

4. Ungesättigte Säuren der Acetylenreihe haben eine größere Absorptionskonstante als die entsprechenden gesättigten Säuren. Die Lage der dreifachen Bindung beeinflußt sehr stark die Absorption. Die Exaltation ist desto größer, je näher diese Bindung dem Carboxyle liegt. Die Exaltationswirkung der Acetylenbindung ist geringer als diejenige der Äthylenbindung.

5. Stereoisomere Säuren, wie *d*-Weinsäure und Traubensäure, oder Fumarsäure und Maleinsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure, bewirken eine verschiedene Absorption. Zwischen den geometrischen Stereoisomeren besitzt die *trans*-Form eine größere Absorption als die *cis*-Form.

6. Als allgemeines Resultat, welches aus allen von uns bis jetzt untersuchten Fällen hervorgeht, kann man folgendes Gesetz aufstellen: Bei der Absorption eines Körpers, in dessen Moleköl mehrere chromophore Gruppen vorhanden sind, ist der Wert der Absorptionskonstante gleich dem **Produkte** mehrerer Faktoren,  $\epsilon = a.b.c \dots \alpha.\beta.\gamma \dots$ . Die ersten entsprechen je einem Chromophor, es sind die »**Absorptionsfaktoren**«; die zweiten entsprechen der verschiedenen Stellung dieser Chromophoren in der Moleköl, der Art und der Lage der ungesättigten Bindungen, es sind die »**Exaltationsfaktoren**«. Diese Absorptions- und Exaltationsfaktoren haben für die verschiedenen Wellenlängen nicht denselben Wert, sie erscheinen als komplizierte Funktionen der Frequenz.

Die Aufgabe der weiteren Untersuchungen über die Absorption wird also darin bestehen, die Größe der Absorptions- und Exaltationsfaktoren zu bestimmen und die Beziehungen zur Frequenz aufzufinden.

Paris, Sorbonne, Juli 1913.

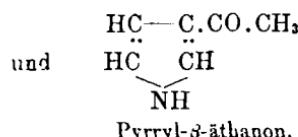
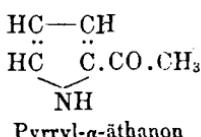
**343. O. Piloty und H. Will: Über die Kondensation von Oxalester mit Acetyl-pyrrolen.**

(Eingegangen am 4. August 1913.)

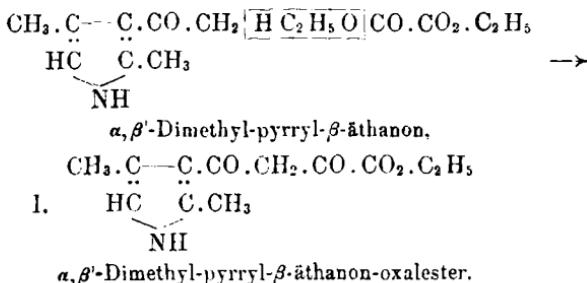
Die *C*-Acetyl-pyrrole reagieren mit Oxalester derart, daß unter Alkoholaustritt sich ein Moleköl Pyrrolderivat mit einem Moleköl Oxalester vereinigt. Die hierbei entstehenden Produkte besitzen solch merkwürdige Eigenschaften, daß an und für sich ihr Studium reizvoll erscheint.

Betreffs ihrer Nomenklatur erscheint es uns zweckmäßig, die *C*-Acetyl-pyrrole mit dem rationellen Namen Pyrryl-äthanone zu

bezeichnen und die Stellung der Äthanon-Gruppe wie bisher mit  $\alpha, \beta$  oder  $\alpha', \beta'$  zu bezeichnen, z. B.:



Genauer studiert haben wir die Reaktion zwischen Oxalester und  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl-pyrryl- $\beta$ -äthanon. Sehr wahrscheinlich verläuft sie nach folgendem Bilde:



Diese Verbindung ist ein intensiv gelb gefärbter, krystallisierter Körper, und die Färbung, welche wohl auf die konjugierten Doppelbindungen des Systems zurückzuführen ist, scheint uns geeignet, ein Licht auf die Ursache der Färbung der Dehydro-bilinsäure, welche Piloty und A. J. Thannhauser<sup>1)</sup> aus dem Gallenfarbstoff zuerst darstellten, zu werfen. Außerdem zeigt die Konstitution des neuen Körpers so nahe Beziehungen zu den Phonopyrrol-carbonsäuren, daß es als sehr wohl möglich erscheint, daß er und seine Analogen zur Synthese dieser Säuren selbst und der daraus hervorgehenden Spaltstücke des Blutfarbstoffs Verwendung finden können. In diesen neuen Substanzen liegt die Fähigkeit, auffallend leicht in intensiv blau, rot oder grün gefärbte Farbstoffe übergehen zu können. Schon beim Erwärmen des  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl-pyrryl- $\beta$ -äthanon-oxalesters mit Salzsäure geht er in einen dunkelblauen Farbstoff über, der äußerlich sehr stark an Indigo erinnert. Ebenso liefert das  $\alpha, \beta$ -Dimethyl-pyrryl- $\beta'$ -äthanon ein gelb gefärbtes Kondensationsprodukt mit Oxalester, das mit Salzsäure sich in einen carmoisiroten Farbstoff verwandelt.

Alle diese Eigenschaften lassen es uns geboten erscheinen, diesen neuen Körpern die größte Aufmerksamkeit zu schenken, und wir möchten uns daher durch diese vorläufige Mitteilung das Studium der

<sup>1)</sup> B. 45, 2393 [1912].

Einwirkung von Oxalester und seinen Analogen auf die Pyrryl-äthanone vorbehalten.

$\alpha, \beta'$ -Dimethyl-pyrryl- $\beta$ -äthanon-oxalester (Formel I).

10 g  $\alpha, \beta'$ -Dimethyl-pyrryl- $\beta$ -äthanon und 22 g Oxalsäure-äthylester (2 Mol.) werden in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat (3 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol) 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei färbt sich die Flüssigkeit ziemlich dunkelrot. Der Alkohol wird alsdann im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es hinterbleibt der neue Körper als gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver; ein anderer Teil wird durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung gefällt. Beide Anteile liefern nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 13 g reines Produkt. Ausbeute ca. 80% der Theorie. Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in meist zu Rosetten vereinigten, linsenförmigen prismatischen Blättchen vom Schmp. 179.5° und zitrонengelber Farbe.

I. 0.1700 g Sbst.: 0.3806 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O. — 0.1633 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 717.2 mm). — II. 0.1516 g Sbst.: 0.3392 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O. — 0.1660 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 716.7 mm). — III. 0.1619 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 716.2 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.  
Gef. » 61.06, 61.02, » 6.55, 6.67, » 6.43, 6.31, 6.48.

Die Molekulargewichts-Bestimmung des Esters wurde in Phenol ausgeführt: 0.34 g Sbst. in 10.47 g Phenol gaben Schmelzpunktserniedrigung 0.934°. Ber. Mol. 237. Gef. Mol. 243.

Der Ester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, leicht löslich in kaltem Alkali.

$\alpha, \beta'$ -Dimethyl-pyrryl- $\beta$ -äthanon-oxalsäure.

Beim Erwärmen des Esters mit verdünnter Alkalilauge spaltet er sich in Oxalsäure und das Pyrryl-äthanon; deshalb mußte die Verseifung durch Stehenlassen des Esters mit sehr verdünnter Kalilauge in der Kälte bewerkstelligt werden. Die kalte Lösung des Esters in etwas überschüssiger, 2%-prozentiger Kalilauge wurde 20 Stunden stehen gelassen, dann mit Essigsäure angesäuert und unter Zusatz von viel Ammoniumsulfat mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther nahm dabei eine intensiv gelbe Farbe an und hinterließ nach dem Ein-dunsten die Säure als goldgelbes, krystallinisches Pulver. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei es in Form von prismatischen, zu in der Mitte eingeschnürten Bündeln vereinigten goldgelben Stäbchen erscheint. Diese verkohlen bei ca. 174°, ohne vorher zu schmelzen.

0.1296 g Sbst.: 0.2742 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.1140 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 713.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 57.41, H 5.26, N 6.69.

Gef. » 57.70, » 5.66, » 6.55.

**Hydrazin-Verbindung des Esters:** 1 g Ester und 1.8 g Hydrazinhydrat wurden ohne Lösungsmittel zusammengegeben, wobei unter merklicher Erwärmung Lösung eintrat. Nach kurzem Stehen in der Kälte erstarnte das Reaktionsprodukt zu einer farblosen krystallinischen Masse. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man das Entweichen von Alkohol bemerken konnte. Nach dem vollständigen Erstarren der Masse in Eis wurde diese aus Wasser umkristallisiert, wobei die Base in sechsseitigen etwas in die Länge gezogenen, dünnen glänzenden farblosen Blättchen erscheint. Ausbeute nahezu quantitativ. Schmp. 235°. Die Analyse zeigte, daß ein Molekül des Esters mit zwei Molekülen Hydrazinhydrat reagiert hatte und daß das Hydrazid eines Ketazins vorliegt.

0.1478 g Sbst.: 0.2960 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O. — 0.1157 g Sbst.: 34.06 ccm N (17°, 711 mm). — 0.1241 g Sbst.: 36.2 ccm N (19°, 712.6 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O. Ber. C 54.79, H 5.94, N 31.96.

Gef. » 54.62, » 6.17, » 32.42, 31.97.

Die Substanz ist in Alkohol und heißem Wasser leicht, in Äther schwerer löslich.

**Phenylhydrazin-Verbindung:** 1 g Ester und 0.6 g Phenylhydrazin wurden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich ein Hydrazon bildet, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in schwach gelbgefärbten, haarfeinen Nadeln vom Schmp. 189° erscheint. In Wasser ist das Hydrazon unlöslich.

0.1339 g Sbst.: 0.3241 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O. — 0.1481 g Sbst.: 17.05 ccm N (19°, 718.7 mm). — 0.1380 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 714.5 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.05, H 6.42, N 12.84.

Gef. » 66.01, » 6.70, » 12.73, 12.90.

#### Farbstoffe aus $\alpha, \beta'$ -Dimethyl-pyrryl- $\beta$ -äthanon.

Beim Kochen des Esters mit Salzsäure verwandelt sich dieser in sehr charakteristischer Weise bei kürzerer Einwirkung der Säure in einen grünen, bei längerer Einwirkung in einen dunkelblauen, indigoähnlichen Farbstoff, wobei wahrscheinlich die sauerstoffreiche Seitenkette unter Ringbildung reagiert.

2.5 g des Esters wurden in kleinen Portionen mit konzentrierter Salzsäure aufgekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Die dunkelblaue Lösung wurde durch Glaswolle in kaltes Wasser filtriert, wobei sich der Farbstoff in Form von schwarzgrünen Flocken abschied. Beim längeren Kochen der konzentriert-salzsäuren Lösung scheidet sich der Farbstoff als indigoblaues Pulver aus, welches dann nicht mehr salzsäure-löslich ist und ein Veränderungsprodukt der grünen

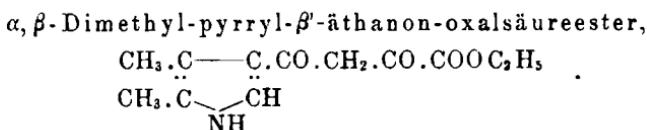
Flocken zu sein scheint, das wir bisher noch nicht näher untersucht haben. Die grünen Flocken wurden zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, wobei sie mit tiefroter Farbe in Lösung gingen, und aus der Lösung mit verdünnter Salzsäure wiederum als dunkelgrüne Flocken vollständig ausgefällt. Diese wurden sorgfältig bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, zuerst auf Ton und dann bei 110° getrocknet. Die Substanz stellt dann ein fast schwarzes amorphes Pulver von grünem Strich dar.

0.1608 g Sbst.: 0.3572 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1674 g Sbst.: 8.5 ccm N (21°, 712.3 mm).

(C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>. Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.  
Gef. > 60.58, > 5.22, > 5.51.

Die Analyse zeigt, daß der Ester nur im Wasserstoffgehalt bei dieser Reaktion eine merkliche Änderung seiner empirischen Zusammensetzung erfahren hat.

Der Farbstoff ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und löst sich in Alkali mit tiefroter Farbe. Seine Untersuchung scheint uns namentlich wegen der möglichen Beziehung zu dem Blutfarbstoff von Interesse und nötig und wir werden sie alsbald in Angriff nehmen.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung dient das von Piloty und Blömer<sup>1)</sup> synthetisch gewonnene  $\alpha, \beta\text{-Dimethyl-pyrryl-}\beta'\text{-äthanon}$ . 6 g des Äthanons und 13 g Oxalsäureäthylester wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst, zu einer Lösung von 2 g Natrium in 40 g absolutem Alkohol hinzugefügt und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei schied sich ein dunkelrotes Pulver aus. Die Lösung wurde samt Niederschlag im Vakuum eingedampft und der sirupöse Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert. Es fiel ein krapprotgefärbtes Pulver aus, von welchem filtriert wurde und das nach dem Trocknen 8 g wog. Es besteht aus zwei Substanzen, von welchen die eine mit Äther extrahiert werden kann und die andere als krapprottes Pulver hinterbleibt. Die in Äther lösliche Substanz ist das Analogon des oben beschriebenen Esters, nämlich der  $\alpha, \beta\text{-Dimethyl-pyrryl-}\beta'\text{-äthanon-oxalester}$ .

<sup>1)</sup> B. 45, 3749 [1912].

Dieser krystallisiert aus Alkohol in langgestreckten, spindelförmigen Prismen vom Schmp. 180°.

0.1464 g Sbst.: 0.3287 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1390 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 712.8 mm). — 0.1720 g Sbst.: 0.3857 g CO<sub>2</sub>, 0.1029 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.

Gef. » 61.23, 61.16, » 6.63, 6.69, » 6.15.

Löslich in Alkohol, Essigäther und Äther, unlöslich in Wasser.

Beim Kochen des Esters mit konzentrierter Salzsäure entsteht hier ein krapper Farbstoff, der möglicherweise identisch ist mit dem bei der Darstellung des Esters ausfallenden dunkelroten Pulver. Im übrigen sind die Eigenschaften der beiden Ester sehr ähnlich.

Die Untersuchung soll fortgesetzt und auch auf andere Acetylverbindungen des Pyrrols und seiner Homologen ausgedehnt werden.

**344. J. Böeseken: Über die Lagerung der Hydroxylgruppen von Polyoxy-Verbindungen im Raum.**

**Die Konfiguration der gesättigten Glykole und der α- und β-Glykose.**

[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Delft.]

(Eingegangen am 19. Juli 1913.)

Der gegenseitige Einfluß von Polyalkoholen und Borsäure auf einander schien mir bei systematischer Erforschung sehr geeignet, einen tieferen Einblick zu geben über die Lagerung der an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppen im Raum. Diese Vermutung hat sich bestätigt.

Die Wirkung der Borsäure auf Polyoxy-Verbindungen und vice versa ist schon längst bekannt. Einerseits wird die Verstärkung der Borsäure durch Glycerin und Mannit dazu benutzt, um die sonst sehr schwache Borsäure titrieren zu können, anderseits wird die sehr kleine Drehung der Polarisationsebene von Mannit und Sorbit durch Hinzufügen von Borsäure bedeutend erhöht.

Die ersten systematischen Untersuchungen sind von Magnanini<sup>1)</sup>, der die Leitfähigkeitsänderung von Borsäure durch Mannit bestimmte und die Bildung von Komplex-Ionen nachwies. Er zeigte, daß diese Verbindungen in wäßriger Lösung weitgehend dissoziiert sind.

Weiter hat er gefunden, daß der Einfluß, welchen Glycerin und Erythrit auf die Leitfähigkeit der Borsäure ausüben, geringer ist als

<sup>1)</sup> R. A. L. 6, 260, 411, 457. G. 20, 428, 441, 448 und 453; 21, II, 134, 215. Zeitschr. für phys. Chem. 6, 58: 9, 230; 11, 281.