichen Verbindungen dieser Körperklasse gehören.

Da die zweite dieser Methoden sehr mannigfache Variationen zuläßt, so schien es mir möglich, sie zur Synthese des Hämapyrrols und anderer Bausteine des Hämatinmoleküls verwerten zu können, und ich habe im Einverständnis mit Hrn. L. Knorr dahinzielende Versuche unternommen, über die ich bald Mitteilung machen werde. Es hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, daß auch die Homologen des Acetessigesters mit Amidoketonen zu Pyrrolderivaten vereinigt werden können, wenn die Kondensation in alkalischer Lösung, statt, wie dies Knorr getan hat, in Eisessig vorgenommen wird.

Diese Veränderung der Methode gestattet es, die Synthese von Pyrrolen im Sinne der Knorrschen Synthesen aus der Acetessigesterreihe auch auf den Succinylobernsteinsäureester zu übertragen. Zwei Moleküle Amido-aceton reagieren mit einem Molekül Succinylobernsteinsäureester unter Abspaltung von Wasser und der beiden Carboxäthylgruppen. Die wahrscheinlichste Erklärung für den Verlauf der Reaktion bietet folgendes Schema:

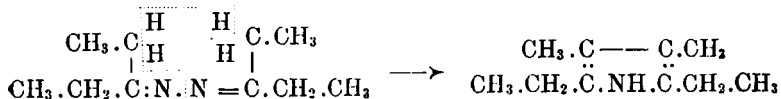


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **236**, 292 (mit umfangreicher Literatur) und diese Berichte **35**, 2998 [1902].

und die Annahme, daß das gesuchte Dimethylhydropyrrindol entstanden ist. Dies neigt stark zur Polymerisation und liefert, mit Oxydationsmitteln behandelt, leicht rote, grüne und violette Farbstoffe. Ob diese letzteren sich in eine Beziehung zu dem Blutfarbstoff bringen lassen, muß erst die weitere Untersuchung ergeben. Vorläufig sind die Ausbeuten noch so schlecht, daß diese nicht unerheblich erschwert wird.

Den Anstoß dazu, mit Erfolg noch einen anderen als den vorhin genannten Weg zu versuchen, um für den Blutfarbstoff brauchbare Pyrrolderivate auf synthetischem Wege zu gewinnen, verdanke ich der erneuten Lektüre der grundlegenden und berühmten Abhandlung E. Fischers<sup>1)</sup> über die Synthese von Indolen aus Ketonen und Phenylhydrazin.

Besonders geeignet für diesen Weg scheinen die Azine der aliphatischen Ketone, deren Kenntnis wir den ausgezeichneten Arbeiten Th. Curtius<sup>2)</sup> und seiner Schüler verdanken. Ich fand, daß die Azine mit Chlorzink bei hohen Temperaturen unter Bildung von Pyrrolderivaten reagieren. Da der Leichtigkeit der Bildung solcher Körper die Neigung der Azine, sich in Pyrazoline umzulagern, entgegensteht, welche ebenfalls Curtius<sup>3)</sup> zuerst entdeckte und der erst jüngst Auwers und Voß<sup>4)</sup> eine umfangreiche und interessante Studie gewidmet haben, so wählte ich für die Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen für die Bildung von Pyrrolen einen solchen Fall, bei welchem Umlagerung in Pyrazolin nach der Curtiusschen Regel nicht zu erwarten war. Ich ließ Chlorzink auf das *Bis*-Diäthylazimethylen einwirken:



Es scheint, daß diese Reaktion auf eine größere Anzahl von Azinen anwendbar ist; jedoch teile ich vorläufig nur den mit dem Derivat des Diäthylketons ausgeführten Versuch mit, weil er bisher am vollständigsten durchgeführt ist.

#### Dimethyl-hydropyrrindol.

6 g reines Amidoacetonchlorhydrat wurden mit 25 ccm 20-prozentiger Natronlauge übergossen und durch Zusatz von 10 ccm Wasser

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **236**, 116.

<sup>2)</sup> Curtius und Thun, Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 161.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **58**, 310 und diese Berichte **27**, 770 [1894].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **42**, 4411 [1909].

in Lösung gebracht; dann wurden 5 g Succinylobernsteinsäureester mit 75 ccm Natronlauge angerieben, so daß eine sehr feine Verteilung der sich bildenden orangegefärbten Natriumverbindung des Esters erzielt wurde. Diese Aufschlammung und die Lösung des Amidoketons wurden in ein Kölbchen zusammengegeben und unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff am Rückflußkühler 15 Minuten gekocht. Dabei verschwindet die orangegefärbte Natriumverbindung allmählich bis auf geringe Mengen gröberer Partikel, und es fällt eine halbfeste, grau bis hellbraun gefärbte Masse aus. Nachdem die Lösung unter Wasserstoff vollständig erkaltet war, wurde der Niederschlag auf einem Neubauer-Tiegel von der stark alkalischen Flüssigkeit abfiltriert, nach zweimaligem Auswaschen mit eiskaltem Wasser auf Ton gestrichen und 24 Stunden im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Filtrat scheidet beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum farblose, rhombische Kryställchen ab, welche sich bald hellbraun färben und starke Fichten-spanreaktion geben. Eine sehr kleine Menge dieser Krystalle kann aus Äther umkrystallisiert werden und erscheint dann in beiderseits scharf zugespitzten, flachen und breiten, prismatischen Nadeln. Bei einem Versuch, das Umkrystallisieren mit 0.35 g zu wiederholen, polymerisierte sich die ganze Quantität unter Abscheidung eines orangegefärbten, amorphen, körnigen Pulvers. Diese Substanz wurde noch nicht näher untersucht.

Das Dimethylhydropyrindol ist, zumal in Lösungsmitteln, so sehr zur Verharzung an der Luft geneigt, daß es nur durch Sublimation im Vakuum annähernd rein erhalten werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde die trockne Substanz mit etwa der 10-fachen Menge Kupferpulver innig gemengt, in ein Fraktionskölbchen nach Anschütz, neuer Form, gebracht und aus einem Metallbad im Vakuum sublimiert unter Nachführung eines mäßigen Wasserstoffstromes über das Pulver. Bei etwa 150° geht in geringer Menge ein Öl über, welches in dem Ansatzstück vereinigt wurde und dort erstarrte. Hat das Außenbad etwa 250°, so sublimiert die Hauptmenge in Form von perlmutterglänzenden, völlig farblosen Blättchen; bei 295° ist der Prozeß zu Ende.

Die Substanz beginnt bei 260° zu sintern und schmilzt bei 271°, indem sie gleichzeitig sublimiert. Sie löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser und Chloroform, schwer in Eisessig, Benzol, Äther, Naphthalin. Aus Chloroform kann sie in sehr geringer Menge umkrystallisiert werden und erscheint dann in regelmäßig ausgebildeten, rhombischen Blättchen. In allen genannten Lösungsmitteln, am langsamsten in Chloroform, findet unter Dunkel-färbung Verharzung statt.

0.1316 g Sbst.: 0.3719 g CO<sub>2</sub>, 0.0859 g H<sub>2</sub>O. — 0.1085 g Sbst.: 15.4 ccm N (13°, 706 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 7.52, N 15.05.

Gef. » 77.07, » 7.30, » 15.56.

Wegen der Schwerlöslichkeit in zur Molekulargewichtsbestimmung geeigneten Lösungsmitteln und wegen der Neigung, in Lösungsmitteln zu verharzen, war eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich.

Die salzsaure Lösung der Substanz färbt einen Fichtenspan intensiv violettrot. Die Lösung in Natronlauge gibt beim Kochen mit Chloroform eine intensiv carminrot gefärbte, amorphe Fällung, welche sich in Chloroform auflöst und mit Eisessig erwärmt blattgrün wird. Aus dieser Eisessiglösung fällt allmählich ein dunkelviolettes, körniges Pulver aus. Die ätherische Lösung wird durch eine gleichfalls ätherische Pikrinsäurelösung beinahe schwarz gefärbt, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Mit Eisenchlorid oder Bleisuperoxyd wird die Substanz in Lösung kirsch- bis violettrot. Im trocknen, reinen Zustand ist sie anscheinend ziemlich beständig, auch dem Sauerstoff der Luft gegenüber.

Die Konstitution der Substanz als Dimethylhydropyrrindol wurde bisher nur aus der Bildungsweise geschlossen, die ähnlich derjenigen des  $\alpha, \beta'$ -Dimethylpyrroldicarbonsäureesters aus Acetessigester und Amidoacetessigester nach der Knorr'schen Methode ist. Sie durch Beweise zu stützen, oder zu versuchen, ob durch Reduktion ein Dimethylpyrrol entsteht, war nicht möglich, weil der Körper bisher nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden konnte.

Eine gewisse Reserve in Bezug auf das Dimethylhydropyrrindol legt mir auch die bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtung auf, daß durch Alkali aus Amidoketonen an und für sich schon pyrrol-ähnliche Körper gebildet werden.

#### Einwirkung von festem Alkali auf Amido-3-butanon-2.

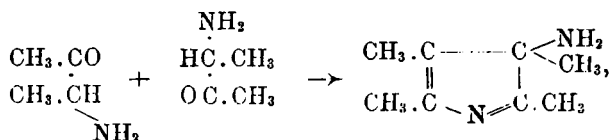
Es ist durch die Arbeiten von Stöhr<sup>1)</sup>, Gutknecht<sup>2)</sup>, Treadwell<sup>3)</sup>, und L. Wolff<sup>4)</sup> seit langem bekannt, daß eine durch Zinn und Salzsäure reduzierte Lösung von Isonitrosoaceton und seiner Homologen beim Kochen mit wäßrigem Alkali Pyrazine liefert. Gabriel und Pinkus<sup>5)</sup> und Künne<sup>6)</sup> klärten die Methode auf und isolierten die Amidoketone. Es scheint, daß bei Anwendung von festem Kali und bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln dieser Pyrazinbildung

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 464. <sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 2290 [1879].

<sup>3)</sup> Ebenda 14, 1469 [1881]. <sup>4)</sup> Ebenda 20, 428 [1887].

<sup>5)</sup> Ebenda 26, 2206 [1893]. <sup>6)</sup> Ebenda 28, 2040 [1895].

die Bildung von Pyrrolderivaten voraus oder parallel geht, wahrscheinlich im Sinne folgender Formeln:



eine Frage, die noch genauer studiert werden soll.

5 g Amidobutanonchlorhydrat wurden in einem Kölbchen mit 10 g gepulvertem Ätzkali gemengt, wobei fast momentan unter starker Erwärmung eine heftige Reaktion eintritt unter Abscheidung eines hellgelben Öles. Dann wurde auf dem Kölbchen ein bananenförmig gebogenes, weites Glasrohr aufgesetzt, das Kölbchen in nahezu horizontale Lage gebracht und das Öl über freier Flamme aus der Reaktionsmasse in den Aufsatz destilliert. Es wurden 4.1 g dieses Öles erhalten, das in der Vorlage bald zum größten Teile krystallinisch erstarrte. Das Produkt wurde mit 3 ccm Wasser herausgespült, wobei eine stark alkalisch reagierende, wäßrige Lösung entstand und farblose Nadeln zurückblieben. Dieselben wogen 1.4 g und schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Wasser lufttrocken bei 86°, nachdem sie bei ca. 75° etwas sinterten unter Wasserverlust. Sie sind das wasserhaltige Tetramethyl-pyrazin. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der wasserhaltigen Verbindung beim Trocknen im Vakuumexsiccator. Die langen, dünnen Nadeln verwandeln sich hierbei in kurze, dicke, glasglänzende, rhombische Prismen, die bei 86—87° schmelzen. Das Pikrat schmilzt bei 194—195° (Brandes und Stöhr 191—192°).

Analysiert wurde die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

0.2103 g Sbst.: 0.5492 g CO<sub>2</sub>, 0.1703 g H<sub>2</sub>O. — 0.1209 g Sbst.: 23.2 ccm N (15°, 693 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.58, H 8.82, N 20.58.

Gef. » 71.22, » 9.05, » 20.36.

Die vom ausgeschiedenen Pyrazinderivat abfiltrierte, alkalische, wäßrige Lösung wurde dreimal ausgeäthert, wobei der Äther den charakteristischen Geruch des Destillats und ein hellgelb gefärbtes Öl aufnimmt. Dasselbe zeigt starke Pyrrolreaktion gegen einen salzsäurefeuchten Fichtenspan; es konnte aber bisher nicht krystallisiert erhalten werden und bei einem Versuch, dasselbe zu destillieren, unterlag es einer eigentümlichen Zersetzung, indem die charakteristischen Krystalle des Tetramethylpyrazins sublimierten. Die konzentrierte ätherische Lösung des Öles gibt mit gleichfalls ätherischer Pikrinsäurelösung anfangs eine gelbe, milchige Trübung, bis sich plötz-



lich unter dunkler Rotfärbung ein öliges, nicht zum Krystallisieren zu bringendes Produkt abscheidet. Mit Jodmethyl kurze Zeit im Wasserbad erwärmt, färbt sich das Öl dunkel rotviolett und wird teilweise fest. Mit Essigsäureanhydrid färbt sich die Substanz in der Kälte schön violettrot, beim Kochen wird die Lösung braun. Ein krystallisiertes Acetylderivat wurde bisher nicht erhalten.

*$\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -diäthyl-pyrrol aus  
Bis-Diäthylazimethylen.*

20 g des Azins wurden mit der zehnfachen Menge gepulvertem Chlorzink in einem Kolben gemischt, wobei starke Erwärmung eintrat, der anfangs entstehende dicke Brei fest wurde und der Geruch des Ketazins fast völlig verschwand. Dann wurde die Masse zwei Stunden unter Überleiten von Wasserstoff über dieselbe im Metallbad auf 220—230° erhitzt, bis die Entwicklung von Gasblasen völlig aufgehört hatte. Nach dem Erkalten der braun gewordenen Reaktionsmasse unter Wasserstoff wurde dieselbe mit soviel Wasser versetzt, bis sich alles Zinksalz klar gelöst hatte. Dabei schied sich ein dunkelbraunes Öl ab. Dasselbe wurde im Dampfstrom destilliert und ging mit hellgelber Farbe sehr langsam in die Vorlage über, in welcher es abermals durch Überleiten von Wasserstoff vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs geschützt wurde. Das wäßrige Destillat wurde nach Sättigung mit Ammoniumsulfat viermal ausgeäthert; der Ätherextrakt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum unter Nachführung vom Wasserstoff destilliert. Der evakuierte Destillationsapparat wurde nach der Destillation nicht mit Luft, sondern mit Wasserstoff gefällt. Es destillierte eine geringe Menge Vorlauf, der wahrscheinlich aus Ketazin besteht. Unter 55 mm Druck ging die Hauptmenge bei 124—140° über. Im Rückstand blieb ein dickes Öl, das unter dem gleichen Druck bei 195—200° destillierte, bis jetzt aber nicht näher untersucht wurde. Die mittlere Fraktion wurde noch einmal im Vakuum destilliert und ging unter 55 mm Druck und bei einer Temperatur des Außenbades von 146° bei 133—135° fast vollständig als schwach gelb gefärbtes Öl über. Ausbeute 5 g, d. i. 28% der Theorie. Das Öl färbt sich im unreinen Zustand rasch, im reinen sehr langsam erst braun, dann grün; es färbt die Haut anfangs rot, dann braunschwarz, hat einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, färbt sich mit Mineralsäuren, in denen es ziemlich schwer löslich ist, allmählich braun und gibt sehr stark die Fichtenspanreaktion. Seine ätherische Lösung färbt sich auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäurelösung dunkelbraun, ohne ein Pikrat zu liefern.

I. 0.1800 g Sbst.: 0.5220 g CO<sub>2</sub>, 0.1838 g H<sub>2</sub>O. — 0.2464 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 723 mm). — II. 0.1912 g Sbst.: 0.5542 g CO<sub>2</sub>, 0.1960 g H<sub>2</sub>O — 0.2214 g Sbst.: 18.1 ccm N (15°, 707 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 79.47, H 11.25, N 9.27.

Gef. » I. 79.17, II. 79.05, » I. 11.34, II. 11.47, » I. 8.58, II. 8.89.

Eine Kaliumverbindung liefert das Öl, wenn man es in wasserfreiem Toluol auflöst und die Lösung mit kleinen Stückchen metallischen Kaliums am Rückflußkühler unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit kocht. Sehr langsam löst sich das Metall unter Wasserstoffentwicklung, und die gebildete Kaliumverbindung fällt von den geschmolzenen Metallkügelchen in Form von amorphen hellbraunen Häuten ab. Nach stundenlangem Kochen wurden diese abfiltriert, das noch ungelöste Metall rasch entfernt, mit Äther ausgewaschen und die trockne Verbindung mit wenig Wasser versetzt. Es trat sofort Zersetzung unter Abscheidung des Dimethyläthylpyrrols ein.

*N*-Acetylverbindung. 3 g des Pyrrols und 4 g wasserfreies Natriumacetat wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden am Rückflußkühler im Metallbad gekocht, dann die dunkelbraune Lösung von dem ungelösten Natriumacetat abgegossen und das Anhydrid möglichst vollständig wogdestilliert. Der halbfeste braune Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei die Acetylverbindung als schwachgelbes Öl langsam in die Vorlage überging. Das mit Ammoniumsulfat gesättigte Destillat wurde dreimal ausgeäthert, der Extrakt mit soviel verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, bis die alkalische Reaktion des letzteren eben stehen blieb, dann mit Natriumsulfat getrocknet und der Ätherrückstand im Vakuum im Wasserstoffstrom destilliert. Nach zweimaligem Destillieren ging unter 88 mm Druck (Außenbad 200°) bei 180–184° die hellgelb gefärbte Acetylverbindung über. Ausbeute 1.6 g.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther, wird von Natronlauge nur sehr langsam angegriffen, zeigt die Fichten-spanreaktion sehr schwach, ist ziemlich luftbeständig und besitzt einen eigenartigen, etwas an Sandelholzöl erinnernden Geruch.

0.1234 g Sbst.: 0.3381 g CO<sub>2</sub>, 0.1119 g H<sub>2</sub>O. — 0.1732 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 709 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 74.61, H 9.84, N 7.25.

Gef. » 74.72, » 10.14, » 7.15.

Das Reaktionsprodukt zwischen *Bis*-Diäthylazimethylen und Chlorzink ist also zweifellos das erwartete Pyrrolderivat.

Bei dieser Untersuchung erfreute ich mich der sehr wertvollen Mitarbeit meines Privatassistenten Hrn. Dr. Bockmühl, wofür ich demselben auch hier meinen besten Dank ausspreche.