

$C_9H_{11}NJ$ . Ber. C 41.05, H 5.36, J 48.26.

Gef. » 41.33, » 5.42, » 48.45.

Die Untersuchung wird mit *d*- und *l*-Jodessigsäure-bornylester fortgesetzt.

Straßburg, im April 1912.

**165. Hans Fischer und E. Bartholomäus:  
Gewinnung von Phonopyrrol-carbonsäure aus Hämin.**

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 22. April 1912.)

Piloty<sup>1)</sup> hat bekanntlich die Phonopyrrol-carbonsäure neben Hämapyrrol aus Hämatoporphyrin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Es war nun von Interesse festzustellen, ob die Reduktion des Hämins in gleichem Sinne verläuft. Bei der Reduktion des Hämins bedienten wir uns des Nenckischen Verfahrens das sich ja schon bei der Gewinnung der flüchtigen Basen des Blutfarbstoffes dem Reduktionsverfahren von Piloty überlegen gezeigt hatte<sup>2)</sup>. Es gelang uns leicht, die Phonopyrrol-carbonsäure in Form ihres schön krystallisierenden Pikrats zu isolieren. Letzteres führten wir durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in die freie Phonopyrrol-carbonsäure über, ein Verfahren, das innerhalb weniger Stunden zu der sonst schwer zugänglichen Säure führt.

**Experimenteller Teil.**

20 g Hämin werden in üblicher Weise reduziert und die flüchtigen Basen sodaalkalisch mit Wasserdampf abgetrieben. Die Mutterlauge säuert man bis zur eben sauren Reaktion auf Kongo an und entzieht die Säure durch fünfmaliges Ausäthern der Flüssigkeit. Die Ätherextrakte werden sofort im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in Äther gelöst, filtriert und mit Pikrinsäure im Überschuß versetzt. Sofort krystallisiert das Pikrat aus. Nach einigen Stunden wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 5 g; wir glauben jedoch, daß sich die Ausbeute durch schnellere Verarbeitung noch erheblich steigern lassen wird. Durch Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol erhält man das Pikrat rein. Zersetzungspunkt 163°, nachdem vorher schon Sintern eingetreten ist.

<sup>1)</sup> A. 366, 237 [1909]; 377, 314 [1910].

<sup>2)</sup> B. 44, 3313 [1911].

0.1730 g Sbst.: 0.2902 g CO<sub>2</sub>, 0.0627 g H<sub>2</sub>O. — 0.1744 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 719 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 45.43, H 4.07, N 14.15.

Gef. » 45.70, » 4.05, » 14.19.

### Phonopyrrol-carbonsäure.

5 g fein gepulvertes Pikrat werden in ca. 200 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgeschwemmt und zum Sieden erhitzt. Schnell wird in Eis abgekühlt und nach ca. einstündigem Stehen die Pikrinsäure abgesaugt. Durch viermaliges Ausschütteln mit Äther wird der Rest der Pikrinsäure entfernt. Jetzt stumpft man mit Natronlauge die Säure bis zur eben noch sauren Reaktion auf Kongo ab und entzieht durch fünfmalige Extraktion mit Äther die Phonopyrrol-carbonsäure der Lösung vollständig. Beim Eindampfen im Vakuum hinterbleibt die Säure rein. Schmp. 123–124°. Durch Lösen in Chloroform und Versetzen mit Ligroin erhält man die Säure in farblosen, kurzen Nadeln. Schmp. 125–126°.

0.2020 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 716 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 8.44. Gef. N 8.29.

Über die in der Mutterlauge der Pikrinsäure-Fällung befindlichen Substanzen hoffen wir bald berichten zu können.

## 166. A. Windaus: Über das Verhalten einiger Abbauprodukte des Cholesterins beim Erhitzen.

(XIV. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins.)

[Aus der Mediz. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 18. April 1912.)

Außer durch Oxydationsmittel gelingt es, durch Zuführung von Wärme einen Zerfall des Cholesterin-Moleküls herbeizuführen<sup>1)</sup>. Immerhin ist das Kohlenstoffgerüst des Cholesterins bis zu Temperaturen von etwa 300° sehr widerstandsfähig, wie sich aus einer Anzahl neuer Beobachtungen mit Sicherheit ergibt<sup>2)</sup>; so kann z. B. das Cholestenon ohne Zersetzung auf über 300° erhitzt werden.

Es scheint daher aussichtsvoll, zur Konstitutionsaufklärung des Cholesterins nunmehr auch Reaktionen heranzuziehen, die erst bei höherer Temperatur verlaufen. Die Gefahr, daß hierbei weitgehende

<sup>1)</sup> S. hierzu Windaus, Ar. 246, 145 [1908].

<sup>2)</sup> Diels und Linn, B. 41, 260 [1908].