

## Zur Chemie des Blutfarbstoffs. IX. vorläufige Mitteilung.

Von

**L. Marchlewski.**

(Der Redaktion zugegangen am 1. Juni 1908.)

Die letzte Mitteilung von Küster über Hämopyrrol<sup>1)</sup> ist mir eine willkommene Gelegenheit, über meine neuesten Resultate zu berichten, welche ich mit Herrn Retinger bei dem Studium dieser Substanz erhalten habe und deren experimentale Daten demnächst an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Bekanntlich äußerte sich Küster dahin, daß Hämopyrrol nicht einheitlich sein kann, da es durch die Behandlung mit Säuren in zwei Fraktionen geteilt wird, von denen die eine stärker basisch ist als die andere. In der Annahme, daß Küster hier von 2 echten Pyrrolen sprach, habe ich die Frage, ob die von Küster angewandte Methode über die Nichteinheitlichkeit des Hämopyrrols entscheiden kann, mit Mostowski<sup>2)</sup> von einem anderen Standpunkte aus untersucht. Es war nämlich nicht ausgeschlossen, daß verdünnte Säuren auf Hämopyrrol bereits umändernd wirkten. Da ich nun mit meinen Schülern zeigen konnte, daß das nach Nencki und Zaleski gewonnene Hämopyrrol leicht mit Diazoniumsalzen reagiert, so müßte, falls eine solche umlagernde Wirkung nicht ins Spiel kam und die Küsterschen Versuchsergebnisse nur als Folge der Trennung zweier im Rohhämopyrrol vorhandener Körper gedeutet werden mußten, die Ausbeute an dem Hämopyrroldisazokörper konstant bleiben, unabhängig davon, ob das überdestillierte Pyrrol mit Säuren behandelt war oder nicht. Tatsächlich hat sich aber gezeigt,

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LV, S. 505 (1908).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LI, S. 465 (1907).

daß die Menge des entstehenden Farbstoffs «eine Funktion der Säurewirkung ist und zwar derartig, daß die Menge des Körpers, welcher das Hämopyrroldisazodibenzolchlorhydrat vom Schmelzpunkt  $233^{\circ}$  liefert, um so geringer ist, je energischer die Behandlung des Rohdestillates mit Säuren war und daß bei entsprechender durchgehender Wirkung der Säure die Menge desselben nahezu auf Null herunter gedrückt werden kann.»

Nach Küsters vorliegender Abhandlung folgt nun,<sup>1)</sup> daß er das Rohhämopyrrol sich aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt denkt, aus einem echten Pyrrolhomolog (S-Hämopyrrol) und einem aus jenem entstehenden Pyrrolin (A-Hämopyrrol). Eine solche Annahme ist allerdings möglich, für die Frage nach der Zusammengesetztheit des Hämopyrrols und für Rückschlüsse über die Beziehungen des Hämopyrrols zum Blutfarbstoff ist sie meiner Ansicht nach nur von geringer Bedeutung. Eine solche Annahme stimmt dann natürlich auch mit dem Befunde der Oxydation des A- und S-Hämopyrrols, d. h. daß beide Körper dasselbe Methyläthylmaleinsäureimid liefern. Hervorzuheben ist jedoch, daß, wenn man sich auch entschließt, mit Küster die Existenz eines Pyrrolins im Rohhämopyrrol anzunehmen, nicht die ganze Menge des genannten Imids, welches aus dem A-Hämopyrrol gewonnen wurde, auf das Pyrrolin homolog zurückzuführen ist. Ein Teil des Imids wird wohl auf das Umlagerungsprodukt bezw. Polymerisationsprodukt des echten Pyrrolhomologs des Rohhämopyrrols zurückzuführen sein, welches, wie Mostowski und ich gezeigt haben, durch Säurewirkung gebildet wird.

Nach den jetzigen Ausführungen von Küster wäre also Hämopyrrol ein Gemisch von zwei Substanzen, die in engster genetischer Beziehung zueinander stehen.

Leider ist aber die Hämopyrrolchemie, wie es scheint, viel komplizierter, wofür die Resultate unserer Forschungen über die Azofarbstoffe des Hämopyrrols sprechen. Es ist nämlich gelungen, bis jetzt nicht weniger als fünf verschiedene Azofarbstoffe aus dem Rohhämopyrrol zu gewinnen, von denen vier isoliert werden konnten. Das fünfte, welches sich im ersten

<sup>1)</sup> Auch Küsters Arbeit in den Ber., Bd. XL, S. 2021 (1907), erschien nach meiner und Mostowskis Publikation.

Augenblick aus der ätherischen Lösung der Reaktionsprodukte in Form von gelben Nadeln abscheidet,<sup>1)</sup> ist höchst wahrscheinlich ein Monoazoderivat, welches sehr bald unter dem Einfluß von Diazoniumsalzen in das Disazoderivat umgewandelt wird.

Es ist wohl erlaubt, anzunehmen, daß zur Bildung dieser Azofarbstoffe das von Küster vermutete Pyrrolin nicht beiträgt, obwohl bis jetzt keinerlei Studien über das Verhalten solcher Körper Diazoniumsalzen gegenüber existieren.

Die rein isolierten Azofarbstoffe mögen hier aufgezählt werden:

1. Produkt I, dessen Chlorhydrat in triklinen oder monoklinen braunen Nadeln krystallisiert. Schmelzpunkt 233° (Chlorhydrat).

2. Produkt II, prächtige rubinrote Krystalle, kupferglänzend, rhombisches System. Schmelzpunkt 268°.

3. Produkt III, grüne Nadeln, als Chlorhydrat. Schmelzpunkt über 300°.

4. Produkt IV, braune Nadeln, als Chlorhydrat, grün schillernd, Schmelzpunkt 185—186°. Krystallsystem wegen starker Lichtabsorption nicht zu bestimmen.

Produkt I tritt in der Regel als Hauptprodukt auf. Die Mengen der Produkte I, II und III standen beispielsweise bei einem Versuch, bei welchem 50 g Hämin in Arbeit kamen, in folgenden Gewichtsverhältnissen: 3,67 : 0,21 : 0,040.

Produkt IV, welchem wir erst in allerletzter Zeit begegneten, wird in wechselnden Mengen gebildet.

Es ist wahrscheinlich, daß einige dieser Produkte in genetischer Beziehung zu einander stehen, so Produkt I und II, selbstverständlich ist dies vorderhand nur eine Vermutung.<sup>2)</sup> Produkt III und IV scheinen selbständige Stoffe zu sein, welche unabhängig von Produkt I gebildet werden.

Produkt IV scheint aus einem Hämopyrrol zu entstehen, bei dessen Bildung die Reduktion des Hämins nicht genau unter denselben Bedingungen verlief wie im Falle des Produktes I.

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, 1905, S. 281.

<sup>2)</sup> Bezeichnend ist es allerdings, daß das synthetische  $\beta_1$ - $\alpha_2$ -Dimethylpyrrol ein ganz analoges Produkt wie Produkt II liefert.

Diese Verhältnisse machen es wahrscheinlich, daß Hämopyrrol nicht immer, wenn überhaupt, aus einem und demselben Hämopyrrolhomolog besteht. Endgültig wird die Frage entschieden werden, wenn die Bildung jener Produkte in Abhängigkeit von verschiedenen Reduktionsverläufen aufgeklärt ist und die Zusammensetzung derselben endgültig feststeht.

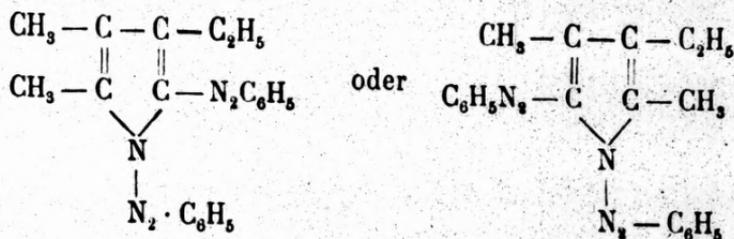
In letzterer Beziehung halte ich die Untersuchung nur des Hauptproduktes I als erledigt. Dieselbe führt unzweifelhaft zu der Formel  $C_{20}H_{22}N_5Cl$ , d. h. daß derjenige Teil des Rohhämopyrrols, welcher in weitaus überwiegender Menge auftritt, die von Nencki und Zaleski schon gegebene Formel  $C_8H_{13}N$  besitzt. Für die Formel  $C_{20}H_{22}N_5Cl$  sprechen nicht weniger als 13 Analysen, von denen einige von Herrn Dr. Hugo Weil in München zur Kontrolle ausgeführt wurden.

Wie kann nun diese Formel mit der Tatsache in Harmonie gebracht werden, daß nach Küsters Versuchen jedenfalls die Hauptmenge des Hämopyrrols, ob nun als echtes Pyrrol oder als das aus ihm entstehende Pyrrolin, Methyläthylmaleinsäureimid bei der Oxydation gibt, und daß die Formel  $C_{20}H_{22}N_5Cl$  für einen Disazofarbstoff spricht? Es ist hier mit folgenden Möglichkeiten zu rechnen.

1. Die Hauptmenge des Hämopyrrols, welches Produkt  $C_{20}H_{22}N_5Cl$  liefert, und welches ich von nun an stets Hämopyrrol I nennen werde, ist Methylpropylpyrrol und liefert entgegen dem Erwarten ein um eine Methylgruppe ärmeres Maleinimid.

Mit dieser Annahme stünde im Einklang, daß Hämopyrrol noch 2 unbesetzte H-Atome besitzt, welche durch Azogruppen substituiert werden können.

2. Hämopyrrol I ist ein  $\beta$ -Methyläthyl- $\alpha$ -Methylpyrrol und geht trotzdem mit 2 Mol. eines Diazoniumsalzes in Reaktion ein, der entstehende Körper ist ein Azodiazaminokörper von der Formel:



Welche Annahme die berechtigtere ist, ist vorderhand schwer zu sagen. Die erste ist von vornherein die unwahrscheinlichere. Aber auch die zweite erscheint gezwungen, obwohl doch nicht ganz unwahrscheinlich und jedenfalls weiterer experimenteller Prüfung zugänglich. Es existieren jedoch bereits Tatsachen, die gerade mit der Annahme einer freien NH-Gruppe im Azofarbstoff harmonisieren, nämlich die Bildung von Salzen des Azofarbstoffs mit Salzen schwerer Metalle; da jedoch die Konstitution und Zusammensetzung letzterer noch völlig unbekannt ist, so wäre ihre Bildung vielleicht auch noch auf andere Momente zurückzuführen.

Die obige Auffassung ad 2 würde auch vielleicht die Natur noch eines der oben erwähnten Produkte aufklären, sie verlangt nämlich die Existenz zweier isomeren Azofarbstoffe von ähnlichen Eigenschaften. Nun zeigten Analysen des Produktes IV, daß sein C-, H- und Cl-Gehalt denen des Produktes I ganz nahe kommt. Der N-Wert jedoch ist nicht unbedeutend geringer.

Die berührten Fragen werden in meinem Laboratorium weiter studiert, heute steht es jedoch fest, daß, ebenso wie es keinem Zweifel unterliegt, daß das Oxydationsprodukt des Rohhämopyrrols Methyläthylmaleinimid ist, der Hauptbestandteil des Rohhämopyrrols einen Disazo- oder Azodiazoaminofarbstoff liefern kann und die Zusammensetzung  $C_8H_{13}N$  besitzt. Die von Küster auch noch diskutierte Formel  $C_7H_{11}N$  erscheint ausgeschlossen.

Krakau, im Mai 1908.

---