

Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs.

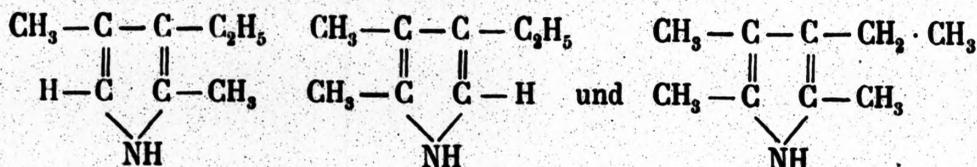
X. Vorläufige Mitteilung.

Von

J. Grabowski und L. Marchlewski.

(Der Redaktion zugegangen am 24. August 1912.)

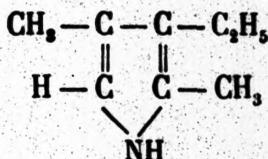
Bekanntlich war der eine von uns bemüht, durch das Studium des Verhaltens des Hämopyrrols zu Diazoniumsalzen der Kenntnis seiner chemischen Natur näher zu treten. Durch Kombinierung der auf analytischem Wege erhaltenen Resultate mit denen, welche auf synthetischem von dem einen von uns z. T. mit J. Buraczewski¹⁾ gewonnen wurden, gelangten wir letztthin²⁾ zu dem Schlusse, daß die Lösung des Problems des Hämopyrrols vor allem in dem Gebiete der $\beta_1\beta_1$ -Dialkylpyrrole zu suchen ist. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit den Untersuchungen anderer Autoren, nämlich Piloty, Willstätter und Asahina, sowie Fischer und Bartholomäus. Die letztgenannten betrachten als die endgültige Lösung des Problems die Erkenntnis, daß Hämopyrrol ein Gemisch von folgenden drei Abkömmlingen des Pyrrols ist:



Mit dieser Auffassung ist die Natur der bis jetzt aus dem Hämopyrrol gewonnenen Azofarbstoffe nicht in Harmonie zu bringen. Wir haben nachgewiesen, daß das synthetische von Knorr und Hess dargestellte Dimethyläthylpyrrol

¹⁾ Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie, 1904, S. 1, 1906, S. 13.

²⁾ Ber., Bd. 45, S. 453 (1912).



nach der Methode des einen von uns mit Benzoldiazoniumchlorid kombiniert einen orangegelben Farbstoff liefert, während das Rohhämopyrrol unter denselben Bedingungen einen kirschroten (als Hauptprodukt) von ganz anderen spektralen Eigenschaften gibt.

Die weitere Verfolgung der Vorstellung, zu welcher unsere Versuche geführt haben, ergab nun ein z. T. unerwartetes Resultat.

Wir haben zunächst danach getrachtet, den Azofarbstoff des β -Methyl-n-Propylpyrrols, welchen der eine von uns bereits mit Buraczewski beschrieben hat, in krystallinischer Form zu erhalten. Dies ist uns auch geglückt. Die Darstellung des Methyl-n-Propylmaleinsäureanhydrids geschah nach der Methode von Michael; das Anhydrid wurde in das Imid durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak auf 105–110° im zugeschmolzenen Rohr übergeführt und das Imid aus Petroläther krystallisiert. Die Reduktion des Imids zum Pyrrolhomolog geschah durch Erwärmen mit der 100fachen Zinkstaubmenge in kleinen Retorten im Kohlensäurestrom.

Das Pyrrolhomolog ging in öligen Tropfen über und wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen im Kohlensäurestrom gereingt. Die wässrige Lösung des β -Methyl-n-Propylpyrrols gibt mit dem Ehrlichschen Reagens eine rote Färbung, mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung. An der Luft färben sich die Lösungen mit der Zeit rotbraun. Äther entzieht der wässrigen Lösung das Pyrrolhomolog mit Leichtigkeit, besonders nach Sättigung der ersteren mit irgend einem Salze. Die ätherische Lösung reagiert mit Diazoniumchlorid unter genau den gleichen Erscheinungen, die beim Hämopyrrol beobachtet wurden, nur wurde hier keine Abscheidung gelber Krystalle beobachtet. Die dunkelviolett-braune Lösung wurde stark konzentriert und über Nacht stehen gelassen. Auf dem Boden des Gefäßes wurden zweierlei Krystallarten beobachtet; ohne

auf die noch vorhandene geringe Äthermenge zu achten, wurde das Ganze mit Alkohol versetzt und filtriert. Auf dem Filtrate blieben dunkel pflaumenblaue, kupfrig bezw. rubinrot glitzernde Krystalle; dieselben wurden in warmem Chloroform gelöst filtriert, die Lösung stark konzentriert mit dem mehrfachen Volumen von 96%igem Alkohol versetzt und behufs Entfernung des Chloroforms ein Luftstrom durch die Lösung geleitet. Nach einiger Zeit schieden sich prächtige Krystalle ab, die vollkommen einem entsprechenden Hämopyrrolderivat glichen, soweit Löslichkeit, Farbe, spektrale Eigenschaften in Betracht kommen, aber schon bei 253° schmolzen, während das aus dem Hämopyrrol gewonnene Produkt bei 268° schmolz. Das alkoholische Filtrat, welches nach dem Abtrennen obiger Krystalle hinterblieb, wurde mit Wasser verdünnt und nach dem Alkalischemachen mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde nach dem Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet, konzentriert und mit einer kleinen Menge von mit HCl gesättigtem Äther versetzt. Sehr bald zeigt sich eine Krystallisation aus feinen Nadelchen bestehend. Dieselbe wurde abfiltriert und von neuem derselben Krystallisationsart unterworfen. Das erhaltene Produkt glich aufs äußerste dem aus Hämopyrrol gewonnenen Produkt, welches bei 233° schmilzt, zeigte aber größere Löslichkeit in Alkohol und Äther und schmolz bereits bei 225° C. In spektraler Beziehung sind beide Substanzen nicht zu unterscheiden. Da das Methyl-n-Propylpyrrol wie ersichtlich Azofarbstoffe liefert, welche bereits niedriger als die Hämopyrrolabkömmlinge schmelzen, so konnte a priori gefolgert werden, daß β -Methyl-azo-Propylpyrrol noch niedriger schmelzende Farbstoffe geben wird. Wir wandten uns demnach dem β -Methyl-Äthylpyrrol zu. Die Darstellung desselben aus dem zugehörigen Imid geschah genau auf die gleiche Art wie oben beschrieben. Auch hier wurden zwei Typen von Krystallen beobachtet, die sich in analoger Weise trennen und krystallisieren lassen. Das in Alkohol schwer lösliche Produkt, welches sich in Chloroform mit violettblauer Farbe löst, schmolz bei 264°, während das in Alkohol leicht lösliche in Form seines Chlorhydrates bei 233° schmolz. Im

übrigen Verhalten sind die Produkte den entsprechenden Hämopyrrolabkömmlingen völlig analog. Da nun die Schmelzpunkte ebenfalls nahezu gleich befunden wurden,¹⁾ so ergibt sich der sehr wahrscheinliche Schluß, daß diejenige Hämopyrrolkomponente, welche mit Benzoldiazoniumchlorid einen Farbstoff von roter Farbe gibt, dessen violettrotes Chlorhydrat bei 233° schmilzt, identisch ist mit β -Methyl-Äthylpyrrol. Die synthetischen Farbstoffe konnten bis jetzt leider nicht analysiert werden, da die uns bis jetzt zur Verfügung stehenden Mengen nur gering waren. 13 g des Methyl-Äthylmaleinimids gaben 0,0971 g des Produktes vom Schmelzpunkt 233° und 0,047 g des Produktes mit dem Schmelzpunkt 264°. Wir beabsichtigen, diese Versuche noch im größeren Maßstabe zu wiederholen, sowie auch die Hämopyrrolazofarbstoffe vom analytischen Standpunkte einer Revision zu unterziehen. Heute ist es aber doch schon sehr wahrscheinlich, daß das β -Methyl-Äthylpyrrol einen Bestandteil des Hämopyrrols bildet und zwar sowohl desjenigen, der Blutfarbstoffderivaten wie auch desjenigen, der Chlorophyllderivaten entspringt.

Krakau, den 10. August 1912.

¹⁾ Der Schmelzpunkt des blauvioletten Produktes fällt weniger ins Gewicht, da derartige Produkte vielleicht auch von Trialkylpyrrolen gegeben werden können.
