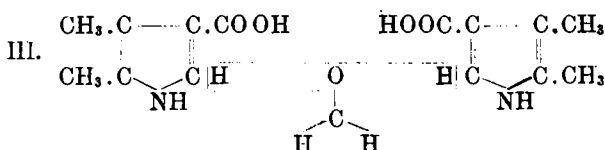


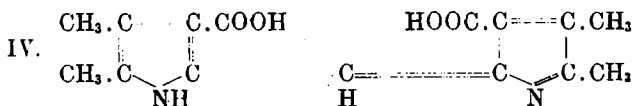
an das Spektrum gewisser Chlorophyll-Derivate, besonders an dasjenige des Phytochlorins *e*; während die Farbstoffe nach Schema I ein dem Bilirubin ähnliches Spektrum zeigen. Leider ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, die Farbstoffe aus Perchloräthan vom neuen Typus krystallisiert zu erhalten, so daß wir bis jetzt über ihre Konstitution nichts Bestimmtes aussagen können; jedoch ist es sehr wahrscheinlich, daß sie dem Typus II angehören. Wir hoffen, durch Übertragung der Reaktion auf geeignetere und leichter zugängliche Pyrrolderivate als das Hämopyrrol *b* die Frage in absehbarer Zeit entscheiden zu können.

Besonders wichtig erscheint uns die Beobachtung, daß bei Einwirkung von Chloral und Glyoxal auf die Pyrrole unter bei weitem milderen Bedingungen direkt ähnliche Farbstoffe entstehen — Versuche, über welche wir bald berichten zu können hoffen.

Ferner haben wir versucht, auf indirektem Wege, nämlich durch Oxydation der Formaldehyd-Kondensationsprodukte der Pyrrole, zu ähnlichen oder denselben Farbstoffen zu gelangen, wie durch Kondensation mit Chloroform. Wir haben z. B. die α,β -Dimethyl-pyrrol- β' -carbonsäure in alkoholischer Lösung mit Formaldehyd unter Vermittlung von Salzsäure kondensiert:



in ähnlicher Weise, wie zuerst v. Baeyer¹⁾ Pyrrol und Aceton zum sogenannten Aceton-pyrrol kondensiert hat. Wir haben erwartet, daß sich solche Kondensationsprodukte zu ähnlichen Farbstoffen oxydieren lassen mußten, wie sie durch Kondensation mit Chloroform und Pyrrolen direkt entstehen. Im vorliegenden Falle wäre also ein Farbstoff von der Konstitution:



¹⁾ B. 19, 2184 [1886]; später haben auch andere Forscher diese Reaktion benutzt, z. B. Colacicchi, R. A. L. 20, II, 312; Pictet und Rilliet, B. 40, 1166 [1907]; Feist, B. 35, 1649 [1902] und folgende; H. Fischer und E. Bartholomaeus, H. 87, 255 usw., ohne aber ähnliche Farbstoffe beobachtet zu haben, wie wir sie erhielten.

oder sein Anhydrid zu erwarten gewesen. In der Tat entsteht ein purpurroter Farbstoff von ähnlichem Spektrum wie dasjenige der Pyrrol-methene; jedoch vollzieht sich die Farbstoffbildung hier unter Nebenreaktionen am selben Molekül, welche es uns wünschenswert erscheinen lassen, die Ergebnisse des genaueren Studiums erst später im Zusammenhang mitzuteilen. Durch diese Veröffentlichung wollen wir uns die ungestörte Bearbeitung dieses Kapitels sichern.

Wir benutzen diese Gelegenheit, um mitzuteilen, daß auch das α, α' -Dimethyl-pyrrol und das α, β -Dimethyl-pyrrol mit Chloroform ähnliche Farbstoffe liefern, wie das Hämopyrrol *b*, resp. ihre Monocarbonsäuren mit Formaldehyd Kondensate geben, welche durch Oxydation in ähnliche Farbstoffe verwandelt werden können.

Experimentelles.

Einwirkung von Perchlor-äthan auf Hämopyrrol *b* im Einschlußrohr.

1. Bi-(äthyl-dimethyl-pyrrol)-methen (I). 2 g Hämopyrrol *b* wurden mit 5 g Perchloräthan, 5 ccm Kalilauge (1:1) und 30 ccm Alkohol 2 Stunden auf 185—200° im Einschlußrohr erhitzt. Die rötlich-braun gewordene Lösung wurde mit Wasser und Alkohol aus dem Rohr in einen Kolben gespült und die flüchtigen Substanzen mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei schied sich ein stark grün schillerndes Harz ab, während die Flüssigkeit rotbraune Farbe behielt. Harz und siedendheiße Lösung wurden durch Filtration getrennt. Schon aus der heißen klaren Lösung schied sich nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure ein grünschillerndes, krystallisiertes Chlorhydrat ab. Die beste Ausbeute betrug 15% des Hämopyrrols *b*. Das Salz wurde in möglichst wenig Chloroform heiß gelöst und die Lösung mit viel Äther versetzt, wobei beim Erkalten das Chlorhydrat in prächtigen, flachen, prismatischen Blättchen ausfiel.

0.1256 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0964 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 725 mm). — 0.1506 g Sbst.: 0.0760 g AgCl.

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

Gef. » 69.62, » 8.58, » 9.65, » 12.48.

Die Substanz ist identisch mit dem aus Hämopyrrol *b* und Chloroform gewonnenen Dipyrrol-methen (I). Um dies zu erhärten, wurde die freie Base in der früher (l. c.) beschriebenen Weise dargestellt und aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Große, rhombische Blättchen von Bronzeglanz. Schmp. 99.5—100°, scharf.

0.0810 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 710 mm).

$C_{17}H_{24}N_2$. Ber. N 11.09. Gef. N 10.94.

Molekulargewichtsbestimmung der freien Base: In Benzol durch Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 256. Gef. 248.

2. Farbstoffe vom Typus II (?). Die Art des Verlaufs der Reaktion von Perchloräthan auf Hämopyrrol *b* ist abhängig von sehr engen Temperaturgrenzen. Unter 185° und über 200° entsteht das kristallisierte Chlorhydrat überhaupt nicht, und die Natur des amorphen Farbstoffs, der zwischen 185° und 190° entsteht, ist eine andre als des zwischen 190° und 200° gebildeten Farbstoffs, wie die spektralanalytische Untersuchung ergab.

a) Versuch bei 185—190°. Das nach der Dampfdestillation abfiltrierte Harz wird nach dem Erkalten vollständig fest. Es wurde mit Äther aufgenommen, wobei sich fast alles mit grüner Farbe löste. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende Harz wurde mit siedendem Petroläther extrahiert. Die ersten Extrakte sind rein grün und als die späteren Extrakte braunviolette Farbe anzunehmen begannen, wurde die Extraktion unterbrochen. Die vereinigten grünen Petroläther-Auszüge wurden stark eingeeengt und nach dem Erkalten schied sich ein Teil des Farbstoffs in dunkelblaugrünen amorphen Flocken ab; die Mutterlauge nahm dabei eine schwach grünstichig blaue Farbe an. Nach dem Eindampfen hinterbleibt der amorphe Farbstoff, der einen starken Kupferglanz besitzt und in dünnen Schichten rein blau erscheint: Farbstoff *a*.

b) Versuch bei 200°. Das hierbei entstehende Harz wurde genau so wie bei *a* behandelt. Die schließlich erhaltene petrolätherische Mutterlauge zeigt hier rein blaue Farbe. Das Aussehen des festen gleichfalls amorphen Farbstoffs *b* ist ganz gleich dem des Farbstoffs *a*. Spektralanalytisch zeigen sich aber deutliche Unterschiede. Da wir bis jetzt beide Farbstoffe nur in amorpher Form erhielten, so haben wir sie nur spektralanalytisch untersucht.

Spektralanalytische Untersuchung der Farbstoffe.

Die Absorptionsspektren wurden in 15 mm Schichtstärke von Lösungen gemessen, welche 0.025—0.03 g der Substanzen im Liter Äther enthielten und sind in folgender Tabelle aufgezeichnet, welcher wir zum Vergleich die Spektren von Phytychlorin *e* und Hydrobilirubin hinzusetzen.

säuern der alkalischen Lösung als hochrote, feine, in Alkohol, Äther, Chloroform usw. ganz unlösliche, sehr kleine, flache Prismen vom Schmp. 240°. Gereinigt wurde die Substanz durch Umfällen aus Natronlauge.

0.1240 g Sbst.: 0.3027 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 724 mm).

C₁₈H₂₄N₂O₄. Ber. C 66.28, H 6.97, N 8.14.

Gef. » 66.57, » 7.36, » 8.13.

Spektrum des Chlorhydrats siehe Tabelle.

Kondensation von α,β -Dimethyl-pyrrol- p' -carbonsäure mit Formaldehyd.

3 g der Pyrrol-carbonsäure wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 5 ccm 40-prozentiger Formalinlösung mit drei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach wenigen Augenblicken begann die Krystallisation des Kondensationsproduktes, und nach kurzer Zeit erstarrte die ganze Masse zu einem farblosen Krystallbrei; er wurde nach dem Abfiltrieren aus Alkohol umkrystallisiert, in welchem sich die Substanz im Verhältnis ca. 1 : 300 löst.

Farblose, prismatische Stäbchen vom Schmp. 247° unter Gasentwicklung. Ausbeute 2.2 g reine Substanz.

0.1293 g Sbst.: 0.3136 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1128 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 722 mm).

C₁₅H₁₆N₂O₃. Ber. C 66.17, H 5.88, N 10.29.

Gef. » 66.15, » 6.88, » 10.08.

Die Analyse ergibt also, daß das Anhydrid der zu erwartenden Dicarbonsäure entstanden ist.

Die Substanz löst sich leicht in Natronlauge, schwer in heißem Alkohol und ist in Wasser und Äther fast unlöslich.

Farbstoff aus diesem Bi-(α,β -dimethyl-pyrryl)-methan- β,β' -dicarbonsäure-anhydrid.

Wird die Dicarbonsäure in alkalischer Lösung durch Erwärmen mit einer wäßrigen Lösung von Ferricyankalium oxydiert, so fällt aus der Flüssigkeit beim Ansäuern ein dunkelvioletter Farbstoff in amorphen Flocken aus. Besser gelingt die Oxydation der Säure, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Ferrichlorid kurze Zeit kocht. Beim Einengen der mit konzentrierter Salzsäure versetzten, dunkel kirschroten Lösung fällt das Chlorhydrat des neuen Farbstoffs als mikrokristallinisches, dunkelviolett Pulver mit schwachem grünlichem Metallglanz aus, das in Wasser fast unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich leicht mit

blutroter Farbe löslich ist. Von Natronlauge wird die Substanz nicht aufgenommen, woraus hervorgeht, daß die Carboxylgruppen bei der Oxydation verschwunden sind. Die Analyse bestätigt dies; jedoch haben wir die Reinigung der Substanz wegen Materialmangels noch nicht soweit treiben können, daß die Analyse ein völlig befriedigendes Resultat ergeben hätte.

0.1646 g Sbst.: 0.4081 g CO₂, 0.0960 g H₂O — 0.1285 g Sbst.: 12.2 ccm N (10°, 708 mm). — 0.1758 g Sbst.: 0.1077 g Ag Cl.

C₁₃H₁₅N₂Cl. Ber. C 66.52, H 6.39, N 11.98, Cl 15.13.

Gef. » 67.62, » 6.52, » 10.67, » 15.07.

Der α,β -Dimethyl-pyrrol- β -carbonsäureester liefert mit Formaldehyd ein ganz ähnliches Kondensationsprodukt wie das vorhin beschriebene. Dieses Kondensationsprodukt, welches bei 224.5° schmilzt, kann durch Ferrichlorid oder alkalisches Ferricyankalium in einen hoch-ziegelroten, in Form verfilzter, feiner Nadeln krystallisierenden Farbstoff vom Schmp. 212° verwandelt werden.

168. R. Stollé: Über Methyl-thionaphthenchinon.

(Eingegangen am 27. März 1914.)

Das vor kurzem beschriebene Verfahren¹⁾ zur Darstellung N-substituierter Isatine — Einwirkung von Oxalylchlorid auf monosubstituierte Aniline — läßt sich entsprechend auch zur Gewinnung von Thionaphthenchinonen verwenden. Zu einer ätherischen Lösung von Thiokresol²⁾ (1 Mol.) wurde eine ätherische Lösung von Oxalylchlorid (1½ Mol.) langsam zugetropft; das noch einige Zeit am Rückflußkühler erwärmte Gemisch wurde eingedunstet und das rückständige, dickflüssige Chlorid, das in der Kältemischung erstarrte, möglichst im luftverdünnten Raum über Kali von überschüssigem Oxalylchlorid befreit.

Erwärmen des Thiokresyl-oxalsäurechlorids in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Aluminiumchlorid ergab Methyl-thionaphthenchinon:



¹⁾ B. 46, 3916 [1913].

²⁾ Der Badischen Anilin- und Sodafabrik sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von *p*-Toluolsulfochlorid und Oxalylchlorid bestens gedankt.