

361. O. Piloty, W. Krannich und H. Will:

Zur Konstitution des Blutfarbstoffs:

Dipyrryl-methen-Derivate mit Farbstoffcharakter. III.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli 1914.)

Wir haben in den beiden ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand¹⁾ über eine in der Pyrrolreihe neue Reaktion berichtet, welche durch Einwirkung von Chloroform und Kali mit nachfolgender Behandlung durch Salzsäure zu neuen dem Bilirubin ähnlichen Farbstoffen führte. In der letzteren Abhandlung teilten wir mit, daß wir bei Anwendung von Perchloräthan an Stelle von Chloroform ebenfalls ähnliche Farbstoffe erhalten hatten, und daß Chloral und Glyoxal ein von den gewöhnlichen Aldehyden abweichendes Verhalten zeigten, indem hier direkt Farbstoffe sich bilden, während die gewöhnlichen Aldehyde die ungefärbten Dipyrryl-methane liefern. Die experimentelle Verfolgung dieser neuen Erfahrung suchten wir uns durch folgenden Satz zu sichern²⁾: »Besonders wichtig erscheint uns die Beobachtung, daß bei Einwirkung von Chloral und Glyoxal auf die Pyrrole unter bei weitem milderer Bedingungen direkt ähnliche Farbstoffe entstehen — Versuche, über welche wir bald berichten zu können hoffen«. Trotzdem haben H. Fischer und K. Eismayer zwei Monate später³⁾ eine Abhandlung über die Einwirkung von Glyoxal auf Pyrrole veröffentlicht. Dies erstaunliche Verfahren suchten die Autoren durch folgenden Satz zu rechtfertigen: »Auf den leichten Übergang der Dipyrryl-methane in urobilin-ähnliche Farbstoffe haben wir wiederholt aufmerksam gemacht und uns das genaue Studium vorbehalten. Inzwischen haben die eben genannten Forscher die Bearbeitung dieses Themas in die Hand genommen und unsere Untersuchungen in dieser Richtung vielleicht überflüssig gemacht«. Den »ausdrücklichen Vorbehalt« finden wir an der von H. Fischer und K. Eismayer selbst zitierten Stelle⁴⁾ in folgenden Worten: »Selbstverständlich werden wir die oben erwähnten synthetischen Pyrrole in der hier skizzierten Richtung eingehend untersuchen. Beobachtungen, die auf Übergänge in diesem Sinne gedeutet werden können, haben sich beim Erhitzen einiger Methylen-pyrrole mit Eisessig ergeben, indem hier Grünfärbung unter Auftreten eines charakteristischen Spektrums eintrat.«

¹⁾ B. 47, 400 [26. Jan. 1914]; 47, 1124 [23. März 1914].

²⁾ B. 47, 1125 [1914]. ³⁾ B. 47, 2019 [30. Mai 1914]. ⁴⁾ H. 84, 267.

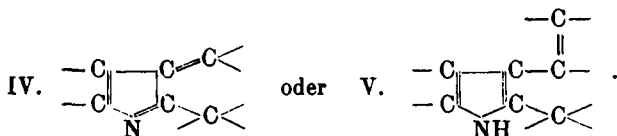
Die Fischerschen Arbeiten, sowie die vielen Untersuchungen anderer Forscher auf diesem Gebiete¹⁾ haben ergeben, daß Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd oder Aceton keine Farbstoffe mit Pyrrolen liefern, und daß die Kondensate, mit Eisessig erhitzt, grün gefärbte Lösungen ergeben, ohne daß definierte Farbstoffe isoliert werden konnten. Nach diesen Arbeiten hätte man also auch mit Glyoxal und Chloral keine Farbstoffe erwarten können. Unsere Arbeiten haben ergeben, daß Aldehyde der Pyrrole (Pyrrole mit Chloroform und Kali und dann mit Salzsäure behandelt) und ebenso Chloral und Glyoxal mit Pyrrolen krystallisierte Farbstoffe und daß Dipyrryl-methane mit Eisenchlorid oder Ferricyankalium gleichfalls definierte Farbstoffe liefern. Wir finden in den Fischerschen Arbeiten keine Andeutung, daß dieser Autor die Einwirkung von Chloroform und Kali auf Pyrrole studieren wollte, oder daß er mit Glyoxal oder Chloral auf Pyrrole eingewirkt hätte, oder daß er durch Oxydation der Dipyrryl-methane zu definierten Farbstoffen gelangt wäre, obwohl gelegentlich ein solcher Übergang sich sehr leicht von uns bewerkstelligen ließ²⁾ (siehe auch experimentellen Teil). Wir haben also in keinem Punkte geistiges Eigentum des Hrn. Fischer berührt oder einen »ausdrücklichen Vorbehalt« verletzt, während Hr. Fischer eine Arbeit über die Einwirkung von Glyoxal auf Pyrrole veröffentlichte, in welcher er sich unseren Gedankengang zu eigen machte, obwohl wir ausdrücklich auf das von den übrigen Aldehyden abweichende Verhalten von Glyoxal und Chloral aufmerksam gemacht haben (l. c.). Wir sind demnach berechtigt zu der Behauptung, daß H. Fischer und K. Eismayer diese erwähnte Arbeit unternommen haben ausschließlich angeleitet und veranlaßt durch unsere Mitteilung, daß Glyoxal mit Pyrrolen Dipyrryl-methen-ähnliche Farbstoffe liefert und nicht durch die eigenen Arbeiten des Hrn. Fischer.

Wir betrachten also diese Mitteilung von H. Fischer und K. Eismayer als ein durch keine eigenen Resultate berechtigtes Eindringen in ein von uns erdachtes und erworbenes Arbeitsfeld und müssen den Versuch, durch obige Sätze den Anschein hervorrufen zu wollen, als ob sich die Sache umgekehrt verhielte, als völlig unzulässig zurückzuweisen. Dieser Versuch ist auch sachlich unzulässig, weil ein derartiges publizistisches Verfahren zu überstürzten Publikationen führen muß, mit denen weder der wissenschaftlichen Arbeit, noch den Lesern, noch den Redaktionen der Veröffentlichungsorgane gedient ist. Eine solche überstürzte Publikation ist die Mitteilung

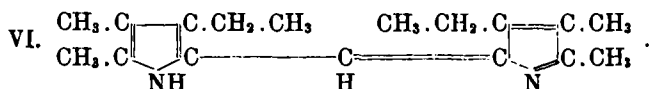
¹⁾ Siehe Literaturangaben in unserer Mitteilung B. 47, 1125 [1914].

²⁾ B. 47, 1130 [1914].

die Aufklärung des Farbstoffcharakters der ganzen Klasse dieser physiologischen Farbstoffe und präzisierten ihre Auffassung dahin, daß in diesen Farbstoffen Komplexe folgender Art anzunehmen seien:

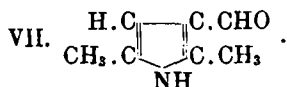


Von dieser Erwägung ausgehend, haben wir versucht, dem Bilirubin ähnliche Farbstoffe darzustellen durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf Pyrrole mit nachfolgender Behandlung mit Salzsäure, und auf diesem Wege tatsächlich¹⁾ Farbstoffe dieser Art erhalten, die wir Dipyrrol-methene nannten, und die dem Bilirubin sehr ähnliche Spektren zeigen, z. B.:



Diese Entdeckung führte uns zu dem Gedanken, daß, ebenso wie aus der farblosen Bilinsäure durch Oxydation die gelb gefärbte Dehydro-bilinsäure entsteht, solche Farbstoffe auch durch Oxydation der Kondensationsprodukte der Pyrrole mit Aldehyden, namentlich dem Formaldehyd, zu erhalten sein müßten. Und in der Tat fanden wir, daß durch Oxydation des Kondensationsproduktes von α, β' -Dimethylpyrrol- β -carbonsäureester und Formaldehyd mit Eisenchlorid ein kristallisierter Farbstoff der Art entsteht (l. c.), über den in der folgenden Mitteilung Genaueres berichtet wird.

Gegenstand der folgenden Abhandlung ist die Aufklärung der Entstehungsart der Dipyrrol-methen-Farbstoffe aus Pyrrolen mit Chloroform und Kalilauge, und zwar wurde zunächst untersucht das α, α' -Dimethyl-pyrrol und das α, β' -Dimethyl- β -acetyl-pyrrol. Beim Behandeln des α, α' -Dimethyl-pyrrols mit Chloroform und Kalilauge entstehen zwei Produkte. Das eine von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ ist der α, α' -Dimethyl-pyrrol- β -aldehyd,



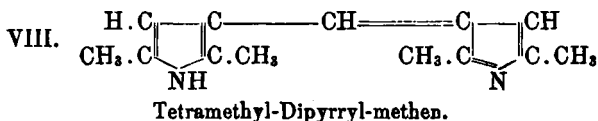
Dieser Aldehyd wurde schon von Plancher und Ponti²⁾ auf eine etwas umständliche Art aus α, α' -Dimethyl-pyrrol mit Chloroform und Kalilauge dargestellt. Als Nebenprodukte erhielten diese Forscher

¹⁾ B. 47, 400 [1914] und ebenda 47, 1124 [1914].

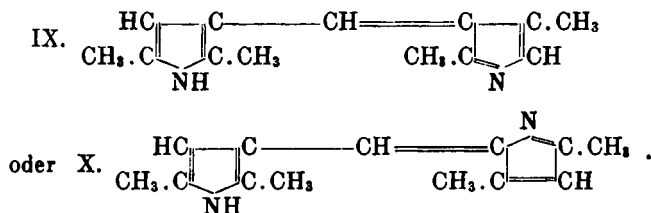
²⁾ R. A. L. 18, II, 469.

nach ihrem Verfahren flüssige gechlorte Pyridine, während wir einen chlorhaltigen festen Körper als zweites Einwirkungsprodukt erhielten, der nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$ besitzt und über dessen Natur wir z. Zt. nichts Bestimmtes aussagen können.

Der Aldehyd kondensiert sich unter Mitwirkung von Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) mit einem Molekül α,α' -Dimethyl-pyrrol unter lebhafter Erwärmung nahezu quantitativ zu dem Farbstoff



Solche Pyrrol-Aldehyde sind außer von Plancher und Ponti oder uns auch schon früher erhalten worden, so der Aldehyd des Pyrrols von Bamberger und Djerdjan¹⁾ und der Aldehyd des Trimethylpyrrols von Knorr und Heß²⁾. Es scheint aber, als ob diese Forscher eine Kondensation solcher Aldehyde mit Pyrrolen vor uns nicht versucht haben. Der Reaktionsverlauf beim α,α' -Dimethyl-pyrrol- β -aldehyd ist so klar, daß über die Entstehung der Dipyrryl-methene kein Zweifel mehr sein kann. Sie vollzieht sich ganz analog wie die Bildung von Farbstoffen in der Indolreihe, wie sie von W. König und seinen Schülern³⁾ beobachtet worden ist. Diese Aufklärung bietet die Möglichkeit, Dipyrryl-methene aus zwei verschiedenen Pyrrolen überall da aufzubauen, wo der Aldehyd der einen Komponente isolierbar ist. Wir haben z. B. den α,α' -Dimethyl-pyrrol- β -aldehyd mit α,β -Dimethyl-pyrrol kondensiert und ganz glatt einen Dipyrryl-methen-Farbstoff erhalten, für welchen folgende beiden Formeln möglich sind:



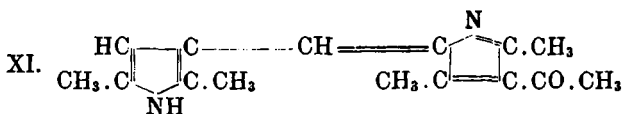
Ferner haben wir den α,α' -Dimethyl-pyrrol- β -aldehyd mit α,β -Dimethyl- β -acetyl-pyrrol kondensiert und hier ebenfalls, wenn auch nicht

¹⁾ B. 33, 536 [1900].

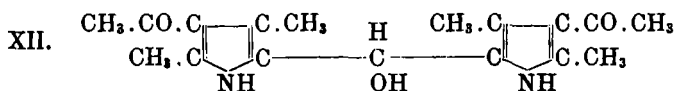
²⁾ B. 45, 2626 [1912].

³⁾ J. pr. [2] 84, 194; 85, 358; 86, 166; 87, 241.

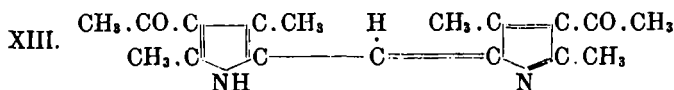
so glatt einen Dipyrrol-methen-Farbstoff erhalten, welchem wohl folgende Konstitution zukommt:



Nicht ganz so klar wie beim α, α' -Dimethyl-pyrrol liegt der Fall beim α, β' -Dimethyl- β -acetyl-pyrrol. Hier konnten wir den Aldehyd nicht in ganz reinem Zustand isolieren. Es entsteht zwar ebenfalls zuerst bei der Einwirkung von Chloroform und Kali ein farbloser, krystallisierter Körper, aber die Analysen ergaben keine ganz befriedigenden Resultate. Wahrscheinlich liegt ein Kondensationsprodukt von folgender Konfiguration vor:



Es S_2 verwandelt sich durch Einwirkung von Salzsäure dann mit ziemlich guter Ausbeute in das Dipyrrol-methen:



2-(α, β')-Tetramethyl-2- β -diacetyl-Dipyrrol-methen.

Experimentelles.

2-(α, α')-Tetramethyl-Dipyrrol-methen (Formel VIII).

35 g α, α' -Dimethyl-pyrrol werden in 150 g Chloroform und 250 ccm Alkohol aufgelöst und mit 65 ccm wäßriger Kalilauge (1 : 1) versetzt. Bald tritt von selbst unter lebhaftem Aufsieden der Flüssigkeit und unter Abscheidung von Kaliumchlorid die Reaktion ein, welche durch kurzes Aufkochen auf dem Wasserbad beendet wird. Durch Zusatz von viel Wasser wird das Salz aufgelöst und die chloroform-alkoholische Lösung getrennt. Nach dem Ablassen derselben wird die wäßrige Lösung noch zweimal mit Chloroform extrahiert und die Extrakte vereinigt. Man kann nun zur direkten Darstellung des Farbstoffs die Chloroformlösung vollständig eindampfen und den hellgelben Rückstand, der mit wenig farblosen Krystallen durchsetzt ist, mit ca. 30-prozentiger Salzsäure behandeln, worauf das Chlorhydrat des Farbstoffs unter lebhafter Erwärmung und dunkelbraunroter Färbung der Masse entsteht und nach dem Erkalten in feinen orange-roten Krystallnadeln auskrystallisiert. 4 g Pyrrol liefern so etwa 1.1 g des Farbsalzes. Aus der Mutterlauge kann durch Überchlorsäure noch

eine weitere Menge des Farbstoffs als Perchlorat abgeschieden und nach dem Alkalischemachen das unangegriffene Pyrrol zum Teil durch Dampfdestillation zurückgewonnen werden. Wir wollen aber hier die Aufarbeitung der Zwischenprodukte schildern. Zu diesem Zweck wird die stark eingeeengte chloroformische Lösung des Reaktionsgemisches zwischen Pyrrol und Chloroform mit Wasser versetzt und der Dampfdestillation unterworfen, wobei das überschüssige Pyrrol und das chlorhaltige Nebenprodukt übergehen, während der Aldehyd im Destillationsrückstand verbleibt neben einer geringen Menge eines braunen, in Wasser unlöslichen Harzes. Das Dampfdestillat wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Ätherextrakte werden sie möglichst rasch auf die gewöhnliche Weise im Vakuum vom Äther und Alkohol befreit und fraktioniert destilliert. Zwischen 60 und 69° bei ca. 11 mm gingen 14 g Öl und nach dem Wechseln der Vorlage gingen ferner zwischen 69 und 75° bei 9 mm 7.5 g Öl über. Im Destillationskolben bleibt eine nicht unerhebliche Menge des chlorhaltigen, krystallisierten Nebenproduktes zurück. Auch aus den Fraktionen 69—75° krystallisiert bei längerem Stehen das Chlorprodukt in schwach gelben konzentrisch gelagerten Nadeln aus. Es wurden im ganzen wiedergewonnen 9.7 g α, α' -Dimethylpyrrol, 8.5 g der chlorhaltigen festen Substanz und 7.5 g des Gemisches von Chlorprodukt und des höher siedenden Öles. Der Dampfdestillationsrückstand wird mit Chloroform extrahiert und die Extrakte nach dem Trocknen völlig eingedampft, wobei der Aldehyd als schwach rötliche Masse zurückbleibt, der durch Waschen mit etwas Äther eine geringe Menge sirupöser Bestandteile entzogen werden kann. Ausbeute 6 g Aldehyd.

α, α' -Dimethyl-pyrrol- β -aldehyd (Formel VII).

1 g des Aldehyds wird zur Reinigung in 6 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Gasolin bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen in Eis krystallisiert der Aldehyd in fast rein weißen Drusen, welche von gezackten Blättchen gebildet werden, aus. Schmp. 141°.

0.1934 g Sbst.: 0.4851 g CO₂, 0.1351 g H₂O. — 0.1639 g Sbst.: 0.4096 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.1704 g Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 715 mm).

C₇H₉NO. Ber. C 68.29, H 7.31, N 11.38.
Gef. » 68.41, 68.15, » 7.76, 7.71, » 11.26.

Molekulargewicht in Benzol durch Siedepunktserhöhung:
Mol.-Gew. Ber. 123. Gef. 138, 139.

Der Aldehyd reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht, gibt Fichtenspanreaktion, wird durch Ferricyan-

kalium nicht oxydiert und reagiert nicht mit Benzoylchlorid. Er löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Chloroform leicht, in Äther schwer und in Petroläther nicht.

Beim Anfeuchten mit konzentrierter Salzsäure erwärmt sich der Aldehyd sehr stark und bildet eine feste Masse, die sehr unbeständig ist und bei 60° schmilzt. Beim Versuch, die Substanz umzukristallisieren, aus Wasser oder Äther, erhält man wieder den ursprünglichen Aldehyd.

Kondensation des α, α' -Dimethyl-pyrrol- β -aldehyds
mit α, α' -Dimethyl-pyrrol.

2 g des Aldehyds und 2 g α, α' -Dimethyl-pyrrol werden in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, wobei unter lebhafter Erwärmung Dunkelbraunfärbung und die Kondensation eintritt. Darauf wird eine Minute auf dem Wasserbade erwärmt, und dann erstarrt bei Eiskühlung die ganze Masse zu einem Brei orangeroter, feiner Nadeln, welche das Chlorhydrat des neuen Farbstoffs darstellen; er wird abgesaugt, und es hinterbleiben 2.6 g Farbstoffsalz. Die Mutterlaugen werden mit 5 Tropfen 70-prozentiger Überchlorsäure versetzt, wodurch 0.4 g Perchlorat gefällt wird. Die Ausbeute des Farbstoffs betrug demnach 76% der Theorie.

Chlorhydrat. Zur Reinigung wird das Salz in kaltem, absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig mit Äther versetzt, wobei das Salz in derben, rotbraunen Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz auskristallisiert. Sie schmelzen nicht, sondern sintern etwas bei 250° zusammen und verkohlen erst bei sehr hoher Temperatur. Diese Kohle des Chlorhydrats ist sehr schwer verbrennlich, und wir konnten bei der Analyse dieses Salzes keine gut stimmenden Werte für den Kohlenstoff erhalten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1777 g Sbst.: 0.4069 g CO₂, 0.1229 g H₂O. — 0.1636 g Sbst.: 17.5 ccm N (21°, 718 mm). — 0.1901 g Sbst.: 0.1137 g AgCl.

C₁₃H₁₇N₂Cl. Ber. C 65.96, H 7.19, N 11.84, Cl 15.01.

Gef. » 62.45, » 7.65, » 11.79, » 14.80.

Da die andren Salze des Farbstoffs auch für Kohlenstoff gute Werte liefern, so haben wir uns mit diesen Analysen begnügt. Erwähnt mag noch werden, daß das Chlorhydrat, welches direkt und ohne Isolierung des Aldehyds dargestellt ist, einen chlorhaltigen, farblosen Körper hartnäckig festhält, welcher in Äther und Alkohol schwer löslich ist, keinen Schmelzpunkt besitzt und die Werte für den Kohlenstoff sehr stark hinaufdrückt.

Sulfat. Das schwefelsaure Salz kann man entweder aus der essigsäuren Lösung der Base oder aus der alkoholischen oder wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit verdünnter Schwefelsäure fällen oder endlich dadurch darstellen, daß man zur Kondensation direkt verdünnte Schwefelsäure anwendet. Das

Sulfat ist in Wasser etwas schwerer löslich als das Chlorhydrat und wird aus Alkohol umkrystallisiert, in dem es ebenfalls schwerer als das Chlorhydrat löslich ist. Es krystallisiert in orangeroten Nadeln mit braunem Oberflächenglanz, die beim langsamen Auskrystallisieren oft bis 5 mm lang werden können.

0.1621 g Sbst.: 0.3131 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 712 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.1120 g BaSO₄. — 0.1374 g Sbst.: 0.2644 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.0607 g Sbst.: 5.2 ccm N (21°, 720 mm).

C₁₂H₁₈N₂SO₄. Ber. C 52.35, H 6.04, N 9.39, S 10.74.
Gef. > 52.68, 52.48, > 6.26, 6.58, > 9.01, 9.42, > 10.54.

Perchlorat. Das überchlorsaure Salz ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol das charakteristischste Salz der Farbbase, und die letztere kann in Form dieses Salzes aus selbst ziemlich stark verdünnten Lösungen ihrer andren Salze als Perchlorat gefällt werden. Aus viel heißem Wasser (1:40) umkrystallisiert, bildet das Salz ebenfalls orangerote, feine Nadeln, die keinen Schmelzpunkt besitzen.

0.1901 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 14.4 ccm N (21°, 720 mm).

C₁₂H₁₇N₂ClO₄. Ber. C 51.92, H 5.66, N 9.32.
Gef. • 52.29, • 5.99, > 9.15.

Base. Die Salze des Farbstoffs werden in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, wobei die Base als gelbe, amorphe Flocken ausfällt, aus denen durch die genannten Säuren wieder die krystallisierten betreffenden Salze leicht erhältlich sind. Die Base ist in Alkohol, Chloroform, Aceton und Pyridin leicht, in Äther und Wasser schwer löslich. Aus Chloroform und Äther wurde die Base einmal in kleiner Quantität in Form kurzer, dicker Stäbchen erhalten. Sie ist unschmelzbar. Auch ein Phosphat wurde in langen, gelben Nadeln durch Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure zur wäßrigen Lösung des Chlorhydrats erhalten.

Die Spektren der sämtlichen Salze sind sehr ähnlich demjenigen, welches früher (l. c.) für das Dipyrrol-methen aus Hämopyrrol b beschrieben wurde.

Das chlorhaltige Nebenprodukt C₁₄H₂₀N₂Cl₂.

Es entsteht, wie oben erwähnt, stets neben dem Farbstoff bei der Einwirkung von Chloroform und Kali auf das α,α'-Dimethyl-pyrrol und zwar zu etwa 35—40% der Gesamtmenge des angewandten Pyrrols. Dieses Nebenprodukt befindet sich immer in den Destillaten des bei der Reaktion unverändert gebliebenen und zurückgewonnenen Pyrrols, aus welchem es entweder bei längerem Stehen auskrystallisiert oder durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann. Von

einem braunen, amorphen Begleiter wird die Substanz durch Auflösen in Benzol (1 : 25) und Fällen der braunen Flocken mit Petroläther befreit. Nach dem Eindampfen der benzol-petrolätherischen Lösung hinterbleibt eine fast farblose Masse, welche aus Toluol oder Aceton umkrystallisiert werden kann. Sie fällt in Drusen oder Prismen und schmilzt bei 177°. Über die Natur der Substanz können wir noch nichts aussagen.

0.1775 g Sbst.: 0.3826 g CO₂, 0.1095 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 14.2 ccm N (25°, 718 mm). — 0.2234 g Sbst.: 0.2279 g AgCl.

C₁₄H₂₀N₂Cl₂. Ber. C 58.54, H 6.97, N 9.76, Cl 24.73.

Gef. • 58.79, • 6.85, • 9.98, • 25.24.

Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung in Benzol:

Ber. 287. Gef. 287.

Außer diesem chlorhaltigen Produkt entsteht neben dem Aldehyd resp. dem Farbstoff noch ein stark aromatisch riechendes Öl, welches ungefähr 10° höher siedet als das regenerierte Pyrrol und im isolierten Zustande in Äther unlöslich ist. Dieses Produkt haben wir noch nicht weiter untersucht.

Kondensation des α, α' -Dimethyl-pyrrol- β -aldehyds mit α, β' -Dimethyl-pyrrol (Formel IX oder X).

0.5 g Aldehyd und 0.5 g Pyrrol werden mit 2.5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Unter lebhafter Erwärmung und dunkelbrauner Färbung tritt die Kondensation ein, und schon in der Wärme beginnt bald die Krystallisation des Farbstoffchlorhydrates, welches nach dem Absaugen in Wasser gelöst und durch Überchlorsäure fast quantitativ als Perchlorat gefällt wurde. Aus sehr viel kochendem Wasser umkrystallisiert, erscheint das Salz in feinen, bronzeglänzenden Nadeln vom Schmp. 250° (unter Zersetzung).

0.2068 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 13.7 ccm N (24°, 711 mm).

C₁₃H₁₇N₂O₄Cl. Ber. C 51.92, H 5.66, N 9.32.

Gef. • 52.04, • 6.02, • 9.29.

Kondensation von α, α' -Dimethyl-pyrrol- β -aldehyd mit α, β' -Dimethyl- β -acetyl-pyrrol (Formel XII und XIII).

0.5 g Aldehyd und 0.5 g Pyrrol werden mit einander gemischt und mit 2.5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Auch hier erfolgt Dunkelfärbung und Erwärmung. Das Chlorhydrat krystallisiert jedoch auch bei längerem Stehen in Eis nicht. Die Auflösung der Reaktionsmasse in verdünnter Salzsäure wird mit Überchlorsäure versetzt, worauf zunächst ein dunkelbraunes Harz ausfällt, das beim Reiben in

eingeleitet, geht sie von selbst weiter und wird beendet durch 5 Minuten langes Kochen. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt. Das Chloroform wird abgelassen und die Lösung mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Die filtrierten Chloroformextrakte werden schnell in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und mit ca. 10 ccm absolutem Alkohol versetzt. In Eis beginnt bald die Krystallisation, welche nach 1—2 Stunden beendet ist. Aus den Mutterlaugen kann etwa ein Drittel der angewandten Menge des Acetylpyrrols unverändert zurückgewonnen werden.

Das Zwischenprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert und erscheint daraus in kurzen, derben Prismen vom Schmelzpunkt (unscharf) 265°. Ausbeute 1.5 g umkrystallisiertes Produkt. Es ist luftempfindlich, färbt sich nach kurzer Zeit ziegelrot und gibt Fichtenspanreaktion. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in viel heißem Alkohol, Essigäther, schwerer löslich in Äther. Wir konnten bisher nicht ermitteln, ob die schlecht stimmenden Zahlen davon herrühren, daß die Substanz sehr luftempfindlich ist oder ein Gemisch darstellt oder sich schon in kurzer Zeit durch intramolekulare Reaktion verändert. Jedenfalls liefert sie bei der Behandlung mit Salzsäure in guter Ausbeute den reinen Farbstoff.

0.1428 g Sbst.: 0.3653 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.1259 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 720 mm). — 0.1371 g Sbst.: 12 ccm N (22°, 715 mm).

C₁₇H₂₂N₂O₃. Ber. C 67.55, H 7.28, N 9.27.

Gef. » 69.77, » 7.76, » 8.91, 9.53.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol liefert Werte zwischen C₁₇ und C₉, nämlich Mol.-Gew. Ber. 302 (für C₁₇) und 165 (für C₉). Gef. 213. Der hohe Schmelzpunkt der Substanz spricht indessen für C₁₇.

Farbstoffbildung aus dem Zwischenprodukt.

2 g des Produktes vom Schmp. 265° werden in einer Schale in 10 ccm konzentrierte, heiße Salzsäure eingetragen. Dabei färbt sich die Lösung sofort dunkelbraunrot und die Krystalle des Farbstoffchlorhydrats fallen fast momentan als stark blauschillernde Masse aus. Durch 1—2-stündiges Stehen im Eis wird die Krystallisation vollendet und die Masse durch einen Gooch-Neubauer-Tiegel abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.25 g. Das Salz krystallisiert in langgezogenen, oben und unten abgestumpften, oft als Nadeln ausgebildeten Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats mit blauem Oberflächenglanz. Schmp. 199° unter Gasentwicklung und Verkohlung. Das Salz ist fast unlöslich in

Wasser, schwer löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol, unlöslich in Äther.

0.1278 g Sbst.: 0.3021 g CO₂, 0.0840 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 720 mm). — 0.0896 g Sbst.: 7.1 ccm N (23°, 719 mm). — 0.2250 g Sbst.: 0.1003 g AgCl. — 0.2334 g Sbst.: 0.1045 g AgCl.

C₁₇H₂₁N₂O₂Cl. Ber. C 63.65, H 6.55, N 8.74, Cl 11.08.

Gef. » 64.47, » 7.35, » 8.75, 8.65, » 11.03, 11.08.

Base: Das Chlorhydrat wird in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit viel Chloroform einige Zeit geschüttelt. Die wäßrige Flüssigkeit wird mit Chloroform erschöpft und die Chloroformextrakte eingedampft. Der krystallinische Rückstand wird aus viel Alkohol umkrystallisiert; die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Base krystallisiert aus Alkohol in dicken, meist sechsseitigen, prismatischen Blättchen vom Schmp. 219°, brauner Farbe und grünem Oberflächenglanz.

0.1468 g Sbst.: 0.3871 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 12 ccm N (23°, 717 mm). — 0.1354 g Sbst.: 12.3 ccm N (19°, 715 mm).

C₁₇H₂₀N₂O₂. Ber. C 71.83, H 7.04, N 9.86.

Gef. » 71.92, » 7.53, » 10.37, 10.00.

Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung in Phenol:

Ber. 284. Gef. 282, 272.

Kondensation von Glyoxal-hydrat mit Phonopyrrol-carbonsäure (Formeln I und II).

1 g Phonopyrrol-carbonsäure wird mit 1.5 g Glyoxal bei 40° in absolut alkoholischer Lösung 2 Stunden lang stehen gelassen. Die Lösung färbt sich bald intensiv braun, und daraus krystallisiert nach dem Stehen im Eisschrank 0.42 g des krystallisierten Farbstoffs aus. Das Rohprodukt hat den Schmp. 217°. Die Farbbase krystallisiert in hellbraunroten, prismatischen Blättchen. Zur Reinigung wird das Produkt mit Alkohol und Äther gewaschen. Umkrystallisiert wird die Substanz aus viel kochendem Wasser oder Alkohol. Dabei hinterbleibt ein bei 240° schmelzender, krystallisierter Farbstoff, und aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Erkalten der Farbstoff vom Schmp. 217°. Ob beim Kochen mit diesen Solvenzien Spaltung des Rohprodukts in diese beiden Stoffe eintritt oder ob sie schon im Rohprodukt neben einander vorhanden sind, können wir zurzeit nicht entscheiden.

Der Farbstoff vom Schmp. 217° ist in warmem Eisessig leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in gelben, feinen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 224° aus, die wahrscheinlich ein Acetat darstellen. Mit Salzsäure liefert die Base leicht ein schön krystallisie-

rendes Salz in langen, prismatischen Nadeln mit grünem Oberflächen-
glanz. Die Base ist ferner sehr schwer löslich in Wasser und Alko-
hol und unlöslich in den meisten andren Solvenzien, leicht löslich in
Alkalien. Die Analyse deutet darauf hin, daß dem Farbstoff die
Formel I zukommt.

0.1390 g Sbst.: 0.3107 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 6.740 mg Sbst.: 14.885 mg
CO₂, 4.625 mg H₂O. — 0.1351 g Sbst.: 8.4 ccm N (22°, 721 mm). — 4.430 mg
Sbst.: 0.29 ccm N (27°, 713 mm). — 5.610 mg Sbst.: 0.34 ccm N (26°, 713 mm).

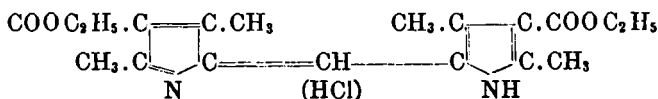
C₃₀H₃₆N₂O₆. Ber. C 61.35, H 6.61, N 7.18.
Gef. » 60.97, 60.24, » 6.99, 7.68, » 6.82, 7.06, 6.53.

Der neben diesem Farbstoff gefundene Farbstoff vom Schmp. 240°
ist nach Löslichkeit, Krystallform, Schmelzpunkt und Analyse iden-
tisch mit dem früher (l. c.) von uns entdeckten Tetramethyl-dipyr-
ryl-Dipyrryl-methen.

0.1007 g Sbst.: 7.7 ccm N (24°, 714 mm).

C₁₉H₂₄N₂O₄. Ber. N 8.14. Gef. N 8.26.

2-(α, β')-Tetramethyl-Dipyrryl-methen-2- β -di-carbon-
säureäthylester durch Oxydation aus dem Dipyrryl-methan-
Derivat mit Eisenchlorid.



4 g α, β' -Dimethyl-pyrrol-carbonsäureester werden in 9 ccm ab-
solutem Alkohol gelöst und mit 8 ccm Formalinlösung (40%) versetzt;
nach Zugabe von 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure erwärmt sich
die Lösung, und es scheidet sich teilweise schon in der Wärme, voll-
ständig beim Erkalten nahezu quantitativ das Kondensationsprodukt
als fast farblose, kurze, dicke Prismen aus. Schmp. 223.5°. Ausbeute
4 g. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, in
Äther schwer löslich.

0.2188 g Sbst.: 0.5257 g CO₂, 0.1488 g H₂O.

C₁₉H₂₆N₂O₄. Ber. C 65.89, H 7.51.
Gef. » 65.53, » 7.56.

Aus diesem Dipyrryl-methan-Derivat wird das Chlorhydrat des
Methen-Derivates folgendermaßen erhalten: 2 g des Methanderivates
werden in 75 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 4 g wasserfreiem
Ferrichlorid versetzt, wobei eine lebhaftere Reaktion unter Dunkel-
färbung der Lösung erfolgt. Nach minutenlangem Kochen scheidet
sich das Chlorhydrat des neuen Farbstoffes aus der wieder erkalteten
Lösung in feinen Nadelchen ab. Das Farbealz wird am besten aus

viel Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich in ziegelroten, feinen Nadelchen mit blauem Oberflächenglanz ausscheidet. Schwer löslich in Alkohol und Wasser, in Benzol und Äther unlöslich. Schmp. 215° (früher 212°). Es liegt das Chlorhydrat einer Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}N_2O_4$ vor.

0.1234 g Sbst.: 0.2730 g CO_2 , 0.0783 g H_2O . — 0.1101 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{19}H_{24}N_2O_4Cl$. Ber. C 59.92, H 6.58, N 7.36.

Gef. » 60.34, » 7.05, » 8.29.

362. Erich Schmidt:

Über alkylierte Iso-[acyl-glykokollester] und Phenylhydrazidoester.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Juli 1914.)

Durch Schütteln ätherischer Lösungen von Iminoäthern und der in naher Beziehung stehenden Iminokohlensäureestern mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat gelang es J. Houben und Mitarbeitern¹⁾, die bis dahin unbekanntenen Hydroxim-säureester resp. Oximino-kohlensäureester darzustellen. Bei Betrachtung des Reaktionsmechanismus, für dessen ausführliche Darstellung auf die unten angegebene Literatur verwiesen sei, erscheint nur die an Kohlenstoff doppelt gebundene Iminogruppe (:C:NH) dazu befähigt, eine derartige Umwandlung einzugehn, die bei der soeben erwähnten Reaktion auf einen Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl hinausläuft. Es ist Aufgabe vorliegender Arbeit zu zeigen, daß diese Überführung der Iminogruppe in die Oximinogruppe nicht auf einer spezifischen Wirkung von Hydroxylaminchlorhydrat beruht, daß es sich vielmehr um eine allgemein gültige Reaktion hinsichtlich der Substituierbarkeit des fraglichen Wasserstoffatoms handelt. Dieser Methode, die es gestattet, durch Umsetzen der die Gruppierung :C:NH enthaltenden Verbindungen mit den Chlorhydraten von Basen eine große Anzahl von Substitutionen auszuführen, ist in zweifacher Hinsicht eine erhebliche Bedeutung zuzumessen. Einerseits ist man sehr schnell befähigt, einen einwandfreien Konstitutionsnachweis für eine an Kohlenstoff doppelt gebundene Iminogruppe zu liefern, was in vielen Fällen bis jetzt nicht mit unbedingter Sicherheit hat entschieden werden können. Andererseits gelingt es, über die Iminogruppe das an Kohlenstoff gebundene

¹⁾ B. 46, 2450, 3618 [1913].