

habe also nicht die Auffassung, Hämopyrrol sei Methyl-propyl-pyrrol, »anhaltend« verteidigt, sondern daß es die Zusammensetzung  $C_8H_{11}N$  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.

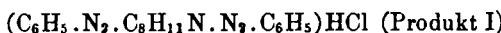
**84. L. Marchlewski und J. Robel: Über Azofarbstoffe des 2,4-Dimethyl-pyrrols und Hämopyrrols.**

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.)

(Eingegangen am 5. Januar 1910.)

Über Azofarbstoffe des Dimethylpyrrols liegen bereits Versuche von G. Plancher und E. Soncini<sup>1)</sup> 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 Diazo-niumsalzen, 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 Hexahydroisoindol hinfällig gemacht, sowie auch die empirische Formel des Hämopyrrols endgültig festgestellt. Der erste dieser Azofarbstoffe konnte entweder als echter Disazofarbstoff oder als Azo-diazoamino-farbstoff definiert werden, der zweite als eine Kombination zweier Moleküle des Monoazofarbstoffs. Es war allerdings auch nicht ausgeschlossen, daß der zweite einem Dihämopyrrol,  $C_8H_{11}N.C_8H_{11}N$ , 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

<sup>1)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10, I, 299—303.

steht, Diazoniumsalzen gegenüber von neuem zu untersuchen. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß dasselbe nicht nur das bereits bekannte Monoazoderivat von Plancher und Soncini bilden kann, sondern auch ein Produkt, welches dem Hämopyrrolprodukt II überraschend ähnlich und analog zusammengesetzt ist.

Das angewandte Dimethylpyrrol haben wir nach der Knorrschen Methode dargestellt. Die besten Ausbeuten erhielten wir beim Einhalten folgender Versuchsbedingungen.

56 g Acetessigäther werden in 312 ccm Eisessig gelöst, gut mit Eis und Kochsalz gekühlt und 16 g Natriumbitrit, welches in einer möglichst kleinen Wassermenge gelöst war, zugesetzt. Sodann folgte portionsweise Zusatz von 200 g Zinkstaub. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht übermäßig steigt; eine zu langsame Reduktion fanden wir jedoch ebenfalls unvorteilhaft. Nachdem die ganze Menge des Zinkstaubes zugesetzt war, wurde zuerst auf dem Wasserbade vorgewärmt, sodann auf freier Flamme bis zum Sieden erhitzt. Nun erfolgte ein Zusatz von 200 ccm siedendem Wasser, worauf von neuem zum Sieden erhitzt und darauf filtriert wurde. Das zurückbleibende Zink wird mit kleinen Portionen siedender, 70-prozentiger Essigsäure nachgewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde schließlich in 3 l kaltes Wasser gegossen, wobei der Pyrrolcarbonsäureester in Form einer weißen, krystallinischen Masse auskristallisierte. Nach 24-stündigem Stehen wurde abfiltriert.

Die Zersetzung des Pyrrolcarbonsäureesters geschah mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure; das Dimethylpyrrol<sup>1)</sup> wurde durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen.

Die Kombination des Dimethyl-pyrrols mit Benzoldiazoniumchlorid wurde unter analogen Bedingungen vorgenommen, wie sie Marchlewski bei der Darstellung der Azoderivate des Hämopyrrols einhielt.

Die ätherische Lösung (400 ccm) des aus 10 g des Dicarbonsäureesters gewonnenen Dimethylpyrrols wurde mit 250 ccm  $\frac{1}{3}\text{-}n.$  Anilinhydrochloridlösung, welche auf bekannte Art diazotiert wurde und 1 Molekül Salzsäure im Überschuß enthielt, während  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt. Die ätherische Lösung nimmt hierbei sehr bald eine dunkelrotbraune Farbe an und wird von einem Brei orangefarbiger Krystalle durchsetzt, welche das Hydrochlorid des Monoazobenzol-dimethylpyrrols darstellen. Jetzt wird die untere, wäßrige, noch einen Überschuß von Diazoverbindung enthaltende Schicht abgelassen, und die ätherische Lösung 48 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren der Krystallmasse wird das Filtrat auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei peinlichst darauf zu achten ist, daß ein kleiner

---

<sup>1)</sup> Aus 5 g des Esters wurden durchschnittlich 1.8 g Dimethylpyrrol gewonnen, d. h. 86 % des theoretischen Wertes.

Rest der Flüssigkeit im Kolben zurückbleibt. Dieser Rückstand wird mit 250—300 ccm Alkohol von 96 % versetzt, wobei es zweckmäßig ist, zu kühlen. Erhalten wird eine rotbraune Lösung, in welcher prächtig schimmernde, rubinrote Krystalle umherschwimmen. Letztere werden abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Aus 300 g des Dicarbonsäureesters, welche 102 g des Dimethylpyrrols entsprechen, werden nur 1.1 g dieser Krystalle erhalten. Diese winzige Ausbeute kann jedoch auf das Fünffache gehoben werden, wenn man die obige Vorschrift anscheinend geringfügig modifiziert. Wird nämlich das Dimethylpyrrol (3.4 g) in 1200 ccm gelöst, mit der Diazolösung kombiniert, so ist die Abscheidung der orangen Krystalle minimal, dagegen die Menge der uns interessierenden Krystalle bedeutend größer. Unter solchen Bedingungen erhielten wir aus insgesamt 300 g Dicarbonsäureester 5.5 g der rubinroten Krystalle.

Besonders hervorzuheben ist noch der Umstand, daß der gesuchte Körper überhaupt nicht gebildet wird, wenn der zu seiner Bereitung verwendete Äther auch nur Spuren von Alkohol enthält.

Das bei 110° getrocknete und, wie unten beschrieben, gereinigte Produkt gab bei der Analyse folgende Werte:

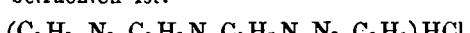
1. 0.1259 g Sbst.: 21.8 ccm N (16°, 744 mm), entsprechend 19.66 % N.
2. 0.0975 g Sbst.: 16.7 ccm N (16.5°, 751 mm), entsprechend 19.58 % N.
3. 0.0990 g Sbst.: 0.2400 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 66.12 % C und 5.88 % H.
4. 0.0992 g Sbst.: 0.2412 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 66.31 % C und 5.72 % H.
5. 0.1510 g Sbst.: 0.0515 g AgCl, entsprechend 8.43 % Cl.

Diese Werte führen zu der Formel C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>N<sub>6</sub>Cl:

Ber. C 66.52, H 5.86, N 19.46, Cl 8.16.

Gef. » 66.22, » 5.80, » 19.62, » 8.43.

Wir haben es also mit einer Verbindung zu tun, welche als Hydrochlorid einer Kombination zweier Moleküle des Dimethylpyrrolazobenzols zu betrachten ist:



Bezüglich der Eigenschaften dieses Körpers ist Folgendes zu bemerken: Er krystallisiert in prächtigen, rubinroten, gut ausgebildeten Nadeln, welche starken Metallglanz besitzen. Eine nähere krystallographische Untersuchung war leider wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle nicht durchzuführen. Sehr dünne Schichten des Körpers, wie sie beim raschen Abdampfen seiner chloroformischen Lösung erhalten werden, erscheinen saphirblau.

Die Löslichkeit ist im allgemeinen gering. In Wasser ist der Körper ganz unlöslich, schwer in Alkohol und Äther mit blauer Farbe.

Das beste Lösungsmittel ist Chloroform; 300 ccm desselben lösen annähernd 1 g. Die Farbe der chloroformischen Lösung ist violettblau, sehr verdünnte Lösungen haben einen olivgrünen Ton.

Um das Produkt umzukristallisieren, verfährt man wie folgt: Die Chloroformlösung des Rohprodukts, welche frei von Alkohol sein muß, wird so weit auf dem Wasserbade konzentriert, bis die Bildung einzelner Krystalle wahrgenommen werden kann; dann wird mit dem zweifachen Volumen Alkohol von 96 % versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Diese Verhältnisse müssen ziemlich genau eingehalten werden. Das Konzentrieren von alkoholhaltigen Lösungen auf dem Wasserbade verursacht eine Zersetzung des Produktes, welches, wie bereits erwähnt, die Wirkung des Alkohols bei höheren Temperaturen nicht verträgt.

Benzol löst weniger als Chloroform, aber mit derselben Farbe; Ligroin nimmt nur spurenweise auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung. Hingegen ist die neue Substanz äußerst empfindlich Alkalien gegenüber. Wird die Chloroformlösung mit einer alkoholischen Ätzalkalislösung versetzt, so wird, auch in der Kälte, die Farbe vorübergehend bläulichgrün und schließlich rotbraun. Nach dem Verdünnen mit Wasser entzieht Äther einen braungelben Farbstoff, und Salzsäure-Zusatz regeneriert nicht den ursprünglichen Farbstoff. Weniger energisch wirken Alkaliacetate; sie verursachen zunächst nur die Abspaltung von Chlorwasserstoff, was aus folgendem Versuche zu ersehen ist. Wird die Chloroform-Lösung des Farbstoffs mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriumacetat versetzt, so schlägt die blau-violette Farbe in Blau um, wobei gleichzeitig eine Änderung im Spektrum wahrzunehmen ist, auf welche unten zurückgekommen wird. Die ätherische Lösung des freien Farbstoffs ist saphirblau mit rötlichem Ton. Salzsäurezusatz regeneriert die ursprüngliche Farbe des Hydrochlorids und sein Spektrum.

Das Spektrum des Hydrochlorids wurde auf die im hiesigen Laboratorium übliche Art bestimmt<sup>1)</sup>). Ausgegangen wurde von einer Lösung, welche im Liter 0.2 g enthielt. Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten im Martens-Königischen Apparate mußte die Lösung noch mit dem gleichen Volumen verdünnt und in 1-mm-Schicht untersucht werden. Erhalten wurde  $E = 4.13$  für Natriumlicht.

---

<sup>1)</sup> Vergl. Marchlewski, Die Chemie der Chlorophylle und ihre Beziehung zur Blutfarbstoff-Chemie, Braunschweig 1909.

Die ursprüngliche Lösung zeigte das folgende Spektrum:

Schichtdicke	5 mm	10 mm	15 mm
Band I	$\lambda 573.0 - 552.0$	$\lambda 575.5 - 549.0$	$\lambda 581 - 447$
Band II	$\lambda 528.0 - 482.5$	$\lambda 534.0 - 471.0$	

Die Bänder erscheinen in den dickeren Schichten verwaschen, besonders das stärker gebrochene. Außerdem ist eine sehr starke, kontinuierliche Absorption des Rots und Ultrarots zu bemerken, welche sich in der 5-mm-Schicht bis  $\lambda 633.5$ , in der 10-mm-Schicht bis  $\lambda 609$  und in der 15-mm-Schicht bis  $\lambda 596.75$  erstreckt.

Auch die Absorptionen im Ultravioletten wurden auf photographischem Wege verfolgt; es wurden zwei Bänder konstatiert, deren Lage ungefähr den folgenden Werten der Wellenlängen entspricht:  $\lambda 395.5 - 410.0$  und  $\lambda 417.0 - 430.0$ .

Der freie Farbstoff zeigt im sichtbaren Teil des Spektrums eine andere Absorption, welche durch nur ein Band gekennzeichnet ist. Dieses liegt bei etwa  $\lambda 537.0 - 568.5$  und ist sehr verschwommen.

Zum Schluß geben wir einen Vergleich der Eigenschaften dieses Derivates des Dimethylpyrrols mit denen, welche für ein aus Hämopyrrol gewonnenes Produkt<sup>1)</sup> charakteristisch sind. Beide Körper haben analoge Formeln, nämlich das Derivat des Dimethylpyrrols:



das Derivat des Hämopyrrols,



Letzteres schmilzt bei 268°, ersteres noch nicht bei 300°.

In Masse ähneln sich beide Produkte auffallend. Beide besitzen Metallglanz, das Hämopyrrolderivat erscheint etwas blauer. Die Kristallform ist ganz ähnlich; für das Hämopyrrolderivat gelang es, festzustellen, daß sie dem rhombischen System entspricht, das des Dimethylpyrrolderivates wahrscheinlich ebenfalls.

Die Lösungsverhältnisse beider Produkte sind ganz analog und die Farben der Lösungen nahezu identisch. Die Lösungen des Dimethylpyrrolderivates sind eine Spur röter. Die alkoholischen Lösungen sind blau in beiden Fällen und werden bald mißfarbig. Einmal in krystallinischer Form isoliert, sind beide Produkte in Äther nur schwer löslich. Die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure sind in beiden Fällen violettblau, die Farbe des synthetischen Pro-

<sup>1)</sup> Vergl. Marchlewski und Leyko, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1909, 583.

dukts etwas röter. Die Absorptionsverhältnisse sind nahezu identisch. Ein geringer Unterschied besteht nur darin, daß, während das Hämopyrrolderivat im Ultraviolett drei Bänder verursacht, nämlich bei  $\lambda$  377.0—390.5,  $\lambda$  395.0—409.5 und  $\lambda$  417.5—429.5, von denen das am stärksten gebrochene sehr matt ist, im Spektrum des künstlichen Produktes nur Bänder, welche den beiden letzten entsprechen, aufgefunden wurden. Auch die freien, durch Zerlegung der Hydrochloride mit Natriumacetat gewonnenen Farbstoffe verhalten sich optisch und chemisch vollständig übereinstimmend.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die verglichenen Farbstoffe nicht nur in Bezug auf die Zusammensetzung, sondern auch konstitutionell durchaus übereinstimmen. Für die Hämopyrrol-Frage ist dieser Befund nicht von untergeordneter Bedeutung. Piloty, der den Zweck der Untersuchungen der Azofarbstoffe des Hämopyrrols ganz verkannt hat, ist bekanntlich der Meinung, daß die Schlußfolgerungen, welche Marchlewski aus seinen Untersuchungen gezogen hat, an dem Umstand leiden, daß die Versuche angeblich »mit sehr unreinem Hämopyrrol« ausgeführt wurden. Er vergißt, daß es bei der Untersuchung dieser Körper u. a. gerade darauf ankam, zu prüfen, ob sie einheitlich sind. Nun wurden in der Regel<sup>1)</sup> aus den nach Nenckis und Zaleskis Methode gewonnenen Hämopyrrol drei verschiedene Azofarbstoffe erhalten; der eine muß als Monoazofarbstoff betrachtet werden, da er bei weiterer Behandlung mit Diazoniumsalz in den zweiten, zwei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>-Gruppen enthaltenden Körper übergeht; der dritte endlich entpuppte sich als Repräsentant einer neuen Klasse von Pyrrolazofarbstoffen.

Da diesbezügliche Untersuchungen über Pyrrol-Homologe bekannter Konstitution unvollständig waren, so war bei der Verwertung der Untersuchungsresultate im Gebiet der Hämopyrrol-Forschung Vorsicht geboten.

Heute ist es dank der vorliegenden Untersuchung klar, daß die drei immer bei der Kombinierung des Hämopyrrols mit Benzoldiazoniumchlorid entstehenden Azofarbstoffe aus einem und demselben Pyrrol-Homologen entstehen können. Es soll jedoch besonders darauf hingewiesen werden, daß die Bildung des Körpers von der Formel



noch die Deutung zuläßt, daß ein Bestandteil des Roh-Hämopyrrols aus einem Dihämopyrrol, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N.C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N, besteht. Die Befürchtung, daß dies möglich sein könnte, wird allerdings dadurch abgeschwächt,

---

<sup>1)</sup> In einem einzigen Fall wurden noch zwei Körper beobachtet, deren Erforschung noch aussteht.

daß die Bildung eines Azofarbstoffs von analoger Konstitution auch aus Dimethylpyrrol stattfindet, daß die Menge desselben von der Art der Kombinierung mit Ciazoniumsalzen abhängt, und daß er Alkalien gegenüber so wenig widerstandsfähig ist. Immerhin muß dieser Angelegenheit noch ein weiteres Studium gewidmet werden, um so mehr, als die von Piloty bis jetzt ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen des Hämopyrrols mit einem Präparat ausgeführt wurden, welches, wie jetzt bekannt ist, sehr unrein war.

Für das Hauptproblem des einen von uns ist es aber von allergrößter Bedeutung, daß Chlorophyll-pyrrol genau die gleichen Azofarbstoffe liefert wie Hämopyrrol, wie an anderer Stelle gezeigt wurde<sup>1)</sup>.

Zum Schluß danken wir Hrn. Plancher für die freundliche Überlassung einer Probe seines Benzolazo-dimethylpyrrols, welches uns für Vergleichszwecke nötig war.

Krakau, Mediz.-chem. Laboratorium.

### 35. F. Kaufler: Berichtigung.

(Eingegangen am 23. November 1909.)

In meiner Arbeit mit C. Herzog<sup>2)</sup> wurde angeführt, daß Förster und Piguet<sup>3)</sup> auf Grund des Auftretens von Übergangswiderständen bei der Acetat-Elektrolyse sich für die Superoxyd-Theorie erklärten.

Hr. Förster machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß in seiner Arbeit das Auftreten von Essigsäureanhydrid oder Acetysuperoxyd nur als in Betracht zu ziehende Möglichkeiten besprochen wurde und ebenso die genannten Substanzen nur als event. Ursachen dieser Übergangswiderstände erwähnt wurden.

Hiermit erledigt sich unsere Aussage, daß die HHrn. Förster und Piguet aus dem Auftreten eines Übergangswiderstandes einen Schluß auf das Entstehen einer bestimmten Substanz gezogen haben.

Inwieweit die von Förster und Piguet beobachteten Widerstände mit den von uns bei der Elektrolyse von Schwefelsäure gefundenen vergleichbar sind, scheint mir derzeit nicht mit Sicherheit entschieden zu sein.

Ferner ist bei der Besprechung der Arbeit von Miller und Hofer<sup>4)</sup> das Entstehen der Jodpropionsäure irrtümlicherweise auf die Elektrolyse der Propionsäure bezogen worden; es entfällt daher die daran geknüpfte Bemerkung..

<sup>1)</sup> Bull. d. l'Acad. des Sciences de Cracovie, 1909.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 3861 [1909].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 10, 729 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 2436 [1895].