

33. L. Marchlewski: Zur Hämopyrrol-Frage.

(Eingegangen am 4. Januar 1910.)

In seiner letzten Publikation ¹⁾ über Hämopyrrol bespricht Hr. Piloty meine Arbeiten über Hämopyrrol in einer Weise, die den Tatsachen durchaus nicht entspricht. Es ist unbegreiflich, was Hr. Piloty zu dem Satze: »Doch ist auch Marchlewski schließlich etwas schwankend geworden in seinem Glauben an die besonders von ihm so anhaltend verteidigte Auffassung des Hämopyrrols als Methyl-propyl-pyrrol« verleitet hat.

Meine Untersuchungen über die Azoverbindungen des Hämopyrrols haben zweierlei Zwecke verfolgt: die Pyrrol-Natur des Hämopyrrols überhaupt zu beweisen, was vor mir nicht geschehen war, und zweitens seine empirische Formel festzustellen. Beide Zwecke habe ich erreicht, was Piloty in seiner letzten, wie auch in früheren Publikationen nicht erwähnt.

Auf Grund seines Befundes, daß Hämopyrrol bei der Oxydation Methyl-äthyl-maleinsäureimid liefert, hielt Küster es für nicht unwahrscheinlich, daß auch Hämopyrrol nur sieben Kohlenstoffatome enthält und demnach die Formel $C_7H_{11}N$ besitzt. Demgegenüber bewies ich mit meinen Mitarbeitern, daß die Azoverbindungen des Hämopyrrols im Sinne der folgenden Formeln zusammengesetzt sind:



und



also sich von $C_8H_{13}N$ ableiten und schloß demnach wie folgt ²⁾: »Wie kann nun diese Formel mit der Tatsache in Harmonie gebracht werden, daß nach Küsters Versuchen jedenfalls die Hauptmenge des Hämopyrrols, ob nun als echtes Pyrrol oder als das aus ihm entstehende Pyrrolin Methyl-äthyl-maleinsäureimid bei der Oxydation gibt und daß die Formel $C_{20}H_{22}N_5Cl$ für einen Disazofarbstoff spricht? Es ist hier mit folgenden Möglichkeiten zu rechnen.

1. Die Hauptmenge des Hämopyrrols ist Methyl-propyl-pyrrol und liefert entgegen dem Erwarten ein um eine Methylgruppe ärmeres Maleinimid.

2. Hämopyrrol ist β, β -Methyläthyl- α -methylpyrrol und geht trotzdem mit 2 Mol. eines Diazoniumsalzes in Reaktion; der entstehende Körper ist ein Azodiazaminokörper.

Welche Annahme die berechtigtere ist, ist vorderhand schwer zu sagen. Die erste ist von vornherein die unwahrscheinlichere«. Ich

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4593 [1909].

²⁾ Ztschr. f. physiolog. Chem. **56**, 319 [1908].

habe also nicht die Auffassung, Hämopyrrol sei Methyl-propyl-pyrrol, »anhaltend« verteidigt, sondern daß es die Zusammensetzung $C_8H_{13}N$ besitzt. Pilotys Arbeit bestätigt diese Ansicht und gibt in Bezug auf die Konstitution des Hämopyrrols nichts mehr als was aus der Kombination der Küsterschen und meiner bereits gefolgert wurde.

Krakau, Mediz.-chem. Laborat. der Universität.

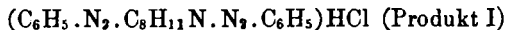
34. L. Marchlewski und J. Robel: Über Azofarbstoffe des 2,4-Dimethyl-pyrrols und Hämopyrrols.

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.)

(Eingegangen am 5. Januar 1910.)

Über Azofarbstoffe des Dimethylpyrrols liegen bereits Versuche von G. Plancher und E. Soncini¹⁾ vor. Wir wurden zur Aufnahme dieses Themas durch folgende Umstände veranlaßt.

Wie der eine von uns mit seinen Schülern nachgewiesen hat, reagiert sowohl Hämopyrrol wie auch Chlorophyll-pyrrol mit Diazoniumsalzen, hierbei Azofarbstoffe liefernd, denen die folgenden Formeln zuerteilt wurden:



Durch diese Tatsache wurde vor allem die von anderer Seite diskutierte Möglichkeit, Hämopyrrol sei ein Hexahydroindol oder Hexahydroisindol hinfällig gemacht, sowie auch die empirische Formel des Hämopyrrols endgültig festgestellt. Der erste dieser Azofarbstoffe konnte entweder als echter Disazofarbstoff oder als Azo-diazoaminofarbstoff definiert werden, der zweite als eine Kombination zweier Moleküle des Monoazofarbstoffs. Es war allerdings auch nicht ausgeschlossen, daß der zweite einem Dihämopyrrol, $C_8H_{12}N \cdot C_8H_{12}N$, entsprang, um so mehr, als bis jetzt in der Literatur keine Angaben über analoge Azofarbstoffe der Pyrrole vorhanden sind.

Die optischen Eigenschaften der genannten Azofarbstoffe sind überaus charakteristisch, aber durchaus verschieden von denen, welche gewöhnliche Azofarbstoffe des Pyrrols aufweisen.

Um zu erfahren, ob die diskutierten Farbstoffe tatsächlich als Abkömmlinge des Hämopyrrols eine Sonderstellung einnehmen, haben wir beschlossen, das Verhalten des Dimethyl-pyrrols, welches unter den bekannten Homologen des Pyrrols dem Hämopyrrol am nächsten

¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10, I, 299–303.