

Hämatin eben an diese beiden Carboxylgruppen gebunden ist, wobei man annehmen kann, daß die vier Stickstoffgruppen der vier Pyrrolringe das Metallatom in eine komplexe Sphäre ziehen, so daß nur noch eine Affinität des komplex gewordenen dreiwertigen Eisenatoms als ionisierbare Affinität wirken kann.

#### 479. O. Piloty und S. Merzbacher:

##### Über eine neue Aufspaltung des Hämatorporphyrins.

(3. vorläufige Mitteilung über den Farbstoff des Blutes.)

[Aus dem Chem. Laborat. der k. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. August 1909.)

Die Aufspaltung des Hämatorporphyrins durch reduzierende Agenzien in stark sauren Lösungen liefert Spaltungsstücke, welche besonders durch die relativ große Zunahme des Wasserstoffs gegenüber dem Hämin und Hämatin auffallen. Wenn wir vorläufig als bewiesen annehmen, daß das Hämopyrrol,  $C_8H_{13}N$ , die Hämopyrrolcarbonsäure,  $C_9H_{13}NO_2$ , und die Hämopyrrolidinsäure,  $C_{17}H_{26-28}N_2O_2$ , die einzigen Spaltungsstücke des Hämatorporphyrins seien, so ergibt sich für diese drei Substanzen zusammen ein Mindestwasserstoffgehalt von 52 Atomen, während das Hämin höchstens 34, das Hämatin höchstens 35 Atome Wasserstoff enthält. Diese sehr reichliche Wasserstoffaufnahme während der Spaltung mit reduzierenden Agenzien läßt es auf den ersten Blick nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich erscheinen, daß diese Spaltungsstücke nur ziemlich entfernte Derivate von ursprünglich im Hämatin und Hämin vorliegenden Komplexen seien. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Wir haben nämlich gefunden, daß das Hämatorporphyrin durch schmelzendes Kali unter Bildung von Stoffen zerlegt wird, welche den Kohlenstoff und Wasserstoff im selben Verhältnis enthalten wie das Hämopyrrol und die Hämopyrrolcarbonsäure. Diese Entdeckung ist für die Untersuchung des Blutfarbstoffes von grundlegender Bedeutung, weil dadurch das Hämopyrrol und die Hämopyrrolcarbonsäure zum Range primärer Spaltungsstücke erhoben werden. Zwar wird man auch bei der Kalischmelze Reduktionserscheinungen zu gewärtigen haben, doch ist die Reduktion in diesem Falle nach allen bisherigen Erfahrungen keine so tiefgreifende wie die durch nascierende Agenzien.

Zudem erscheint uns diese Aufspaltung nicht nur für die Untersuchung des Blutfarbstoffes selbst, sondern auch für diejenige der

Verwandten desselben, nämlich der Gallenfarbstoffe und des Chlorophylls, wertvoll.

Wir erhielten bei der Spaltung des Hämatoporphyrins mit schmelzendem Kali sowohl die basischen als auch die sauren Komplexe des Farbstoffs zu gleicher Zeit, wenn auch die letzteren bisher nur in schlechten Ausbeuten. Der basische Teil ist auch hier ein Öl, das ein Gemisch von einem Isomeren des Hämopyrrols von der Zusammensetzung  $C_8H_{13}N$  mit einem niedrigeren Homologen von der Zusammensetzung  $C_6H_9N$  zu sein scheint. Wir nennen dieses Gemisch vorläufig Hp.-Ppyrrol.

Spaltung des Hämatoporphyrins durch schmelzendes Kali.

Dieser Versuch wurde in demselben Apparat ausgeführt, wie wir ihn in der vorigen Mitteilung beschrieben haben, mit der geringen Abänderung, daß wir durch den Korkstopfen, welcher die Verbindung mit dem Kühler vermittelt, außer dem Abzugsrohr noch einen Tropftrichter mit kurzem Ansatz einführten. In 200 g auf  $120^\circ$  erhitztes Kaliumhydroxyd, das mit 30 ccm Wasser versetzt war, wurden 20 g des fein gepulverten Hämatoporphyrins eingetragen und durch starkes Rühren mit dem Kali zu einem möglichst innigen Brei gemengt.

Nach dem Aufschrauben des Helmes wurde über freiem Feuer erhitzt. Bei ca.  $230^\circ$  beginnt eine wäßrige Flüssigkeit überzudestillieren, die stark alkalisch reagiert, freies Ammoniak enthält und ziemlich deutlich nach Methylamin riecht. Möglicherweise ist dieser Geruch nur eine Täuschung und ein Gemisch des Geruchs des Ammoniaks und des schon jetzt in Spuren übergehenden Öles; denn wir konnten bisher eine methylaminartige Base in Substanz nicht nachweisen. Wenn die Temperatur auf etwa  $280^\circ$  gestiegen ist, beginnt reichlicher ein nahezu farbloses Öl mit dem Wasser überzugehen, dessen Menge sich mit steigender Temperatur vermehrt. Man läßt die Temperatur bis  $320^\circ$  steigen und läßt dann aus dem Tropftrichter rasch ca. 10 ccm Wasser in den Kessel fließen, wodurch die Temperatur um etwa  $10^\circ$  fällt und von neuem durch den spontan entwickelten Wasserdampf erhebliche Mengen des farblosen Öls mit übergerissen werden. Man wiederholt diese letztere Operation so oft, bis endlich keine erneute Kondensation von Öltröpfchen im Kühler mehr wahrgenommen werden kann.

Das Destillat, auf welchem eine dicke, hellbraune Ölschicht schwimmt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht und das Öl alsdann mit Dampf überdestilliert, bis eine Probe des kondensierten Dampfes mit Quecksilberchlorid nur noch eine schwache Trübung zeigte. Auf dem Destillat schwimmt dann eine völlig farb-

lose Ölschicht, die nach dem Sättigen der wäßrigen Lösung mit Ammoniumsulfat durch zehnmaliges Ausschütteln mit Äther völlig ausgezogen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Abdestillieren des Äthers und die Fraktionierung des Öls genau in derselben Weise vorgenommen, wie es bei Gelegenheit der Isolierung des Hämopyrrols geschildert worden ist. Die Gesamtausbeute an fraktioniertem Öl beträgt 3.5 g. Es liefert ein bei 126° schmelzendes Pikrat, das sich, wenig über dem Schmelzpunkt erhitzt, unter Gasentwicklung zersetzt. Aus Alkohol krystallisiert es in ziemlich großen prismatischen Blättchen.

Das Öl geht in vacuo bei ca. 35 mm zwischen ca. 70° und 95° über. Es wurde in zwei Fraktionen aufgefangen. Der niedriger siedende Teil gab bei der Analyse annähernd auf die Formel  $C_6H_9N$  stimmende Zahlen.

0.1906 g Sbst.: 0.5313 g  $CO_2$ , 0.1687 g  $H_2O$ . — 0.1654 g Sbst.: 20.6 ccm N (21°, 716 mm).

$C_6H_9N$ . Ber. C 75.70, H 9.54, N 14.76.

Gef. » 76.02, » 9.90, » 13.62.

Der höher siedende Teil gibt Zahlen, welche sich der Formel  $C_8H_{13}N$  nähern.

0.1179 g Sbst.: 0.3344 g  $CO_2$ , 0.1114 g  $H_2O$ . — 0.1092 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 717 mm).

$C_8H_{13}N$ . Ber. C 78.05, H 10.57, N 11.38.

Gef. » 77.35, » 10.57, » 12.47.

Die beiden Öle geben mit Quecksilberchlorid eine amorphe, in Wasser fast unlösliche Doppelverbindung; sie geben beide stark die Fichtenspan-Reaktion und sind beide Pyrrolderivate. Das bei 126° schmelzende Pikrat, dessen oben schon Erwähnung getan wurde, gehört wahrscheinlich der Verbindung  $C_8H_{13}N$  an.

Es war nicht möglich, mit den kleinen, bisher zur Verfügung stehenden Mengen des Hp.-Pyrrols eine völlige Trennung der beiden Bestandteile durch fraktionierte Destillation zu erreichen, und daher kommt es wohl, daß die Analyse des Bestandteils  $C_6H_9N$  fast um ebensoviel Stickstoff zu wenig ergab, als diejenige des Bestandteils  $C_8H_{13}N$  zu viel finden ließ.

In der Kalischmelze hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Hp.-Pyrrols neben ziemlich viel verkohlter Materie eine an Kali gebundene Säure. Diese wurde auf die gleiche Weise isoliert, wie wir in der vorigen Mitteilung die Isolierung der Hämopyrrolcarbonsäure aus der Kalischmelze der Hämopyrrolidinsäure beschrieben haben. Es tritt auch hier der intensive Fäkalgeruch auf. Die Säure selbst krystallisiert ziemlich leicht aus dem Sirup und kann aus Ligroin, dem eine

kleine Menge Benzol zugesetzt ist, in farb- und geruchlosen Blättchen vom Schmp. ca. 100° (unscharf) erhalten werden. Die Säure färbt sich an der Luft rasch braunrot und neigt zur Verharzung wie die Hämopyrrolcarbonsäure. In ätherischer Lösung gibt sie jedoch kein Pikrat. Sie ist zwar der Hämopyrrolcarbonsäure sehr ähnlich, aber nicht mit ihr identisch.

Genauere Angaben über diese interessante Substanz können wir heute noch nicht machen. Die Wichtigkeit, welche ihr Auftreten bei der eben beschriebenen Reaktion als Stütze für die Beweisführung, daß im Hämatoporphyrin, Hämin und Hämatin Carboxylgruppen vorhanden sind, wurde schon in der vorigen Mitteilung angedeutet.

#### 480. Oskar Widman: Über die Konstitution der sogenannten Halogendiphenacyle.

(Eingegangen am 11. August 1909.)

Beim Versuche, das Brom in  $\omega$ -Bromacetophenon gegen die Äthoxylgruppe auszutauschen und zwar durch Einwirkung von Natriumalkoholat in stark abgekühlter, alkoholischer Lösung, erhielt im Jahre 1895 Victor Fritz<sup>1)</sup> einen bromhaltigen Körper,  $C_{16}H_{13}BrO_2$ , den er durch Reduktion in Diphenacyl und in Diphenyl-tetramethylenglykol überführen konnte, und den er deshalb als ein »Brom-diphenacyl«,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , auffaßte. Denselben Körper hatten in der Tat einige Forscher<sup>2)</sup> schon früher unter den Händen gehabt, und später wurde er neben verwardten Verbindungen Gegenstand sehr eingehender Untersuchungen von C. Paal nebst Schülern. Paal und Demeler<sup>3)</sup> konnten zunächst nachweisen, daß bei der von Fritz durchgeführten Reaktion neben dem bei 161° schmelzenden  $\beta$ -Derivat auch eine andere, isomere, bei 129° schmelzende  $\alpha$ -Verbindung entsteht, die übrigens durch Kochen in alkoholischer Lösung in das höher schmelzende Isomere ungewandelt werden konnte. Bei der Anstellung ähnlicher Versuche mit dem Chlor-acetophenon erhielten Paal und Stern auch zwei isomere Chlorverbindungen, die sich als mit zwei lange vorher von Städel und Rügheimer<sup>4)</sup> als Nebenprodukte bei der Einwirkung von Ammoniak auf  $\omega$ -Chloracetophenon gewonnenen

1) Diese Berichte **28**, 3032 [1895]; **29**, 1750 [1896].

2) Kues und Paal, diese Berichte **19**, 3146 [1886]; Paal und Hörmann l. c. **22**, 3225 [1889]; Pusch l. c. **28**, 2106 [1895].

3) Diese Berichte **29**, 2092 [1896].

4) Diese Berichte **9**, 1758 [1876]; **13**, 836 [1880].