300. O. Piloty und S. J. Thannhäuser: Dehydro-bilinsäure, ein gefärbtes Oxydationsprodukt der Bilinsäure.

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. Juli 1912.)

Die sämtlichen, bisher bekannten, einfacheren Spaltstücke des Blutfarbstoffs und seiner Verwandten, des Chlorophylls und des Bilirubins, sind ungefärbte Körper. Es ist uns gelungen aus dem Bilirubin ein relativ einfaches Spaltstück, die Bilinsäure, zu isolieren und dieses durch einen gelinden Eingriff in einen charakteristisch gefärbten Körper zu verwandeln. Diese letztere Substanz nun scheint geeignet, in die Beurteilung der Farbstoffnatur der genannten Körperklasse einen neuen Gesichtspunkt zu bringen.

Als Bilinsäure haben wir neulich¹⁾ ein Reduktionsprodukt des Bilirubins beschrieben und für sie die empirische Formel $C_{17}H_{26}N_2O_3$ ermittelt und folgende Konstitutionsformel

aufgestellt und durch oxydativen Abbau zu stützen gesucht.

Durch sehr milde Oxydation mittels Kaliumpermanganat geht die farblose Bilinsäure in eine intensiv gelbe krystallisierte Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{22}N_2O_3$ über, die wir Dehydro-bilinsäure nennen, und welche durch ein Natriumsalz von der Farbe des pikrinsäuren Natriums charakterisiert ist. Wir halten es für wahrscheinlich, daß der Farbstoffcharakter dieser Substanz durch ein System konjugierter Doppelbindungen bedingt wird. Solche Systeme kann man sich aus der oben gegebenen Formel der Bilinsäure leicht konstruieren und so einen Versuch der Erklärung des Übergangs der farblosen in die farbige Säure machen, wie folgende Schemata andeuten mögen:

¹⁾ A. 390, 191 [1912].

Gleichzeitig mit uns haben H. Fischer und Röse¹⁾ auf die gleiche Weise wie wir aus dem Bilirubin die farblose Säure erhalten, dafür aber eine Formel aufgestellt, welche die Entstehung eines farbigen Körpers, wie wir ihn erhielten, durch einfachen Wasserstoffverlust nicht wohl erklären läßt.

Experimentelles.

Oxydation der Bilinsäure zu Dehydro-bilinsäure.

1.5 g Bilinsäure wurden in der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -Natronlauge (50 ccm) gelöst und, indem man durch Kühlung mit Eis die Temperatur auf unter $+7^{\circ}$ hielt, mit 200 ccm $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt. Es trat momentan Reduktion der Permanganat-Lösung ein, und nach kurzem Stehen fiel der vorher kolloidal gelöste Braunstein vollständig aus. Die hellbraune Lösung wurde davon abfiltriert und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die neue Säure in Freiheit gesetzt. Nach kurzem Stehen im Eisschrank fiel sie gemengt mit amorphen Flocken als gelbbrauner Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren und Trocknen aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Dehydro-bilinsäure erscheint so als citronengelbe, schlanke, abgeschrägte Prismen, welche Neigung zur Zwillingsbildung haben. Ausbeute an reiner Substanz 0.3 g. Sie zersetzt sich ohne zu schmelzen über 260° ; ist in Wasser, Benzol, Petroläther unlöslich, ziemlich leicht löslich in heißem absolutem Alkohol und Eisessig. Sie gibt keine Pyrrolreaktion mit dem Fichtenspane und reagiert nicht mit Dimethylamido-benzaldehyd. Gegen Lackmuspapier ist sie, wohl wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, neutral. Sie löst sich leicht unter intensiver Gelbfärbung in Alkalien und kohlensauren Alkalien.

0.1237 g Sbst.: 0.3048 g CO_2 , 0.0855 g H_2O . — 0.1076 g Sbst.: 9.1 ccm N (19° , 718 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 67.55, H 7.28, N 9.27.

Gef. » 67.20, » 7.73, » 9.33.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.3131 Sbst. in 18.11 g Eisessig: Siedepunkts-Erhöhung 0.130°. Ber. Mol.-Gew. 302. Gef. 309.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge konnten von krystallisierten Produkten nur geringe Mengen von Bilinsäure (Schmp. 180°) bisher isoliert werden.

Natriumsalz. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Dehydro-bilinsäure gegenüber verdünnter Natronlauge und Sodalösung.

¹⁾ B. 45, 1579 [1912].

In beiden Flüssigkeiten löst sie sich in der Wärme leicht auf. Beim Erkalten aber scheidet sich die Natriumverbindung als pikratgelber, krystallinischer Niederschlag wieder aus. Nach dem Filtrieren und Trocknen kann das Salz aus 70-prozentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Es fällt beim Erkalten in konzentrisch gruppierten, schlanken, gelben Nadeln aus.

0.1366 g Sbst.: 0.0290 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 6.88. Gef. Na 7.07.

Als experimentell wichtiges Ergebnis erscheint das Mitgeteilte auch in sofern, als daraus hervorgeht, daß im Bilirubin ein Komplex enthalten ist, der einer gelinden Oxydation widersteht. Wegen der Ähnlichkeit der Bilinsäure und der Hämatopyrrolidinsäure kann man annehmen, daß das Gleiche auch für das Hämin und seine nächsten Derivate zutrifft. Mit dem Verfolg dieser Reaktion in der angegebenen Richtung sind wir beschäftigt.

301. Ossian Aschan: Zur Kenntnis des Pinen-hydrojodids (3-Jod-camphans) und Camphans.

[Aus dem Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 13. Juli 1912.)

Infolge wiederholter Anfragen über die Darstellung von Pinen-hydrojodid und Camphan, dem Stammkohlenwasserstoff der Campher-Verbindungen, teile ich einige neuere Erfahrungen hierüber mit, durch welche die beiden Körper zugänglicher geworden sind, und schließe hieran einiges über ihr Verhalten.

Pinen-hydrojodid.

Die Darstellung des Körpers nach dem älteren Verfahren von Wagner und Brickner¹⁾ ist umständlich und gibt besonders dann schlechte Ausbeute, wenn das vollständige Trocknen des in das Pinen eingeleiteten Jodwasserstoffs nicht gelingt. Man arbeitet viel sicherer, indem man wasserfreies Magnesiumjodid auf das Pinen-hydrochlorid einwirken läßt.

10 Tle. reines Magnesiumpulver werden in einem mit Eis gekühlten Kolben mit 150 Tln. absolutem Äther übergossen, 100 Tle. Jod allmählich zugefügt und nach beendeter Reaktion 136 Tle. reines, bei 125–126° schmelzendes Pinen-hydrochlorid eingetragen. Dann wird 2 Stunden unter Rück-

¹⁾ B. 32, 2311 [1899].