

## Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs.

### VI. vorläufige Mitteilung.

Von

**J. Buraczewski und L. Marchlewski.**

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau am 4. Dezember 1905.)

(Der Redaktion zugegangen am 22. Februar 1906.)

In der dritten<sup>1)</sup> vorläufigen Mitteilung über die Chemie des Blutfarbstoffs haben wir Versuche beschrieben, die die Umwandlung des Methyl-n-Propylmaleinsäureimids in Methyl-n-Propyl-Pyrrol zum Gegenstande hatten. Dabei wurde ein öliger Körper erhalten, der ähnlich wie Hämopyrrol unter dem Einfluß von Sauerstoff der Luft in einen Farbstoff überging, der viel Ähnlichkeit mit Urobilin besaß. Diese Reaktion genügte jedoch nicht, um mit ihrer Hilfe das künstliche Produkt mit dem Hämopyrrol zu identifizieren, denn die Eigenschaften des Urobilins sind im allgemeinen wenig charakteristisch. Es war daher geboten, zunächst nach anderen Mitteln zu suchen, die die Identifizierung des Hämopyrrols erleichtern würden. Eine von dem einen von uns gefundene und mit J. Hetper und H. Goldmann<sup>2)</sup> beschriebene Reaktion des Hämopyrrols schien ein solches Mittel zu bilden. Es wurde gefunden, daß Hämopyrrol leicht mit Diazoniumverbindungen reagiert, dabei Farbstoffe mit ziemlich charakteristischen optischen Eigenschaften liefernd. Wir trachteten daher danach, zu untersuchen, wie das synthetische Produkt sich Diazoniumverbindungen gegenüber verhalten würde. Die erhaltenen Resultate bilden den Gegenstand dieser vorläufigen Mitteilung.

Das Methyl-Propylmaleinsäureanhydrid, welches den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildete, stellten wir nach

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. des Sciences mat. et natur. 1904, S. 397.

<sup>2)</sup> l. c. 1905, S. 279.

der Michael-Tissot'schen Methode dar. Das rohe Methyl-n-propyläpfelsäure enthaltende Produkt wurde zunächst in folgende Fraktionen zerlegt: 1. 117—140°, 2. 140—171°, 3. 171—190°, 4. 190—230°, 5. 230—245°. Die vier ersten Fraktionen wurden vereinigt und der schwerere Anteil von dem leichteren getrennt. Der schwerere Teil wurde sodann von neuem destilliert und in folgende Fraktionen zerlegt: 1. bis 210°, 2. 210—235°, 3. 235 bis 245°. Die dritte Fraktion wurde sodann mit der fünften der ersten Destillation vereinigt und destilliert, wobei der Hauptteil zwischen 239—245° übergang. Schließlich wurde noch zweimal mit Anwendung eines Zincke'schen Thermometers destilliert und ein Produkt erhalten, welches bei 242—243° (734 mm Druck) destillierte.

Küster und Haas fanden den Siedepunkt des Methyl-n-Propylmaleinsäureanhydrids bei 241—242°. Aus den niedriger siedenden Fraktionen wurde nach dem Vorgange von Küster und Haas das Baryumsalz der entsprechenden Säure erhalten, welches nach dem Zerlegen mit Schwefelsäure und Destillation in reines Anhydrid übergeführt wurde.

Den Brechungsindex des Methyl-n-Propylmaleinsäureanhydrids bestimmten wir bei 25° zu 1,46913 und seine Dichte  $d_{25}^4 = 1,08995$ , woraus nach der Formel  $M \frac{n_d - 1}{n_d + 2} \frac{1}{d}$  die Molekularrefraktion sich zu 39,33 ergibt. Theoretisch berechnet sich die Molekularrefraktion zu 38,482. Die Übereinstimmung ist allerdings nicht besonders gut und ist es daher wahrscheinlich, daß unser Präparat immer noch eine geringe Menge von Verunreinigungen enthielt, was jedoch von keinem besonderen Belang sein konnte, da seine Umwandlung in das Imid glatt zu einem krystallinischen Produkt vom Schmelzpunkt 56° führte, welcher nach Küster und Haas für das reine Individuum charakteristisch ist. Die Krystallisation des Imids gelingt unserer Erfahrung nach am besten aus Ligroin.

Die Reduktion des Imids mit Zinkstaub bei der trockenen Destillation im Wasserstoffstrome verlief ohne Schwierigkeiten und die gebildeten Dämpfe wurden in gut gekühlten Äther geleitet. Letzterer färbte sich schwach gelb und wurde sofort

mit einer frisch bereiteten Lösung von Benzoldiazoniumchlorid geschüttelt. Der Äther nahm dabei sehr bald eine braunrote Farbe an. Nach beendeter Reaktion wurde die ätherische Lösung von der überschüssigen Diazoniumlösung getrennt und mit einer kleinen Menge konzentrierter Salzsäure behandelt. Letztere färbte sich hierbei schön kirschrot, während der Äther einen braunen Farbstoff zurückbehielt. Nach dem Entfernen des gefärbten Äthers wurde die Lösung in konzentrierter Salzsäure so lange mit frischen Portionen von Äther geschüttelt, als sich dieser noch braun färbte. Sodann wurde die salzsaure Lösung verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederum mit Äther geschüttelt. Letzterer nahm jetzt den freien Azofarbstoff mit roter Farbe auf. Er wurde einigemal mit Wasser durchgeschüttelt, um das überschüssige Alkali zu entfernen, und sodann nach Zusatz einer geringen Menge Salzsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Salzsäurezusatz verursachte einen vorausgesehenen Farbumschlag nach rot-violett. Leider konnte aber die Bildung von Krystallen nicht beobachtet werden. Nach dem vollständigen Verdunsten des Äthers hinterblieb eine rote Masse, die grünen Schimmer besaß. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und der Farbstoff in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung, im Spektroskop untersucht, zeigt ein Spektrum, welches von dem des Hämopyrroldisazodibenzols nicht zu unterscheiden war, d. h. es bestand aus zwei Bändern, deren Lage durch die folgenden Wellenlängen charakterisiert ist: 1.  $\lambda 551 - \lambda 532$ , 2.  $\lambda 517 - \lambda 495$ .

Eine Spur Salzsäure, zu der Lösung hinzugesetzt verursachte eine Veränderung des Spektrums. Jetzt war nur ein Band zu sehen, dessen Lage identisch war mit dem des Hämopyrroldisazodibenzolhydrochlorid-Bandes.

Eine andere Portion der roten ätherischen Lösung des Azofarbstoffs wurde in folgender Art verarbeitet: Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit einer schwachen Lösung von Natriumhydrat übergossen und schwach erwärmt. Es wurde hierbei eine braune Lösung erhalten, in welcher eine kleine Menge einer roten Substanz ungelöst herumschwamm.

Letztere wurde abfiltriert, mit Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet. Die optischen Eigenschaften dieser Substanz waren in allen Stücken mit denen des Hämopyrrol-disazodibenzols identisch, sie konnte aber leider nicht krystallisiert erhalten werden.

Aus obigem folgt also, daß die Reduktion des Methyl-n-Propylmaleinsäureimids zu einem Körper führt, welcher sich mit Benzoldiazoniumchlorid zu einem Azofarbstoff vereinigt, dessen optische Eigenschaften mit denen des entsprechenden Hämopyrrolisazofarbstoffs identisch sind. Während aber letzterer in Form seines Chlorhydrates leicht krystallisiert, konnte das synthetische Produkt bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ob dieser Umstand durch Verunreinigungen des synthetischen Produktes, welches uns nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung stand, verursacht ist, können wir vorläufig nicht entscheiden. Jedenfalls aber scheint es ziemlich sicher zu sein, daß die Ansichten von Nencki über die Konstitution des Hämopyrrols nicht weit von der Wahrheit entfernt sein können.

Sobald uns größere Mengen des synthetischen Farbstoffs zur Verfügung stehen, werden wir trachten, die noch bestehende Unsicherheit zu beseitigen. Vorläufig sind wir damit beschäftigt, das Verhalten der Reduktionsprodukte des Diäthylmaleinsäureimids und des Methylisopropylmaleinsäureimids zu Diazoniumverbindungen zu prüfen.

Krakau, im Februar 1906.