

hierbei kurzes Erhitzen auf 100° nicht zu fürchten. Schließlich verdünnt man entsprechend mit Eiswasser.

6. Das Sulfat des 3-Amino-phenazoxoniums wurde genau wie das analoge Thioniumsalz aus der ätherischen Lösung der Base (sie ist citronengelb gefärbt) mit ätherischer Schwefelsäure gefällt. Es bildet ein gelblichrotes, in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Die übrigen Oxoniumsalze wurden ebenfalls wie die entsprechenden Thionium-Verbindungen behandelt.

Lausanne, Org. Laboratorium der Universität, 9. Mai 1914.

304. J. Grabowski und L. Marchlewski: Synthese des Hämopyrrols I.

[Vorläufige Mitteilung].

(Eingegangen am 20. Juni 1914.)

Mit »Hämopyrrol I« bezeichnete im Jahre 1908 der eine von uns¹⁾ denjenigen Bestandteil des Rohhämopyrrols von Nencki und Zaleski, welcher mit Diazoniumsalzen einen rot gefärbten Azofarbstoff liefert. Im Jahre 1912 zeigten wir, daß dieser Rohhämopyrrol-Bestandteil nur β, β' -Methyl-äthyl-pyrrol sein kann. Der Beweis beruhte auf einem Vergleich des genannten Azofarbstoffs mit Azofarbstoffen, welche aus synthetischen β, β' -Dialkyl-pyrrolen gewonnen wurden²⁾. Ungefähr gleichzeitig isolierten Piloty und Stock³⁾ aus dem Roh Hämopyrrol durch fraktionierte Destillation ebenfalls Methyl-äthyl-pyrrol. Damit wurde bewiesen, daß die »Lösung der Hämopyrrolfrage« Fischer und Bartholomäus⁴⁾ nicht gelungen war. Sie übersahen das β, β' -Dialkyl-pyrrol-Derivat.

Die Synthese des β, β' -Methyl-äthyl-pyrrols gelang uns bis jetzt nur durch die pyrogene Reduktion des Methyl-äthyl-maleinimids. Weitere Reduktionsverfahren, über welche ausführlich an andrem Orte berichtet werden soll, verblieben erfolglos. Die Reduktion des Methyl-äthyl-maleinimids wurde unter den folgenden Bedingungen ausgeführt. 3 g Calciumoxyd-hydrat wurden mit 30 g Zinkstaub vermengt in eine kleine tubulierte Retorte gebracht und mit einer dünnen Schicht reinen Zinkstaubes bedeckt. Hierauf kam eine Mischung von 1 g Imid, welches mit 50 g Zinkstaub verrieben war. Der Hals der Retorte stand vermittels eines Luftkühlers mit einem mit Wasser be-

¹⁾ Bio. Z. **10**, 435 [1908]. ²⁾ H. **81**, 86 [1912]. ³⁾ A. **392**, 215 [1912].

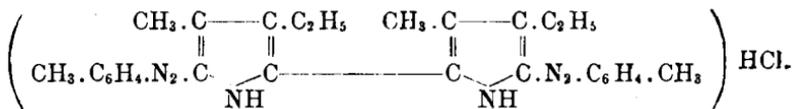
⁴⁾ B. **45**, 1979 [1912].

schiekten Kolben in Verbindung, durch den Tubus wurde ein CO_2 -Strom zugeführt. Nachdem die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt war, wurde die Retorte zur schwachen Rotglut erwärmt. Bald destillierte ein dickes Öl ab, welches zunächst auf der Oberfläche des Wassers schwamm, dann aber gelöst wurde. Nachdem die Destillation des Öles aufhörte, wurde der ganze Apparat mit Alkohol ausgespült und der Alkohol dem Wasser der Vorlage einverleibt und endlich nochmals im CO_2 -Strom destilliert. Das Destillat gab mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung und mit dem Ehrlichschen Reagens einen roten Farbstoff. Es wurde fünfmal mit im ganzen 400 ccm Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde sodann mit *p*-Toluol-diazoniumchlorid kombiniert; es wurde dabei genau so verfahren wie früher¹⁾ beim Hämopyrrol beschrieben. Die ätherische Lösung des Farbstoffgemisches wurde stark konzentriert und längere Zeit stehen gelassen. Es schieden sich nach und nach rotbraune und blaue Krystalle ab, die in folgender Art getrennt wurden. Das Gemisch wurde mit Chloroform übergossen, wobei die rotbraunen Krystalle zum größten Teil ungelöst blieben, während die blauen in Lösung gingen. Letztere Lösung wurde stark konzentriert und mit dem doppelten Volumen 96-proz. Alkohol versetzt; bald schieden sich prächtig glitzernde, blaue Krystalle ab, die zur weiteren Reinigung noch zweimal derselben Prozedur unterworfen wurden. Schmp. 252°.

Die Analysen ergaben:

1. 4.242 mg Sbst.: 10.73 mg CO_2 , 2.65 mg H_2O , entsprechend 68.99% C und 6.99% H.
2. 4.830 mg Sbst.: 12.23 mg CO_2 , 2.92 mg H_2O , entsprechend 69.06% C und 6.76% H.
3. 3.663 mg Sbst.: 0.561 ccm N (18°, 732 mm), entsprechend 17.30% N.
4. 4.976 mg Sbst.: 0.765 ccm N (19°, 720 mm), entsprechend 17.02% N.
5. 3.818 mg Sbst.: 1.195 mg AgCl, entsprechend 7.74% Cl.

Für den Farbstoff:



Ber. C 68.74, H 6.81, N 17.20, Cl 7.25.

Gef. > 69.02, > 6.87, > 17.16, > 7.74²⁾.

Wie ersichtlich, stimmen die Werte gut überein. Wir haben hier einen Repräsentanten einer neuen Farbstoffgruppe, auf die der eine von uns besonders mit J. Robel bereits mehrmals aufmerksam

¹⁾ Bio. Z 10, 435 [1908].

²⁾ Eine zweite Bestimmung ergab 7.50% Cl.

machte. Die obige Formel soll übrigens nur zum Ausdruck bringen, daß der untersuchte Farbstoff die Zusammensetzung des Chlorhydrates einer Kombination zweier Moleküle des Monoazofarbstoffs vorstellt.

Der in Chloroform unlösliche Anteil wird mit warmem Alkohol behandelt, wobei er sich leicht löst; die Lösung wird sodann behutsam alkalisch gemacht, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird konzentriert und mit einigen Tropfen salzsäurehaltigen Äthers versetzt; sehr bald scheiden sich rotbraune Nadelchen ab, die noch zweimal auf gleiche Art gereinigt werden. Schmp. 256°.

1. 4.672 mg Sbst.: 11.42 mg CO₂, 2.92 mg H₂O, entsprechend 66.65% C und 6.99% H.

2. 4.280 mg Sbst.: 10.415 mg CO₂, 2.695 mg H₂O, entsprechend 66.37% C und 7.05% H.

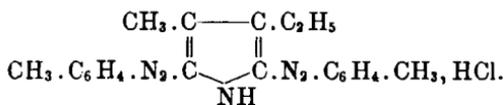
3. 4.009 mg Sbst.: 9.76 mg CO₂, 2.51 mg H₂O, entsprechend 66.40% C und 7.01% H.

4. 3.535 mg Sbst.: 0.554 ccm N (19°, 728 mm), entsprechend 17.55% N.

5. 3.547 mg Sbst.: 0.559 ccm N (18°, 727 mm), entsprechend 17.68% N.

6. 5.280 mg Sbst.: 1.991 mg AgCl, entsprechend 9.33% Cl.

Die Formel:



Ber. C 66.01, H 6.35, N 18.34, Cl 9.29.

Gef. » 66.47, » 7.01, » 17.62, » 9.33.

Erwähnt sei, daß mitunter die beschriebenen Isolierungsmethoden der beiden Farbstoffe etwas modifiziert werden müssen.

Kombiniert man Roh-Hämopyrrol, ob aus Hämin oder aus Chlorophyllanen gewonnen, mit Toluoldiazoniumchlorid, so erhält man Farbstoffe, die genau die gleichen Eigenschaften haben, wie die synthetisch erhaltenen oben beschriebenen. Dieser Umstand beweist eben die Anwesenheit des β, β' -Methyl-äthyl-pyrrols in den Roh-Hämopyrrolen, was auch bereits früher von uns behauptet wurde und was den Hrn. H. Fischer und Eismayer¹⁾ unbekannt geblieben war.

Die Analysen verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Hans Lieb (Graz), wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank abstatten möchten.

Krakau, im Juni 1914.

¹⁾ B. 47, 1820 [1914].