

tungsweise, so wäre sie eine weitere Bestätigung der aus der Werner'schen Koordinationslehre zu ziehenden Schlüsse.

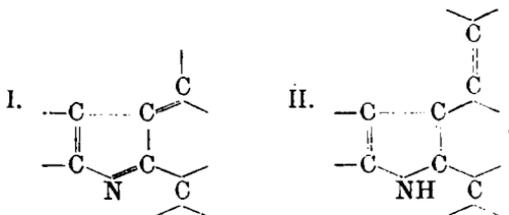
Eine andre Möglichkeit erwägt Werner selbst in der neuesten Auflage¹⁾ der »Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.« Er meint, daß die »Elektrochemische Seite der Hauptvalenz-Absättigung ein vom rein chemischen Vorgang verschiedener zweiter Vorgang ist, der ihn begleiten oder ihm folgen kann, aber nicht immer eintreten muß.« Er sagt dann weiter: »Für nicht dissoziierte Verbindungen ist aber ein Fall bekannt, welcher vielleicht dadurch seine Erklärung findet, daß Hauptvalenz und Elektrovalenz nicht übereinstimmen, nämlich das von A. Rosenheim genauer untersuchte Salz $K_4[Mo(CN)_8]$. Nach der chemischen Zusammensetzung sollte das Molybdän vierwertig sein: nach der experimentellen Bestimmung der nötigen Menge Oxydationsmittel, welche das Molybdän auf die sechswertige Stufe der Sauerstoffvalenz bringt, ist es aber fünfwertig, hätte also ein Elektron mehr abgegeben, als die chemische Zusammensetzung erwarten läßt.«

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.

**59. O. Piloty, J. Stock und E. Dormann:
Zur Konstitution des Blutfarbstoffs; Dipyrrylmethan-Derivate
mit Farbstoff-Charakter.**

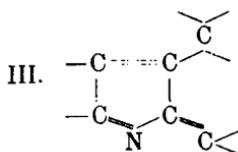
(Eingegangen am 26. Januar 1914.)

Vor einiger Zeit haben Piloty und Thannhauser²⁾ durch Reduktion des Bilirubins eine farblose Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{26}N_2O_3$ oder $C_{17}H_{24}N_2O_3$ erhalten, die sie Bilinsäure nannten und durch gelinde Oxydation³⁾ in eine intensiv gelb gefärbte Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{22}N_2O_3$, die sogenannte Dehydro-bilinsäure, verwandeln konnten. Die Autoren nahmen an, daß der Übergang der farblosen Bilinsäure in die gefärbte Dehydrobilinsäure durch Entstehung eines Systems von konjugierten Doppelbindungen zu erklären sei, wie folgende beide Schemata ausdrücken:



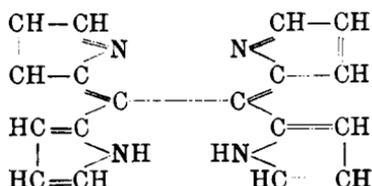
¹⁾ 3. Auflage [1913], S. 71. ²⁾ A. 390, 191. ³⁾ B. 45, 2393 [1912].

Sie sprachen ihre Meinung dahin aus, daß diese Betrachtung für die Beurteilung der Farbstoffnatur der ganzen Körperklasse von Bedeutung sei. Wir fügen noch hinzu, daß das Schema



gedanklich mit dem Schema I zusammenfällt.

R. Willstätter und M. Fischer¹⁾ haben, ohne übrigens den Zusammenhang mit den Betrachtungen von Piloty und Thannhauser zu erwähnen, Anschauungen über die Konstitution des Blutfarbstoffs ausgesprochen, welche auf diesen Betrachtungen beruhen. Die Abhängigkeit der Willstätterschen Formulierungen von unseren Betrachtungen geht aus einem Vergleich der früher von Piloty und Thannhauser (l. c.) aufgestellten Formeln I und II und dem von Willstätter den Formeln für Hämin usw. zugrunde gelegten Schema

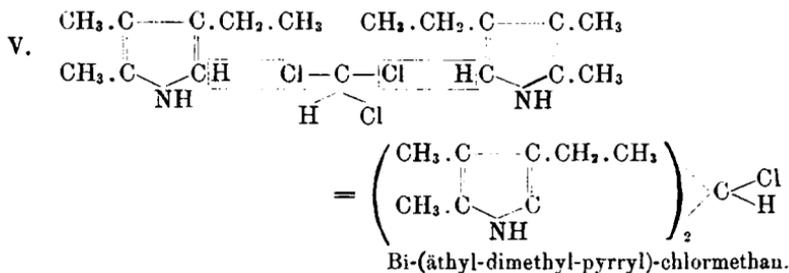
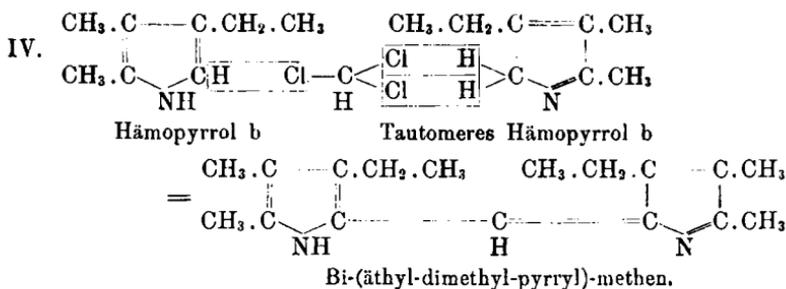


direkt hervor. Indessen schweben solche Konstitutionsbetrachtungen so lange in der Luft, bis ein eingehenderes Studium der noch sehr lückenhaften Pyrrol-Chemie die nötigen Grundlagen geschaffen hat, aus denen wir ersehen können, ob die formulierten Gebilde auch wirklich solche Eigenschaften besitzen können, wie sie die untersuchten Stoffe faktisch zeigen.

Diese nötige Vorarbeit ist von dem einen von uns und seinen Schülern schon seit längerer Zeit in Angriff genommen, und wir können in dieser Abhandlung vorläufig über die synthetische Bildung und Eigenschaften von Substanzen berichten, welche direkten Bezug haben zu den durch obige Schemata ausgedrückten Betrachtungen.

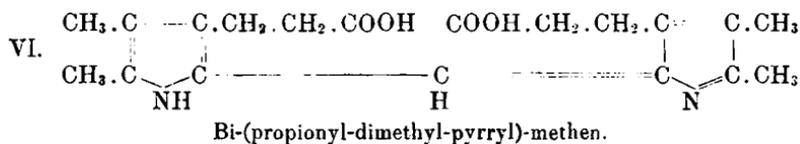
Hämopyrrol b nämlich und Phonopyrrol-carbonsäure a reagieren mit Chloroform und Kalilauge unter Bildung von Farbstoffen resp. gefärbten Körpern, welche z. T. durch ein selektives Spektrum ausgezeichnet sind und eine große Ähnlichkeit mit den Gallenfarbstoffen und zum Teil mit der Dehydro-bilinsäure zeigen. Hämopyrrol b und Chloroform reagieren in zwei Richtungen:

¹⁾ H. 87, 430 ff. [1913].



Die Reaktion findet nach IV zwischen einem Molekül Chloroform und zwei Molekülen Hämopyrrol b unter dreimaligem, nach V unter zweimaligem Austritt von Salzsäure statt.

Die Phonopyrrol-carbonsäure a reagiert nur, wie es scheint, in einem Sinne, nämlich nach Formel VI.



Daß das eine der beiden Pyrrolmoleküle in der tautomeren Form reagiert, ist nach den Versuchen von Piloty und Wilke¹⁾ namentlich über das α, β -Dimethyl-pyrrol, nicht verwunderlich; denn aus diesen Versuchen geht eine so vollständige Analogie gewisser Pyrrolhomologen mit Cyclopentadien hervor, daß man die unten beschriebenen Farbstoffe ohne Bedenken mit den gefärbten Kondensationsprodukten von Cyclopentadien mit Aldehyden, den Fulvenen, vergleichen kann²⁾.

¹⁾ B. 45, 2586 [1912].

²⁾ Diese Erklärung unserer Beobachtungen steht in gutem Einklang mit denjenigen W. Königs und seiner Schüler (J. pr. 84, 194: 85, 353; 86, 166; 87, 241) über Farbstoffe in der Indolreihe; nur zeigen unsere Versuche, daß diese Farbstoffbildung beim Pyrrol auch am α -C-Atom und nicht nur, wie beim Indol, am β -C-Atom stattfinden kann.

Das Bi-(äthyl-dimethyl-pyrrol)-methen (IV) und das entsprechende Derivat der Phonopyrrol-carbonsäure (VI) sind prächtig krystallisierende Farbstoffe von brauner bis roter Farbe, und ihre Chlorhydrate sind ausgezeichnet durch starken, grünschillernden Metallglanz.

Das Bi-(äthyl-dimethyl-pyrrol)-chlor-methan (V) ist ein intensiv gelb gefärbter Körper, sehr ähnlich der Dehydro-bilinsäure, für welche wir eine der Formel V entsprechende Formulierung vorschlagen möchten.

Das Pyrrol selbst reagiert mit Chloroform und Kalilauge ganz ähnlich wie die genannten Pyrrolderivate; jedoch haben wir bisher den Farbstoff des Pyrrols nur in Form eines amorphen, ziegelroten Pulvers erhalten. Wir dehnen diese Reaktion auch auf die synthetischen Pyrrol-Homologen aus und möchten uns ihre Untersuchung in dieser Richtung vorbehalten.

Das spektralanalytische Verhalten der neuen Farbstoffe zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Bilirubin. Zum Blutfarbstoff läßt sich dagegen bisher eine direkte Beziehung nicht erkennen. Wenn die Willstätterschen Formulierungen richtig wären, so sollte man dies eigentlich erwarten. Indessen möchten wir derartige Betrachtungen noch so lange zurückstellen, bis wir in der Lage waren, die Art der Bildung und die Eigenschaften der neuen Verbindungen genauer zu studieren.

Diese Reaktionen zeigen unmittelbar den Weg an, auf welchem durch Vertauschung des Chloroforms durch Perchlor-äthan Gebilde von der Art der Willstätterschen Formulierungen synthetisch zu erhalten sein müssen. Die Versuche¹⁾ sind im Gange, und wir möchten ihre Ergebnisse abwarten, bevor wir kritisch die Formeln Willstätters beleuchten.

Experimentelles.

Bi-(äthyl-dimethyl-pyrrol)-methen.

3 g Hämopyrrol b wurden in 12 g Chloroform aufgelöst, mit 40 cem absolutem Alkohol versetzt und 5 cem Kalilauge (1 : 1) hinzugefügt. Beim schwachen Anwärmen trat plötzlich eine ziemlich stürmische

¹⁾ Das Hämopyrrol b liefert bei entsprechender Behandlung mit Perchlor-äthan resp. Oxalsäureester gleichzeitig mehrere krystallisierte Farbstoffe, die den Derivaten des Chloroforms sehr ähnlich sind und selektive Spektren besitzen, welche gleichfalls sich mehr den optischen Eigenschaften der Gallenfarbstoffe und der Chlorophyllderivate als denjenigen des Blutfarbstoffes nähern; wir haben sogar einen Farbstoff in Händen, dessen Spektrum außerordentlich ähnlich demjenigen des Chlorophylls a ist. Wir werden in einem der nächsten Hefte über diese Farbstoffe berichten.

Reaktion ein, die wir sich ohne weitere Zuführung von Wärme ruhig abspielen ließen. Dabei nahm die Chloroformlösung eine intensive gelbbraune Farbe an. Nach dem Verdünnen mit ca. 50 ccm Wasser wurde die Chloroformlösung im Scheidetrichter abgelassen, die wäßrige Lösung noch einmal mit Äther extrahiert und die beiden Extrakte auf dem Wasserbad vollständig eingedampft. Dabei hinterblieb ein dunkelrotes Öl, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und einen stark aromatischen Geruch besaß. Der Rückstand wurde nun mit kalter, verdünnter Salzsäure digeriert, wobei ein Teil in Lösung ging, ein anderer Teil allmählich zu einer teigigen, stark grünglänzenden, krystallinischen Masse erstarrte. Die letztere wurde in wenig Chloroform in der Wärme gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation mit Äther versetzt. Das Chlorhydrat des neuen Farbstoffes erscheint dann in prächtig, grünglänzenden, langen, flachen, prismatischen Blättchen. Schmelzpunkt unscharf bei ca. 206°.

0.1397 g Sbst.: 0.3576 g CO₂, 0.1083 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 13.2 ccm N (14°, 708 mm). — 0.1908 g Sbst.: 0.0983 g AgCl.

C₁₇H₂₅N₂Cl. Ber. C 69.74, H 8.54, N 9.57, Cl 12.14.

Gef. » 69.81, » 8.67, » 9.37, » 12.73.

Das Salz löst sich mit grüner Farbe in Chloroform und Alkohol leicht, in Aceton ziemlich leicht, schwer in Petroläther, Essigäther, Äther und Wasser. Seine alkoholische Lösung zeigt eine nach dem Grünen scharf begrenzte, nach dem Violetten etwas verwaschene Bande, welche das ganze Blau zudeckt.

Die freie Base entsteht, wenn man das fein geriebene Chlorhydrat mit verdünnter Natronlauge und Äther eine Zeitlang anhaltend durchschüttelt. Dabei nimmt die anfangs braungrüne, ätherische Lösung eine rein rote Farbe an und zeigt starke, rote Fluorescenz. Nach dem Trocknen und Eindampfen des Äthers hinterbleibt die Farbbase als sehr schnell in blumenkohl-artigen Warzen krystallisierender, brauner Sirup. Aus 50-prozentigem Alkohol erscheint die Base in Form stark bronzeglänzender, brauner, rhombischer Blättchen, welche sich durch Ausfüllung der Zwischenräume zwischen den Ästen eines schiefen Kreuzes bilden. Schmp. 99.5—100°. Ist sehr leicht in Äther und Essigäther, leicht in Chloroform, Aceton, Alkohol und Petroläther, sehr schwer löslich in Wasser.

Bi-(äthyl-dimethyl-pyrrol)-chlor-methan.

Die salzsaure Mutterlauge der Farbbase wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und dann mit Äther erschöpft. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde im Vakuum zur Entfernung überschüssigen Hämopyrrols auf ca. 130—140° erhitzt und das Pyrrol

abdestilliert. Der Destillationsrückstand ist rotbraun und erstarrt noch in der Wärme krystallinisch. Er wurde mit absolutem, kochendem Alkohol aufgenommen und die Lösung nach dem Erkalten mit Äther bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Das chlorierte Produkt scheidet sich dann in reichlicher Menge als gelbe Krystallisation aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in Form langer, dünner, verfilzter, gelber Nadeln erscheint. Der Körper sublimiert, ohne zu schmelzen, nahezu unzersetzt mit gelber Farbe und ist leicht in Chloroform, Alkohol, schwer in Äther, Aceton, Petroläther, sehr schwer löslich in Essigäther und Wasser.

0.1553 g Sbst.: 0.3978 g CO₂, 0.1250 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 715 mm). — 0.2126 g Sbst.: 0.1080 g AgCl.

C₁₇H₂₅N₂Cl. Ber. C 69.74, H 8.54, N 9.57, Cl 12.14.
Gef. » 69.86, » 9.00, » 9.69, » 12.55.

Bi-(propionyl-dimethyl-pyrryl)-methen.

2 g Phonopyrrol-carbonsäure a wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 7 ccm Kalilauge (1 : 1) mit 2 ccm Chloroform schwach erhitzt. Es trat stürmische Reaktion ein unter Abscheidung von Kaliumchlorid. Dann wurden noch allmählich 13 ccm Chloroform zugegeben und eine Viertelstunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Verdünnen mit 20 ccm Wasser und Ablassen des Chloroforms, sowie einmaligem Ausschütteln mit Äther wurde die wäßrige Lösung mit verdünnter Salzsäure zur stark sauren Reaktion versetzt. Nach dem Abkühlen schied sich das Chlorhydrat des Farbstoffes in hellziegelroten, grünschillernden, langen, oft spiralförmig gebogenen, prismatischen Nadeln ab. Umkrystallisieren kann man die Substanz entweder aus salzsäure-haltigem Wasser oder 30-prozentigem Alkohol. Bei 205° färbt sich das Salz dunkel und zersetzt sich unter gleichzeitiger Verkohlung gegen 215°.

0.1614 g Sbst.: 0.3543 g CO₂, 0.1003 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 9.6 ccm N (13°, 707 mm). — 0.1971 g Sbst.: 0.0741 g AgCl.

C₁₉H₂₅N₂O₄Cl. Ber. C 59.84, H 6.60, N 7.34, Cl 9.44.
Gef. » 59.87, » 6.95, » 7.16, » 9.38.

Die Substanz ist leicht in Alkohol, ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure, schwer in Chloroform, Essigäther, nicht löslich in Äther.

Die freie Base entsteht beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Lösung unter Äther als hochrotes Krystallpulver, das aus Eisessig durch Äther in Form von derben, kleinen, schwach grünglänzenden, hochroten Prismen gefällt wird. Schmp. 240°.

Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats zeigt ein ähnliches Spektrum wie das Derivat des Hämopyrrols. Die spektralanalytische Untersuchung der vorliegenden Stoffe werden wir genauer ausführen, sowie wir im Besitz größerer Substanzmengen sind.

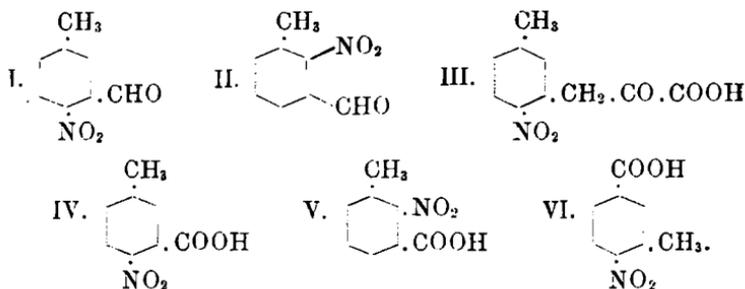
60. Fritz Mayer: Über die Konstitution zweier Nitro-*m*-toluylaldehyde.

(Eingegangen am 17. Januar 1914.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut des Phys. Vereins und der Akad. zu Frankfurt a. M.]

Nach dem D. R.-P. Nr. 113604 der Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon¹⁾ kann man durch Nitrieren von *m*-Toluylaldehyd zwei Nitro-aldehyde erhalten, in welchen die Nitrogruppe benachbart zur Aldehydgruppe steht. Die Patentschrift schreibt vor, das Reaktionsprodukt nach dem Nitrieren im hohen Vakuum zu fraktionieren; es soll sich dann in der Kälte in den ersten 2 Dritteln ein Aldehyd vom Schmp. 64°, in dem letzten Drittel ein solcher vom Schmp. 44° krystallisiert abscheiden.

Die *ortho*-Stellung der Nitrogruppe zur Aldehydgruppe ist einwandfrei bewiesen, weil beide Aldehyde sich in Indigoderivate²⁾ überführen lassen. Demnach können für beide nur die Formeln I und II in Frage kommen:



Die Verteilung auf die beiden Aldehyde ist der Literatur³⁾ nach so vorgenommen, daß dem Aldehyd vom Schmp. 44° die Formel II, dem Aldehyd vom Schmp. 64° die Formel I zuerteilt worden ist.

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie VI, 128.

²⁾ P.-Ann. S 11980. Friedländer, a. a. O. VI, 571.

³⁾ Beilstein, Ergänzungsband III, 40.