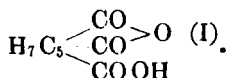


496. William Küster: Ueber die Constitution der  
Hämatinsäuren.

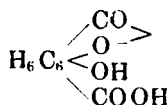
[Vorläufige Mittheilung aus dem physiologisch-chemischen Institute zu  
Tübingen.]

(Eingegangen am 29. October.)

Der eisenhaltige Bestandtheil des Oxyhämoglobins: das Hämatin,  $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ , sowie sein eisenfreies Spaltungsproduct, das Nenckische Hämatoporphyrin,  $C_{16}H_{18}N_2O_3$ , liefern, in Eisessig gelöst, bei der Oxydation durch Chromate die »Hämatinsäuren«. Das primäre Product ist eine Substanz  $C_8H_9NO_4$  vom Charakter einer einbasischen Säure; durch Einwirkung von Alkali entsteht daraus ein stickstoff-freies Product von der Formel  $C_8H_8O_3$ , das sich in wässriger Lösung aber wie eine dreibasische Säure verhält<sup>1)</sup>. Ich habe Letzteres daher als »Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure,  $C_8H_{10}O_6$ ,« angesprochen. Diese darzustellen ist nicht gelungen, kann doch das Anhydrid gerade aus Wasser am bequemsten umkrystallisirt werden. Neue Versuche haben nun dargethan, dass in dem Körper  $C_8H_8O_3$ , in der That ein partielles Anhydrid einer Tricarbonsäure vorliegen muss, eine lacton-artige Bindung also auszuschliessen ist, sodass die empirische Formel zunächst in die folgende aufgelöst werden kann:



Denn wenn auch die Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf die in Aether gelöste Säure ein Product liefert, welches durch Addition von zwei Molekeln der Basis entstanden ist, was eher für eine Structur



sprechen würde — nach I hätte man die Anlagerung von 3 Molekeln Ammoniak erwarten sollen oder die Bildung eines Imids —, so hindern doch schon die negativ verlaufenen Acetylrungs-, sowie Benzoylrungs-Versuche die Annahme von Hydroxylgruppen. Für I spricht aber zunächst das schon früher beschriebene Silbersalz  $C_8H_7Ag_3O_6$ , dem sich neuerdings ein Trimethylester anreicht, der in Gestalt eines gelblichen, bei 300° siedenden Oeles erhalten wurde.

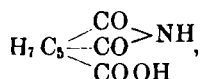
$C_{11}H_{16}O_6$ . Ber. C 54.09, H 6.55.

Gef. » 53.98, » 6.60.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 677. Zeitschrift f. physiol. Chem. 28, 1.

Für I spricht weiter die Beobachtung, dass sich durch Reduction mittels Jodwasserstoffs gesättigte Tricarbonensäuren von der gemeinsamen Formel  $C_8H_{12}O_6$  gewinnen lassen. Einmal wurde hierbei von Hrn. Kölle eine Säure erhalten<sup>1)</sup> vom Schmp.  $145^\circ$ , welche mit der von Auwers hergestellten Aethyltricarballysäure manche Aehnlichkeit aufwies. Und wenn ich auch bei der Wiederholung der Versuche nur zu unscharf schmelzenden Gemischen kam, so machen es doch die noch mitzutheilenden Resultate höchst wahrscheinlich, dass sich eine Säure von der angegebenen Structur unter den Reductionsproducten der Hämatinsäure vorfinden wird. Ausschlaggebend für das Vorhandensein von 3 Carboxylen in der dreibasischen Hämatinsäure ist nämlich die von mir neuerdings beobachtete Bildung einer Dicarbonsäure  $C_7H_{10}O_4$ , sowie eines Anhydrids  $C_7H_8O_3$ , welche unter Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt. Ich komme darauf noch zurück.

Nimmt man nun für das partielle Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure die Formel I an, so ergibt sich als einfachster Ausdruck für das primäre Spaltungsproduct des Hämatins  $C_8H_9NO_4$  die Formel:



d. h. die bisher »zweibasische Hämatinsäure« genannte Substanz wäre als »Imid« der dreibasischen Hämatinsäure aufzufassen. Und für eine solche Structur sprechen in der That alle Beobachtungen. Die leichte Verseifbarkeit z. B., welche durch 50-procentige Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, durch mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig bei  $130^\circ$ , durch sämtliche Alkalien, auch durch Magnesiumhydroxyd erfolgt. Selbst Ammoniak spaltet beim Erhitzen in wässriger Lösung nicht den Imidring — das erwartete Säureamid,  $H_7C_5 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot NH_2 \\ \diagdown (COOH)_2 \end{array}$ , konnte wenigstens nicht erhalten werden —, sondern verseift theilweise zu  $C_8H_8O_5$ .

Ferner giebt  $C_8H_9NO_4$  ja ein Silbersalz mit 2 Atomen Metall, welchem Verhalten die Substanz den Namen zweibasische Hämatinsäure verdankt. Fassen wir die Säure als »Imid« auf, so muss ein Atom Silber am Stickstoff haften. Und nun liefert der aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellbare Ester bei der Verseifung in der That Methylamin, was durch die Carbylaminreaction sicher nachgewiesen werden konnte.

Endlich lässt sich  $C_8H_9NO_4$  aus  $C_8H_8O_5$  gewinnen, wenn Letzteres mit alkoholischem Ammoniak auf  $110^\circ$  erhitzt wird — eine der

<sup>1)</sup> Sie wurde »Hämotricarbonensäure« genannt, leider wurde das Präparat für Zwecke der Analyse u. s. w. völlig aufgebraucht.

gewöhnlichen Methoden zur Ueberführung von Säureanhydriden in die entsprechenden Imide.

Bei wenig höherer Temperatur, etwa von  $120^{\circ}$  ab, fängt hierbei die Abspaltung von Kohlendioxyd an; bei  $130^{\circ}$  geben sowohl  $C_8H_9NO_4$  als  $C_8H_8O_5$  einen neuen Körper  $C_7H_9NO_2$ , der den Schmp.  $72-73^{\circ}$  besitzt und alle die Eigenschaften aufweist (Geruch nach Jodoform, Flüchtigkeit, Sublimirbarkeit), wie sie für ein Imid aus der Reihe der Maleinsäure angegeben werden.

$C_7H_9NO_2$ . Ber. C 60.43, H 6.48, N 10.07, Mol.-Gew. 139.

Gef. » 60.20, » 6.52, » 10.36, » » 136.

Bei der Verseifung des rohen Imids mittels Barytwassers bilden sich zwei verschiedene Baryumsalze, ein in Blättchen, ein in Nadeln krystallisirendes. Aus dem Ersteren wird durch Säuren eine ätherlösliche, im Augenblicke des Entstehens pfefferminzähnlich riechende Substanz von der Formel  $C_7H_8O_3$  abgeschieden. Es ist ein wasserhelles Oel vom Sdp.  $228-229^{\circ}$  (Siwoloboff), das bisher nicht zum Erstarren zu bringen war. Der Geschmack ist eigenthümlich süßlich-brenzlich.

$C_7H_8O_3$ . Ber. C 60.00, H 5.72.

Gef. » 59.87, » 6.26.

Der Körper löst sich etwas in heissem Wasser, verbindet sich aber nicht damit; er löst sich aber in Natronlauge und in Ammoniak langsam auf. Wird die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein amorphes Salz aus, welches die Zusammensetzung  $C_7H_8Ag_2O_4$  besitzt.

$C_7H_8Ag_2O_4$ . Ber. C 22.58, H 2.15, Ag 58.04.

Gef. » 22.57, » 2.29, » 57.76.

Auf Zusatz von Chlorbaryum oder Chlorcalcium bleibt die Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte unverändert, bei geringer Erwärmung tritt aber ein Niederschlag in Gestalt glänzender Blättchen ein.

$C_7H_8BaO_4 + H_2O$ . Ber. Ba 44.05,  $H_2O$  5.78.

Gef. » 43.91, » 5.87 (bei  $130^{\circ}$ ).

$C_7H_8CaO_4 + H_2O$ . Ber. Ca 18.7. Gef. Ca 18.7.

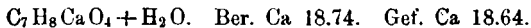
Der Körper  $C_7H_8O_3$  ist also als Anhydrid einer zweibasischen Säure  $C_7H_{10}O_4$  anzusehen.

Das bei der Verseifung des Imids entstehende zweite Barymsalz gehört zu einer in kaltem Wasser schwer löslichen, aus absolutem Alkohol in breiten Nadeln krystallisirenden, ungesättigten Säure  $C_7H_{10}O_4$ , vom Schmp.  $175^{\circ}$  (unter theilweiser Zersetzung).

$C_7H_{10}O_4$ . Ber. C 53.17, H 6.32.

Gef. » 53.18, » 6.29.

Die Lösung der Säure in Ammoniak verhält sich gegen Chlorcalcium ganz so wie die des Anhydrids; das Calciumsalz der Säure krystallisirt in kleinen Nadeln.



Was diese letztere Säure betrifft, welche übrigens nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, so zeigt sie denselben Schmelzpunkt, wie ihn Fittig und Glaser für die Aethylmesacon- = Propylfumar-Säure angegeben<sup>1)</sup>. Die Zersetzung, welche meine Säure beim Schmelzen erleidet, spricht aber gegen ihre Zugehörigkeit zur »Mesareihe«; vielleicht liegt ein Homologes der Itaconsäure vor, welches sich durch die Wirkung des Alkalis (in diesem Falle Baryt) aus der maleinoiden Form gebildet hat. Denn zur Gruppe der Maleinsäure gehört sicher sowohl das durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus den Hämatinsäuren erhaltene Imid  $C_7H_9NO_2$ , wie auch das Anhydrid  $C_7H_8O_3$ .

Wie schon erwähnt, gleicht das Erstere in allen seinen Eigenschaften dem Homologen des Maleinsäureimids. Von diesen theilt mit ihm das von Bischoff aus dem Methyläthylmaleinsäureanhydrid dargestellte<sup>2)</sup>, auch die empirische Zusammensetzung  $C_7H_9NO_2$ ; für dieses wird der Schmp. etwa  $62^0$  angegeben, während mein Präparat bei  $72^0$  schmolz.

Die Eigenschaften des von mir dargestellten Anhydrids gleichen ferner denen, welche Fittig<sup>3)</sup> für das Anhydrid der Methyläthylmaleinsäure angiebt. Der Siedepunkt zeigt allerdings eine Differenz, was wohl durch die Ungenauigkeit der von mir benutzten Methode bedingt ist. Ich fand, wie erwähnt, im Apparate von Siwoloboff den Siedepunkt meines Präparats bei  $228-229^0$ . Für das Anhydrid der Aethylmethylmaleinsäure werden folgende Siedetemperaturen angegeben:

$237^0$  (Barom. 765 mm. Faden ganz im Dampf) Bischoff<sup>4)</sup>.

$232-233^0$  (Barom. ?, Faden nicht ganz im Dampf) Fittig<sup>3)</sup>.

$226^0$  (Barom. ?) Michael-Tissot<sup>5)</sup>.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Calcium- und des Baryum-Salzes gleichen vollends denen der von Fittig aus der synthetisch gewonnenen Säure dargestellten Salze; auch die Krystallform und der Wassergehalt stimmen überein.

So darf man wohl hoffen, dass weitere Untersuchungen — namentlich die Reduction zu substituirten Bernsteinsäuren — die Identität beweisen werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 304, 187.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2023.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 267, 214.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 3423.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 2532.

Die Hämatinsäuren würden sich dann von einer carboxylirten Methyläthylmaleinsäure ableiten. Und mit dieser Auffassung harmonirt vollkommen, dass unter den Reductionsproducten der Hämatinsäure eine Aethyltricarballysäure erscheint.

Die Versuche zur Gewinnung dieser Säure sollen daher baldigst wieder aufgenommen werden.

Die genauere Beschreibung und Deutung der Versuche gedenke ich an anderer Stelle zu veröffentlichen.

Tübingen, im October 1900.

#### 497. Otto Ruff: Zur Kenntniss des Jodstickstoffs.

[Aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. October.)

Die Veröffentlichung dieser Arbeit ist veranlasst durch eine im letzten Heft des Centralblatts S. 835 (Annal. Chim. Phys. [7] 21, 5—87) referirte Untersuchung von Charles Hugot über die Einwirkung des Natriumammoniums und Kaliumammoniums auf einige Metalloide, im Verlaufe welcher derselbe auch die Einwirkung von Jod auf flüssiges Ammoniak studirt und dabei die neuen Verbindungen  $\text{NJ}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  und  $\text{NJ}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  gewonnen hat. Von etwas anderen Gesichtspunkten ausgehend, bin ich zu ähnlichen Resultaten gelangt und theile dieselben im Folgenden kurz mit. Ich schicke voraus, dass meine Versuche die mögliche Existenz und Zusammensetzung der von Hugot isolirten Verbindungen bestätigen, und wenn ich trotzdem darauf zurückkomme, so geschieht dies in der Erwartung, dass eine Mittheilung der zur Anwendung gekommenen Arbeitsmethode mit flüssiger Luft vielleicht auch weiteren Kreisen nützlich werden könnte.

Die Frage nach der Constitution des Jodstickstoffs war bislang immer noch eine offene, trotzdem sehr viele Forscher sich mit derselben beschäftigt haben; die wahrscheinlichste Formel — auch nach den jüngsten Untersuchungen von Chattaway<sup>1)</sup> — war die von Bunsen<sup>2)</sup> aufgestellte  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ . Bunsen hat dieselbe durch Zersetzung des Jodstickstoffs mit Salzsäure und Bestimmung des Verhältnisses N:J abgeleitet.

<sup>1)</sup> Proceedings Chem. Soc. 15, 17—22.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 84, 1.