

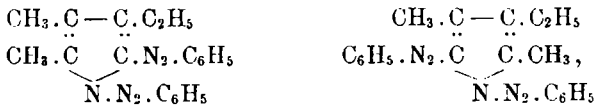
59. J. Grabowski und L. Marchlewski:
Zur Hämopyrrol-Frage.

(Vorläufige Mitteilung; eingegangen am 8. Februar 1912.)

Der eine von uns hat in einer Reihe von Mitteilungen mit seinen Mitarbeitern gezeigt, daß Hämopyrrol, welches nach der Methode von Nencki und Zaleski aus Hämin erhalten wurde, mit Diazoniumsalzen reagiert unter Bildung von Substanzen, von denen bis jetzt zwei genauer untersucht werden konnten. Die Methode besteht in der Behandlung der ätherischen Lösung des Hämopyrrols mit der wäßrigen, chlornasserstoff-haltigen Lösung des Diazoniumsalzes¹⁾. In der Regel wurden zwei Substanzen erhalten, denen auf Grund der Analysen die folgenden Formeln zugeschrieben wurden:

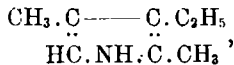
$(C_6H_5.N_2.C_8H_{11}N.N_2.C_6H_5)HCl$ (Schmp. 233° bezw. 241°)
und $(C_6H_5.N_2.C_8H_{10}N.C_8H_{10}N.N_2.C_6H_5)HCl$ (Schmp. 268°).

In einem Falle wurden außer diesen Körpern noch zwei andere beobachtet, aber nur in geringen Mengen, so daß eine genauere Untersuchung ausbleiben mußte. Der eine derselben vom Schmp. 186° konnte jedoch auch analysiert werden; die Analysenresultate stimmten nicht genau auf die Formel $C_{20}H_{32}N_5Cl$, trotzdem wurde es für möglich gehalten²⁾, daß die Körper vom Schmp. 233° und 186° isomer sind und Chlorhydrate der Azo-diazoamino-Farbstoffe,



vorstellen.

Das Hämopyrrol-Problem wurde neuerdings bekanntlich von Knorr und Heß³⁾ auf synthetischem Wege in Angriff genommen. Sie erhielten nach einer durchsichtigen Methode das Dimethyl-äthylpyrrol,



und fanden, daß es, obwohl ähnlich, so doch in manchen Punkten verschieden ist von dem Hämopyrrol, welches Piloty erhalten hatte. Da die Azoverbindungen des Hämopyrrols sehr charakteristische Verbindungen sind, so ergab sich die Aufgabe, das synthetische Produkt auf seine Fähigkeit, mit Diazoniumverbindungen zu reagieren, zu prüfen.

¹⁾ Willstätter (A. 385, 188 [1911]) gibt irrtümlich an, daß die angewandte Methode diejenige von Fischer und Hepp gewesen sei.

²⁾ Marchlewski, H. 56, 319 [1908]. ³⁾ B. 44, 2758 [1911].

Der Versuch wurde genau in derselben Art ausgeführt, wie er früher für Hämopyrrol beschrieben wurde. Das synthetische Produkt (nach der von Willstätter modifizierten Knorr'schen Synthese dargestellt) wurde in ätherischer Lösung der Wirkung von 2 Molekeln Benzoldiazoniumchlorid in wäßriger Lösung unterworfen. Hierbei wurde jedoch ein ganz anderes Verhalten als im Falle des Hämopyrrols beobachtet. Bei letzterem kennzeichnet sich die Reaktion sehr bald durch eine violettbraune Farbe der Ätherschicht; nach dem Abtrennen derselben werden nach kurzer Zeit orange gefärbte Nadeln abgeschieden, die jedoch sehr bald verschwinden unter Bildung von rotvioletten Nadeln, welche nach dem Reinigen und Umkrystallisieren¹⁾ bei 233° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}N_3Cl$ besitzen. Im Falle des synthetischen Produktes verlief die Reaktion ganz anders. Sobald die ätherische Lösung des Produktes mit der wäßrigen Diazoniumlösung durchgeschüttelt wurde, bildete sich eine dicke, orange gefärbte Abscheidung, welche aus feinen, seideglänzenden Nüdelchen bestand. Längeres Schütteln des Gemisches änderte dabei nicht viel. Die gebildeten Nadeln wurden daher auf einer Nutsche abfiltriert, mit 10-proz. Salzsäure tüchtig durchgewaschen, zuerst an freier Luft und dann im Exsiccator bei gewöhnlichem Druck über Calciumchlorid zum konstanten Gewicht getrocknet. Eine Stickstoffbestimmung ergab, daß wir mit dem Chlorhydrat des Benzolazo-dimethyl-äthylpyrrols zu tun haben.

0.1015 g Subst.: 14.45 ccm N (16.6°, 740.5 mm).

$(C_8H_{12}N.N_2.C_6H_5)HCl$. Ber. N 15.94. Gef. N 16.08.

Die Nadeln zeigen keinen Schmelzpunkt. Bei 120° beginnt Zersetzung und bei ca. 155° findet Aufschäumen der Probe statt. Es wurde nun versucht, dieses Monoazoderivat nach der Methode von Fischer und Hepp in ein Disazoderivat umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurde es in wäßrigem Alkohol gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Eine Reaktion blieb aus. Resultatlos verlief auch die Kombination in essigsaurer Lösung.

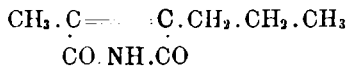
Dieses Resultat hat, wie wir glauben, für die Hämopyrrolfrage besondere Bedeutung. Es ist ein Beweis, daß Trisubstitutionsprodukte des Pyrrols überhaupt nur mit einem Molekül Diazoniumsalz zu reagieren vermögen, und es scheint, daß die frühere Ansicht, nach welcher im Hämopyrrolabkömmling $C_8H_{11}N.(N_2C_6H_5)_2$ eine $N_2.C_6H_5$ -Gruppe an den Stickstoff gebunden ist, doch unwahrscheinlich ist. Bekanntlich wurde die Azo-diazoamino-Kon-

¹⁾ Bio. Z. 10, 437 [1908].

zeption des Körpers $C_{70}H_{22}N_5Cl$ durch den Küsterschen Oxydationsversuch des Hämopyrrols aufgedrängt, während früher seine Bildung als eine Stütze der Annahme betrachtet wurde, daß im Hämopyrrol zwei Wasserstoffatome, welche an Kohlenstoffatomen haften, unbesetzt sind.

Es fehlte übrigens auch nicht an Bemühungen unsererseits, die Konstitution der Hämopyrrol-Farbstoffe weiter zu verfolgen. Der spärlichen Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials wegen konnten allerdings nur wenige qualitative Versuche ausgeführt werden. Erwähnt sei, daß mit der angenommenen Azo-diazoamino-Natur des Farbstoffes seine große Stabilität nicht übereinstimmt. Gegen Salzsäure ist er nicht empfindlich. Dies folgt bereits aus der Tatsache, daß die Krystallisation des Chlorhydrates aus salzsauren, warmen Lösungen erfolgte. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade blieb der Farbstoff unverändert; es konnte wenigstens konstatiert werden, daß er seine spektralen Eigenschaften nicht verändert hat. Ebenso wenig fand eine Reaktion mit der sogenannten H-Säure statt. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß zu der alkalischen H-Säure-Lösung eine alkoholische Lösung des freien Farbstoffes zugesetzt wurde. Die H-Säure befand sich im großen Überschuß. Nach 48-stündigem Stehen wurde Wasser zugesetzt und mit Äther extrahiert; letzterer färbte sich prächtig rot, und die Lösung zeigte das Spektrum des unveränderten Farbstoffes. Erwähnt sei, daß das Spektrum der Monoazopyrrole sehr verschieden ist von dem der Disazopyrrole.

Dieser Sachverhalt lenkte uns von neuem zu einer Hämopyrrolsynthese, die der eine von uns mit Buraczewski¹⁾ vor mehreren Jahren durchzuführen versuchte. Sie bestand in der pyrogenen Reduktion des Methyl-*n*-propyl-maleinimids,



Wir erhielten damals daraus einen Farbstoff, der leider nicht zur Krystallisation zu bringen war, welcher aber mit dem Hämopyrrolisazo-Farbstoff ein identisches Spektrum aufwies. Diesen Versuch haben wir jetzt wiederholt und können die früheren Angaben nur bestätigen. Da uns etwas größere Mengen des Imids zur Verfügung standen, gelang es diesmal, die gebildeten Farbstoffe des Typus $C_{20}H_{27}N_5Cl$ und $C_{28}H_{33}N_6Cl$ in Form der Chlorhydrate zur Krystallisation zu bringen. Aber auch jetzt noch reichte die Menge nicht aus, um sie durchzuanalysieren. Es ist aber ab-

¹⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1904, S. 1; 1906, S. 13.

solut sicher, daß die synthetischen Farbstoffe sowohl in salzsaurer wie in neutraler Lösung genau das gleiche Spektrum aufweisen, wie die aus dem natürlichen Hämopyrrol erhaltenen. Nun haben die optischen, speziell spektroskopischen Methoden, bei der Untersuchung des Verwandtschaftsproblems des Blut- und Blattfarbstoffes im hiesigen Laboratorium einen bekanntlich so sicheren Anhaltspunkt für die chemische Forschung gegeben, daß wir aus der Identität der spektralen Eigenschaften der verglichenen Azofarbstoffe den Schluß zu ziehen wagen, daß das Hämopyrrolproblem vor allem im Bereich der β, β -Disubstitutionsprodukte des Pyrrols zu verfolgen ist.

Mit der Reduktion des Methyl-propyl- und Methyl-isopropylmaleinimids sind wir weiter beschäftigt.

Krakau, den 6. Februar 1912.

60. Emil Fischer und Karl Zach: Über neue Anhydride der Glucose und Glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

Das Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin¹⁾ ist für die Gewinnung neuer Derivate des Methyl-glucosids und der Glucose ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial. Vor Jahresfrist haben wir seine Zersetzung durch Ammoniak geschildert²⁾. Hierbei entsteht ein Aminomethylglucosid und daraus durch nachträgliche Hydrolyse eine Base, die wahrscheinlich mit dem Glucosamin isomer ist.

Wir haben jetzt die Wirkung von Barythydrat auf das Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin untersucht, in der Erwartung, durch Ablösung des Broms und der drei Acetylgruppen wieder Methylglucosid oder eine stereoisomere Verbindung zu erhalten. Denn beim Eintritt des Broms und seiner späteren Wiederablösung konnte ja leicht eine Waldensche Umkehrung eintreten. Das Resultat war aber ganz anders. An Stelle eines Methylglucosids entsteht in ziemlich glatter Weise ein Körper von der Formel $C_7H_{12}O_5$, der ein Mol. Wasser weniger als das Glucosid enthält, und den wir deshalb vorläufig Anhydro-methyl-glucosid nennen. Dasselbe läßt sich unter sehr geringem Druck unzersetzt destillieren, bildet ein kry-

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 833 [1902].

²⁾ B. 44, 132 [1911].