

Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs.

X. vorläufige Mitteilung.

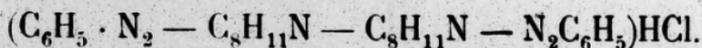
Von

L. Marchlewski.

(Der Redaktion zugegangen am 26. Juli 1909.)

In meiner letzten Mitteilung über diesen Gegenstand hoffe ich nachgewiesen zu haben, daß dem Hämopyrrol die empirische Formel $C_8H_{13}N$ und nicht $C_7H_{11}N$ beizulegen ist. Ich bin jetzt in der Lage, auf Grund von Untersuchungen, die ich mit den Herren Lejko und Robel ausgeführt habe, und welche nach den Ferien ausführlich beschrieben werden sollen, den obigen Schluß weiterhin zu bestätigen.

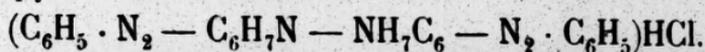
Bereits in den ersten Mitteilungen über die Azoderivate des Hämopyrrols habe ich mit Goldman und Hetper nachgewiesen, daß neben einem bei 233° schmelzenden Chlorhydrat von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N(C_6H_5 \cdot N_2)_2 \cdot HCl$ noch ein anderes, wunderbar krystallisierendes Produkt entsteht, welches bei 268° schmilzt und sich total verschieden wie die bisher bekannten Azoabkömmlinge von Pyrrolen verhält. Damals wurde dieser Körper jedoch in zu geringen Mengen erhalten, um eine genauere Untersuchung desselben durchzuführen. Mit Retinger gelang es, etwas mehr von dem interessanten Produkt zu erhalten, aber erst im verflossenen Schuljahr gelang es mir, mit Herrn Leyko die Bedingungen kennen zu lernen, bei welchen es in einigermaßen hinreichenden Mengen erhalten werden kann. Dieser Umstand ermöglichte eine genaue Durchanalyse des Produktes zu erreichen. Auf Grund der erhaltenen Analysenwerte kann dem Körper nur die folgende Formel zugeschrieben werden:



Der Körper ist also als das Resultat der Verkuppelung zweier Moleküle des Hämopyrrol-monoazobenzols aufzufassen. Das ursprüngliche Produkt liegt als Chlorhydrat vor, welches aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol in prächtigen rubinroten Krystallen des rhombischen Systems erhalten werden kann. Wird zu der alkoholischen Lösung Natriumacetat zugesetzt, so ändert sich die blaue Farbe, indem eine mehr rotstichige violette zum Vorschein kommt. Diese Farbenänderung

beruht offenbar auf der Umwandlung des Chlorhydrats in den freien Farbstoff. Letzterer ist sehr unbeständig und kann unter gewissen Bedingungen in einen gelben, ebenfalls in Rhomben krystallisierenden Körper umgewandelt werden.

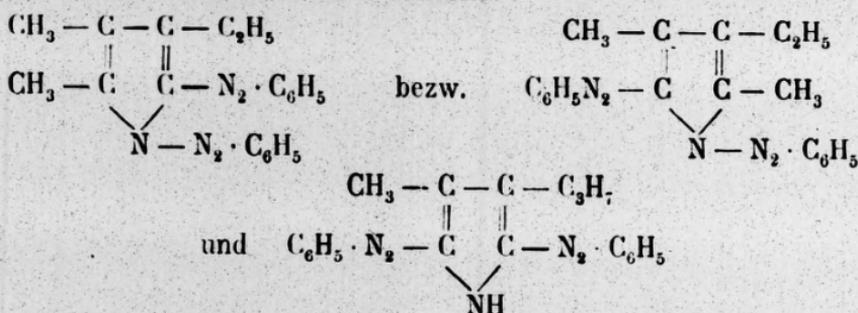
Besonders charakteristisch ist das spektroskopische Verhalten dieses Farbstoffs. Untersucht wurde außer dem sichtbaren Spektrum auch das Ultraviolett. Die erhaltenen Resultate weichen durchaus ab von denen, welche für das oben erwähnte, bei 233° schmelzende Produkt erhalten wurden. Sie sind aber auch ganz verschieden von denen, welche bei der Untersuchung einfacher Pyrrolazoabkömmlinge erhalten wurden. Wir haben also hier mit einem durchaus neuen Typus von Pyrrolazoabkömmlingen zu tun, und bemühte ich mich daher, ein analoges Produkt aus einem bekannten Pyrrolhomolog zu erhalten. Dies gelang mir in der Tat in Gemeinschaft mit Herrn Robel, der mit sehr anerkennenswerter Energie an das Problem schritt. Als Untersuchungsobjekt diente das α - β_1 -Dimethylpyrrol, dessen Azoderivate bereits von Plancher untersucht wurden. Indem das Dimethylpyrrol in ätherischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid kombiniert wurde, gelang es, außer dem Chlorhydrat des bereits bekannten Benzol-azo-Dimethylpyrrols ein Produkt zu gewinnen, dessen Chlorhydrat dem Hämopyrrolerivat $C_{28}H_{32}N_6HCl$ durchaus nicht nur äußerlich, sondern auch spektralanalytisch gleicht. Es besitzt auch eine ganz analoge Zusammensetzung, d. h. es ist als Chlorhydrat eines Produktes aufzufassen, welches durch Vereinigung zweier Moleküle des Benzol-monoazo-Dimethylpyrrols entstanden ist:



Durch die Aufklärung der Zusammensetzung und der Natur des Hämopyrrolazoabkömmlings vom Schmelzpunkt 268° wird meine bereits früher ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß die Bildung desselben für die Uneinheitlichkeit des Hämopyrrols nicht sprechen kann. Es bleibt jetzt noch zu ermitteln, ob eine Uneinheitlichkeit durch die beiden andern einmal von mir und Retinger erhaltenen Produkte bewiesen wird. Um endlich mehr Licht auf die Konstitution des Produktes vom Schmelzpunkt 233° zu werfen, habe ich Herrn Sroczyński

veranlaßt, eine Reihe von Pyrrol-monoazo- und Pyrrol-disazo-Derivaten darzustellen und dieselben mit dem genannten Produkte zu vergleichen. Es haben sich hierbei manche bedeutende Unterschiede aufweisen lassen. Zunächst wurde die Angabe von Fischer und Hepp bestätigt, daß Pyrrol-disazo-Abkömmlinge von konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe gelöst werden; Abkömmlinge von Kumidin und Xylidin lösen sich mit einem blautichigen Violett. Dahingegen löst sich das Hämopyrrolderivat mit rotvioletter Farbe. Weiterhin wurden weitgehende Differenzen im spektroskopischen Verhalten beobachtet. Während das Hämopyrrolderivat, als freie Base, zwei Bänder in Grün zeigt, erzeugen die Pyrrol-disazo-Derivate durchweg nur ein Band, welches sehr schlecht begrenzt ist. Nur in einzelnen Fällen konnte ein Dunkelheitsminimum innerhalb des Bandes auf photographischem Wege bemerkt werden.

Ich will nicht behaupten, daß diese Versuche zwischen den von mir diskutierten Formeln:



vollauf entscheiden können. Es müssen noch Disazoabkömmlinge von höheren Homologen des Pyrrols untersucht werden, welche zurzeit unbekannt sind. Es hat aber doch den Anschein, als wenn das Hämopyrrolderivat vom Schmelzpunkt 233° kein echtes Disazoderivat wäre, und daß demnach Hämopyrrol als ein Dimethyl-äthyl-Pyrrol aufzufassen wäre, eine Ansicht, die mit dem Küsterschen Oxydationsversuch am besten im Einklang stünde.

Das Hauptresultat dieser Untersuchungen ist jedoch die Bestätigung meiner Behauptungen bezüglich der Zusammensetzung des Hämopyrrols. Die Erkenntnis, Hämopyrrol ist $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ und nicht $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$, unterliegt keinem Zweifel.

Krakau, im Juli 1909.