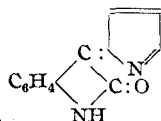


383. Wilhelm Steinkopf und Helmut Wilhelm: Das Molekulargewicht des Pyrrolblaus.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1937.)

Bei der Kondensation von Pyrrol und Isatin mit Schwefelsäure oder Eisessig entstehen bekanntlich zwei Farbstoffe, Pyrrolblau A und B. C. Liebermann und R. Krauß¹⁾ nahmen an, daß B aus je zwei Mol. der Komponenten unter Austritt von zwei Mol. Wasser entsteht; A betrachten sie als Oxydationsprodukt von B. Die Bildung von B entspräche dann der Bildung von Indophenin aus Isatin und Thiophen. Die von Liebermann und Krauß für B aufgestellte Formel erklärt aber nicht die Farbstoffnatur. Nach neueren Untersuchungen von Pratesi²⁾ ist sie auch deshalb unhaltbar, weil auch Kryptopyrrol mit nur einem freien H-Atom ein solches Blau liefert. Da andererseits nach seinen Feststellungen das am Stickstoff sitzende H-Atom des Pyrrols für die Reaktion notwendig ist, hat Pratesi die Formel I für das Pyrrolblau aufgestellt.

Entscheidend für ihre Richtigkeit wäre die Molekulargewichtsbestimmung gewesen, die sich aber wegen der zu geringen Löslichkeit des Pyrrolblaus und seiner Substitutionsprodukte nicht durchführen ließ.



Beim Indophenin, bei dem ähnliche Verhältnisse vorlagen, haben wir³⁾ seinerzeit die Bestimmung dadurch ermöglicht, daß wir Thiophen statt mit Isatin mit Isatin-*N*-essigester kondensierten. Das entstehende Indophenin war krystallin und, wenn auch schwer, so doch genügend löslich für die Molekulargewichtsbestimmung. Den gleichen Weg haben wir nun mit Erfolg beim Pyrrolblau eingeschlagen.

Unter den bei der Pyrrolblau-Darstellung sonst angewandten Bedingungen konnten wir keine reinen Produkte erhalten, wohl aber ließ sich in einer alkoholischen Eisessiglösung Pyrrol bei 0°, Kryptopyrrol erst bei höherer Temperatur mit Isatin-*N*-essigester direkt zu reinem, krystallinem Pyrrolblau vom Typus B kondensieren⁴⁾, und beide Körper zeigten in verschiedenen Lösungsmitteln eine zwar ebenfalls nicht erhebliche, aber genügende Löslichkeit. Um ganz sicher zu gehen, wurde das Molekulargewicht des Pyrrolderivates in 5 verschiedenen Lösungsmitteln nach der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode bestimmt; dabei ergaben sich durchweg Werte, die auf die Zusammensetzung 2 Pyrrol + 2 Isatinessigester — 2 H₂O stimmen. Das Kryptopyrrolderivat wurde wegen der sehr geringen Ausbeute, mit der es entsteht, nur in Phenanthren untersucht. Hier ergab sich ein analoger Wert.

Danach ist die Formulierung von Pratesi nicht zutreffend. Die von Liebermann und Krauß scheidet auch aus (vergl. oben), ebenso wie eine von Pratesi schon abgelehnte, der Indopheninformel von W. Schlenk⁵⁾ und G. Heller⁶⁾ entsprechende dipyrrol-artige Formulierung. Die rein

¹⁾ B. **40**, 2492 [1907].

²⁾ A. **504**, 258 [1933].

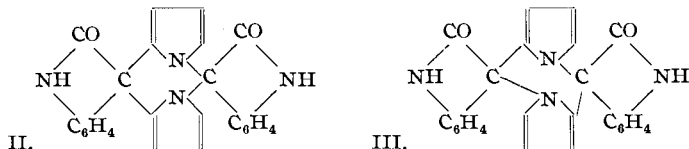
³⁾ Steinkopf u. Hempel, A. **495**, 144 [1932].

⁴⁾ 2.4-Dimethyl-pyrrol gab mit Isatinessigester unter den verschiedensten Bedingungen nur rotviolette, leicht lösliche Körper, offenbar lediglich Zersetzungsprodukte, aber kein Blau.

⁵⁾ Schlenk u. Blum, A. **433**, 95 [1923].

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 1017 [1924].

formal noch möglichen Formeln II und III erklären aber die intensiv blaue Farbe ebensowenig wie die analoge, von uns³⁾ früher aufgestellte Indopenin-



formel, obwohl sie sonst allen Tatsachen gerecht werden. Die Frage der Pyrrolblau-Konstitution bleibt also immer noch offen.

Hrn. Kollegen M. Boëtius danken wir herzlich für die Ausführung der Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche.

Pyrrolblau-[Is-*N*]-essigester⁷⁾.

Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 5 g Isatin-*N*-essigester in 200 ccm Eisessig und 200 ccm absol. Alkohol werden 5 ccm frisch destilliertes Pyrrol gegeben. Bei 48-stdg. Stehenlassen im Eisschrank färbt sich die Lösung allmählich blau und scheidet langsam gut ausgebildete, sehr kleine Krystalle aus, die schönen Kupferglanz zeigen. Sie werden mit heißem Alkohol bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und bei 110° getrocknet. Ausb. 970 mg. Rotbraunes Pulver, das bei 350° nicht schmilzt und sich nicht zersetzt, sich in Alkohol und Äther nicht, in Benzol, Eisessig und Aceton sehr wenig und in Pyridin und Chloroform etwas besser mit rein blauer Farbe löst.

3.493 mg Sbst.: 8.690 mg CO₂, 1.560 mg H₂O. — 0.0501 g Sbst.: 4.56 ccm N (19.5°, 735 mm).

C₃₂H₂₈O₆N₄. Ber. C 68.05, H 5.00, N 9.93. Gef. C 67.85, H 5.00, N 10.18.

0.0697 g Sbst. in 16.26 g Pyridin, K 26,87	Δ = 0.020°	Mol.-Gew. 576.	
0.2858 g „ „ 16.07 g Phenol, K 72	Δ = 0.242°	„ 529.	
0.0733 g „ „ 27.21 g Tribromphenol, K 204	Δ = 0.107°	„ 514.	
0.0859 g „ „ 13.75 g Benzoesäure, K 88	Δ = 0.106°	„ 519.	
0.1580 g „ „ 14.65 g Phenanthren, K 120	Δ = 0.230°	„ 563.	

C₃₂H₂₈O₆N₄. Ber. Mol.-Gew. 564. Gef. Mol.-Gew. im Mittel 540.

Kryptopyrrolblau-[Is-*N*]-essigester.

Zu einer filtrierten Lösung von 10 g Isatin-*N*-essigester in 90 ccm Eisessig und 210 ccm absol. Alkohol werden 4 g Kryptopyrrol gegeben. ½ Sde. wird zum Sieden erhitzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Lösung färbt sich sofort schmutzig-braun. Zugleich beginnt Ausscheidung des Farbstoffs in zu Büscheln angeordneten mikrokristallinen Nadeln, die unter dem Mikroskop im durchscheinenden Licht grünblau erscheinen und im auffallenden Licht schönen Bronzeglanz zeigen. Ausb. nur 0.5 g braunes Pulver, das sich beim Erhitzen wie das Pyrrolderivat verhält und etwas schwerer löslich ist. Das Blau der Lösung ist etwas grünstichig.

3.351 mg Sbst.: 8.750 mg CO₂, 1.900 mg H₂O. — 0.0658 g Sbst.: 5.04 ccm N (24°, 740 mm). — 0.0806 g Sbst. in 14.62 g Phenanthren: Δ = 0.097°.

C₄₀H₄₄O₆N₄. Ber. C 70.97, H 6.56, N 8.29, Mol.-Gew. 676.

Gef. „, 71.22, „, 6.35, „, 8.48, „, 682.

⁷⁾ Is = Isatin.