

**279. William Küster und Karl Fuchs: Über ein neues
krystallisiertes Derivat des Hämins.**

[Aus dem chem. Institut der Tierärztl. Hochschule zu Stuttgart und dem
Physiol.-chem. Institut zu Tübingen.]

(Eingegangen am 16. April 1907.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über das Hämopyrrol
brauchten wir größere Mengen von Dehydrochloridhämin und
verwandten zur Herstellung derselben ein nach Mörners Vorschrift
hergestelltes Hämin, das dann zur Abspaltung der Elemente des Chlor-
wasserstoffs mit kaltem Anilin behandelt wurde. Zur Entfernung
der letzten, hartnäckig anhaftenden Anilinreste wurde das erhaltene
Dehydrochloridhämin längere Zeit mit Äther extrahiert, wobei wir be-
obachteten, daß auch ein Teil des Farbstoffs mit weinroter Farbe in
Lösung ging und sich nach Beendigung der Extraktion im Siedekolben
in rotgelben Nadeln abgeschieden hatte. Die Krystalle ließen sich von
geringen Anilinemengen leicht durch Äther frei waschen, in dem sie
immerhin recht schwer löslich sind, und erwiesen sich dann unter
dem Mikroskop als ein Gemenge von spitzen, gelblichroten Nadeln
mit wenigen rhombischen, dicken, roten Tafeln. Letztere blieben zurück,
als die Krystalle mit 95-prozentigem Alkohol am Rückflußkühler aus-
gekocht wurden, doch war ihre Menge für eine Untersuchung zu
gering.

Der siedende Alkohol hatte die anderen Krystalle gelöst, die dar-
aus zum Teil beim Erkalten, zum Teil nach Abdestillation des größten
Teils vom Lösungsmittel wieder gewonnen wurden. Das Gesamt-
gewicht betrug 1.1 g aus 90 g ursprünglich in Arbeit genommenem
Mörner-Hämin. Vor der Analyse wurde der Körper noch zweimal
aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, er schmolz dann zwischen
205° und 210°.

0.142 g Sbst.: 0.3903 g CO₂, 0.0802 g H₂O und 0.001 g Fe₂O₃ als Asche.
— 0.1274 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.0788 g H₂O und 0.0009 g Fe₂O₃ als Asche.
— 0.0673 g Sbst.: 6 ccm N (18°, 743 mm).

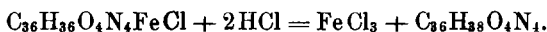
C₃₆H₃₆O₃N₄. Ber. C 75.80, H 6.30, N 9.82.
Gef.¹⁾ » 75.49, 75.68, » 6.32, 6.87, » 10.10.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode, Lösungsmittel Alkohol.
c = 11.6.

Alkohol	Sbst.	<i>d</i>	Gef.	Ber. Mol.-Gew.
21.04	0.3483	0.033	582	} 572
39.55	0.561	0.025	658	

¹⁾ Auf aschefreie Substanz berechnet.

Danach kommt den Krystallen die angegebene empirische Zusammensetzung zu, und es fragt sich, wie diese zu erklären ist und woher der Körper stammt. Letztere Frage erledigt sich sofort, wenn wir den geringen Aschengehalt in Betracht ziehen, der aus Eisenoxyd besteht: der Körper ist ein Derivat des Hämins. Sein Entstehen aber können wir uns durch folgende Überlegung klar machen. Schon bei der Herstellung des Hämins nach Mörners Vorschrift ist ein kleiner Teil desselben verestert worden, was manchmal geschehen kann¹⁾. Aus dem so gebildeten Ester wird, ebenfalls schon bei der Herstellung des Hämins, und zwar durch die Einwirkung der Salzsäure²⁾, Eisen herausgelöst, wobei sich nach folgender Gleichung³⁾ eine Substanz von der Formel $C_{36}H_{38}O_4N_4$ bildet, welche dem Mörner-Hämin von vornherein beigelegt ist:



Sie ist nicht ätherlöslich, denn man kann Mörner-Hämin tagelang mit Äther extrahieren, ohne die Lösung eines Farbstoffs zu beobachten. Durch die Einwirkung von Anilin und die nachfolgende Behandlung mit Essigsäure dürfte aber die Substanz noch eine Molekel Wasser verlieren und geht nun in das von uns erhaltene ätherlösliche Präparat $C_{36}H_{36}O_3N_4$ über. Es ist als ein Ester anzusprechen, weil es den »Äthern« oder vielleicht besser »Ethern« des Hämins, Hämatoporphyrins und Mesoporphyrins, welche von Nencki und Zaleski⁴⁾ beschrieben worden sind, nicht nur in den Löslichkeitsverhältnissen gegenüber organischen Solventien gleicht, und nicht nur darin, daß es bei verhältnismäßig niedriger Temperatur schmilzt, sondern auch im Verhalten gegen Alkalien und Säuren. Der Körper löst sich nicht in Natronlauge — ist also den Dialkylderivaten der eben genannten Farbstoffe an die Seite zu setzen —, wohl aber in Salzsäure und zwar mit gelbbrauner Farbe in kalter, mit violetter in heißer Säure, wobei vielleicht eine Hydrolyse eintritt, die zum Hämatoporphyrin führt, was durch den Farbenschlag angedeutet wird.

Es erübrigt noch, einen Namen für den neuen Körper zu bilden. Nach allen Beobachtungen, namentlich aber nach denen von Zaleski⁵⁾, muß man Hämin sowohl wie Hämatin als Eisensalze auffassen und

¹⁾ Marchlewski und Hetper, Ztschr. f. physiol. Chem. **41**, 38, fanden in ihren Präparaten z. B. stets Äthoxylgruppen.

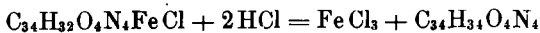
²⁾ Bei höherer Temperatur nimmt 25-prozentige Salzsäure alles Eisen aus z. B. Dehydrochloridhämin heraus.

³⁾ Bei Zugrundelegung der von Zaleski bevorzugten Formel $C_{74}H_{122}O_4N_4FeCl$ für das Hämin. Ztschr. f. physiol. Chem. **43**, 9.

⁴⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **30**, 384; **37**, 54.

⁵⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **43**, 9.

zwar dürfte im Hämin nicht das Eisen als solches, sondern als das zweiwertige Radikal FeCl^1) (Chloroferri-) für zwei und zwar am Stickstoff befindliche Wasserstoffatome eingetreten sein²⁾. Letzteres darf wohl aus Zaleskis Beobachtung gefolgert werden, daß auch der »Diäthyläther« des Mesoporphyrins noch eine Kupferverbindung gab. Demnach wird es gelingen, durch Einwirkung von Salzsäure auf Hämin nach der Gleichung



einen Körper herzustellen, der als die zum Hämin gehörige Säure angesehen werden kann, und für den als organische Muttersubstanz des Hämins der Name »Hämaterinsäure« angebracht erscheint. Der von uns erhaltene Körper $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{N}_4$ wird also als Monoäthylester einer Anhydrohämaterinsäure zu bezeichnen sein.

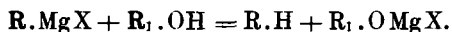
Stuttgart, am 15. April 1907.

280. Th. Zerewitinoff: Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen.

[Mitt. aus dem chem. Labor. der Kaiser. Techn. Hochsch. zu Moskau.]

(Eingeg. am 4. April 1907; mitget. in d. Sitzung am 15. April v. Hrn. A. Binz.)

Vor etwa 6 Jahren haben Grignard und Tissier³⁾ gezeigt, daß die magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus R.MgX^1) nicht nur mit Wasser, sondern auch mit einigen organischen Hydroxylverbindungen nach der folgenden Gleichung energisch reagieren:



Bald darauf zeigte L. Tschugaeff³⁾, daß diese Eigenschaft allen Hydroxylverbindungen gemeinsam ist, und schlug daraufhin vor,

¹⁾ Wie schon Nencki in seiner Häminformel annimmt. Diese Berichte **34**, 1009 [1901].

²⁾ Zweiwertige Metalle, wie Kupfer und Zink, treten als solche ein. Zaleski, Ztschr. f. physiol. Chem. **37**, 69.

³⁾ Compt. rend. **132**, 835.

⁴⁾ Hier, wie auch im Weiteren, lassen wir in den Formeln den Äther, mit dem bei der gewöhnlichen Gewinnungsmethode der Körper R.MgX beständige Komplexe bildet, der Kürze wegen weg.

⁵⁾ Diese Berichte **35**, 3912 [1902].