

in offenbarem Gegensatz zu der Angabe einer Patentanmeldung¹⁾ in der beschrieben wird, daß aus Butylenbromid und Pyridin Butadien glatt entsteht. Ich habe diese Reaktion nicht bestätigen können.

Hrn. Dr. Karl Neresheimer, der mich bei diesen Versuchen sehr geschickt unterstützte, danke ich herzlich.

108. L. Marchlewski und J. Robel: Über das α -Phyllohämin und die Formel des α -Phylloporphyrins.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 9. März 1912.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns²⁾, daß das Phylloporphyrin von Schunck und Marchlewski, welches jetzt die Bezeichnung Phylloporphyrin α führt³⁾, äußerst leicht mit Eisen und Chlor kombiniert werden kann, ähnlich wie dies zuerst von Zaleski⁴⁾ für das Mesoporphyrin gezeigt wurde.

Die Eigenschaften des Phyllohämins, wie dieser Körper genannt wurde, zeigten sich dermaßen denen des echten Hämins analog, daß in seiner Bildung der interessanteste von den bis jetzt von Schunck und Marchlewski und letzterem selbst gelieferten Beweisen der chemischen Verwandtschaft des Blatt- und Blutfarbstoffs erblickt wurde. Die Bildung des Körpers verläuft so außerordentlich leicht, daß man bei seiner Darstellung überhaupt nicht irren kann. Umso befremdender ist daher die Behauptung Willstätters und Fritzsches⁵⁾ welche lautet: »es erscheint daher noch nicht möglich, von einem der Porphyrine aus dem Chlorophyll zu einer dem Hämin so ähnlichen Verbindung zu gelangen, wie sie Zaleski aus Mesoporphyrin durch Einführung des Eisens hergestellt hat«. Es ist anzunehmen, daß die genannten Autoren den Versuch mit dem β -Phylloporphyrin ausführten. In diesem Falle verläuft die Reaktion bedeutend träger als mit dem α -Phylloporphyrin, führt aber endlich doch zu einem β -Phyllohämin, welches spektroskopisch dem echten Hämin noch näher steht als die α -Verbindung. Bei der Bildung des Phyllohämins spielen Carboxylgruppen übrigens überhaupt keine Rolle und ihre Anzahl im Porphyrinmolekül ist in diesem Falle von keiner Bedeutung.

¹⁾ D. P. A. 161937, 10. 4. 11. C 19598 IV 12 O.1.

²⁾ Bio. Z. 3, 320. Vergl. auch Marchlewski und Robel. Bio. Z. 34, 275 [1911].

³⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1912, 41.

⁴⁾ *Jk.* 1904, XLIII, 11. ⁵⁾ A. 371, 38 [1909].

Neben dem großen Interesse, welches die Phyllohämine an sich erwecken, war ihr genaueres Studium noch von einem anderen Gesichtspunkte wichtig. Die Fixierung der Phyllohämin-Formeln konnte eine Entscheidung zwischen zurzeit noch diskutablen Phylloporphyrin-Formeln treffen. Für das aus Phyllotaonin erhaltene Phylloporphyrin von Schunck und Marchlewski kamen nach diesen Autoren die Formeln $C_{32}H_{34}N_4O_2$ und $C_{16}H_{18}N_2O$ bzw. $C_{32}H_{36}N_4O_2$ in Betracht¹⁾. Letztere Formel befürworteten auch die späteren Analysen von uns, sowie diejenigen von Willstätter und Fritzsche²⁾. Einer von uns erinnerte jedoch an die Schicksale der Blutporphyrin-Formeln, welche erst genauer angegeben werden konnten, als die Hämin-Formeln sichergestellt wurden. Dies geschah einerseits durch die gründlichen analytischen Arbeiten von Nencki und Zaleski³⁾ über das sogenannte Acethämin und diejenigen von Hetper und Marchlewski⁴⁾, aus welchen folgte, daß die Acetylgruppe bei der Bildung des »Acethämins« in die Molekel nicht eintritt. Es konnte daher gehofft werden, daß auch die Phyllohämine eine ähnliche Rolle bei der Feststellung der Phylloporphyrin-Formeln spielen werden. Außer den C_{32} -Formeln konnten noch folgende in Betracht kommen:

$C_{31}H_{34}N_4O_2$	verlangt	C 75.23,	H 6.94,	N 11.36.
$C_{31}H_{36}N_4O_2$	»	» 74.92,	» 7.32,	» 11.31.
$C_{32}H_{36}N_4O_2$	»	» 75.51,	» 7.15,	» 11.04.
$C_{33}H_{36}N_4O_2$	»	» 76.08,	» 6.99,	» 10.79.
$C_{34}H_{38}N_4O_2$	»	» 76.33,	» 7.18,	» 10.51.

Die Analysen ergaben:

Schunck und Marchlewski	C 75.98,	H 7.10,	N 11.02.
Robel und Marchlewski	» 75.47,	» 7.38,	» 11.36.
Willstätter und Fritzsche	» 75.70,	» 7.18,	» 11.08.
Im Mittel	» 75.70,	» 7.22,	» 11.15.

Mit diesen Zahlen läßt sich am besten die Formel $C_{32}H_{36}N_4O_2$ in Einklang bringen; sie schließen aber andere, z. B. $C_{33}H_{36}N_4O_2$, nicht sicher aus. Die Untersuchung des Phyllohämins brachte nun Abhilfe.

Darstellung des Phyllohämins.

Wir brachten im ganzen 3.2 g α -Phylloporphyrin zusammen. Es wurde teils aus dem Phyllotaonin dargestellt, teils aus den Chlorophyllansäuren. Im ersteren Falle war es frei von β -Phylloporphyrin, und bei seiner Reindarstellung war nur auf die Abtrennung weniger basischer Produkte Bedacht zu nehmen, was nach der von uns früher

¹⁾ A. 284, 90 [1894].

²⁾ loc. cit.

³⁾ *J.* 30, 384 [1900].

⁴⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1907, 224.

beschriebenen Methode leicht gelingt¹⁾. Chlorophyllansäuren gaben mit Alkalien, auf hohe Temperaturen erhitzt, neben dem α -Phylloporphyrin noch β -Phylloporphyrin, dessen Abtrennung uns neuerdings ebenfalls gelang²⁾. Die oben genannte Menge des Porphyrins wurde in 160 ccm Eisessig gelöst, der zuvor mit Kochsalz gesättigt war; die Lösung wurde dann noch mit einem ziemlich großen Überschuß von Kochsalz versetzt, welches natürlich ungelöst blieb. Das Ganze wurde nun auf ein siedendes Wasserbad gesetzt und Mohrsalz in kleinen Portionen zugesetzt. Auch letzteres befand sich im großen Überschuß. Die Reaktion verläuft langsam. Erst nach 1½-stündigem Erwärmen wurde eine Änderung der ursprünglichen prächtig roten Farbe des Phylloporphyrin-Chlorhydrats bemerkt; der Ton wurde bräunlich. Das Erwärmen dauerte 10 Stunden, nach welcher Zeit die Farbe der Lösung braun war, mit rötlichem Stich. Aus der noch warmen Lösung schieden sich glitzernde, braune Nadeln ab. Die Lösung blieb über Nacht in der Kälte stehen und wurde dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Der abgeschiedene braune Niederschlag wurde gesammelt, chlorfrei gewaschen und bei ca. 100° getrocknet. Er wog 3.43 g. Das Filtrat zeigte eine rot-violette Farbe, und spektroskopisch ließ sich noch Phylloporphyrin, welches nicht in Reaktion getreten war, nachweisen.

Krystallisierung des α -Phyllohämins. Die angewandte Methode war genau dieselbe, welche Schalfefjew im Falle des echten Hämins benutzte, und welche Nencki und Zaleski mit so gutem Erfolg bei ihren Arbeiten anwandten.

a) 1 g α -Phyllohämiu wurde mit 20 ccm Chloroform versetzt und dann 1 g Chinin zugesetzt. Sofort löste sich das Phyllohämin ohne Erwärmen auf; die Farbe der Lösung war rotstichigbraun. Die Lösung wurde nun in 80 ccm Eisessig, der mit Kochsalz gesättigt und nahezu zum Sieden erwärmt war, hineinfiltriert. Das Filter wurde mit 5 ccm Chloroform nachgespült. Sehr bald begaun die Krystallisation des α -Phyllohämins. Am nächsten Tage wurden die Krystalle abfiltriert, mit Eisessig, dann 82-prozentigem Alkohol und schließlich Wasser chlorfrei gewaschen. Das Präparat wurde erst an der Luft und dann bei ca. 100° getrocknet; erhalten 0.78 g. Unter dem Mikroskop erwies sich das Präparat einheitlich; es bestand aus meist gut ausgebildeten, braunen, glitzernden Rhomben, welche, wie wir früher angaben, wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Zur Analyse wurde das Präparat über siedendem Toluol getrocknet. Gewichtskonstanz wurde bereits nach 4 Stunden erreicht.

¹⁾ Bio. Z. 32, 204 [1911].

²⁾ Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1912, 41; Bio. Z. 39, 6 [1912].

b) 1.4 g Phyllohämin werden mit 28 ccm Alkohol versetzt und 20 Tropfen konzentrierte wäßrige Ammoniak-Lösung zugesetzt. Lösung erfolgte etwas schwieriger als im vorigen Falle, und die Farbe war etwas rotstichiger. Die Lösung wurde filtriert, das Filter mit 20 ccm ammoniakhaltigem Alkohol gewaschen und in 112 ccm Eisessig, der mit Kochsalz gesättigt und bis nahe dem Siedepunkt erwärmt war, gegossen. Weiter wurde wie bei a) verfahren. Erhalten wurden 0.91 g.

c) Zu dem letzten Versuch nahmen wir 1 g Phyllohämin und krystallisierten es wie Probe b). Erhalten wurden 0.68 g des krystallisierten Produktes.

Bei den folgenden Analysen haben wir auf den C-, N- und Fe-Gehalt unser Hauptaugenmerk gerichtet, da diese Werte, wie die unten gegebene Zusammenstellung lehrt, entscheidend sind. Das Chlor wurde nach der Methode von Carius bestimmt; die Substanz verbrennt schwer, das Rohr mußte dreimal nach erneutem Zusatz von Salpetersäure geschlossen und erwärmt werden. Die Eisenbestimmung wurde in besonderen Proben vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in schräg gestellten kleinen Kölbchen mit Salpetersäure erwärmt, dann die klare Lösung in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, in konzentrierter Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Wasser das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Ammoniak gefällt. Erhalten wurden folgende Werte:

a) 0.1036 g,	$v = 8.44$ ccm (16°, 752 mm),	N	9.35.
0.1885 »	0.0256 g Fe_2O_3 ,	Fe	9.50.
0.1083 »	0.2527 g CO_2 , 0.0551 g H_2O ,	C	63.64, H 5.69.
b) 0.1507 »	0.3522 » » , 0.0768 » » ,	»	63.79, » 5.70.
0.1938 »	0.0468 AgCl,	Cl	5.97.
c) 0.0886 »	0.2075 » » , 0.0453 » » ,	»	63.87, » 5.72.
0.4178 »	0.0572 » Fe_2O_3 ,	Fe	9.57.

Für die Phyllohämine, welche den schon angeführten Phylloporphyrinen entsprechen, berechnen sich die folgenden Formeln:

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$ verlangt C 63.72, H 5.54, N 9.62, Fe 9.57, Cl 6.07.

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$ » » 63.50, » 5.86, » 9.59, » 9.53, » 6.05.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$ » » 64.23, » 5.74, » 9.39, » 9.34, » 5.93.

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$ » » 64.94, » 5.63, » 9.21, » 9.16, » 5.81.

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{FeCl}$ » » 65.40, » 5.83, » 9.00, » 8.95, » 5.68.

Erhalten wurde im Mittel 63.77, » 5.70, » 9.35, » 9.53, » 5.97.

Aus dieser Zusammenstellung folgt zunächst, daß die C_{33} - und C_{34} -Formeln für α -Phylloporphyrin ganz ausgeschlossen sind. Die C_{31} - und C_{32} -Formeln haben auf Grund der Phyllohämin-Analysen etwa gleiche Berechtigung. Die Phylloporphyrin-Analysen sprechen eher für die C_{32} -Formel, und diese von Schunck und Marchlewski zuerst aufgestellte Formel muß auch zurzeit als die mit den Tatsachen am besten übereinstimmende betrachtet werden. Ganz ausgeschlossen erscheint allerdings die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$ auch nicht, und es ist wünschenswert, auf Grund weiterer Untersuchungen, besonders der

Entstehungsart des α -Phylloporphyrins, eine definitive Auswahl zu treffen.

Eigenschaften des Phyllohämins. Das α -Phyllohämin löst sich in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Chloroform, Eisessig) viel leichter als das echte Hämin. Das Spektrum der Chloroformlösung stimmt mit dem der Eisessiglösung überein. In stärkeren Lösungen beobachtet man außer einer Endabsorption vier Bänder, welche im Vergleich mit den Bändern des echten Hämins mehr nach dem violetten Ende hin verschoben erscheinen¹⁾. In verdünnten Lösungen beobachtet man noch zwischen der Endabsorption und dem 4. Band eine Spur eines Bandes.

Der Vollständigkeit wegen möge hier auch noch die Lage der Bänder in Wellenlängen angegeben werden:

Band I	649.5—614.5	643.0—627.0
» II	587.5—574.5	unsichtbar
» III	} von 552 an	545.0—527.0
» IV		
Endabsorption		511.5—483.3

Die alkalischen Lösungen, d. h. diejenigen, welche durch Auflösen des α -Phyllohämins in Chloroform unter Zusatz von Ammoniak oder Chinin erhalten werden, zeigen ein abweichendes Spektrum. Im Falle der chininhaltigen Lösung wurden zwei Bänder beobachtet von den Wellenlängen: Band I 600.8—589.0, Band II 495.5—476.8.

In wäßrigen Alkalien löst sich α -Phyllohämin nicht auf. Dieser Umstand spricht vielleicht für die Annahme, daß die Carboxylgruppe des Phylloporphyrins im Phyllohämin latent ist. Für diese Annahme, wie auch Pilotys²⁾ Ansicht, daß die Carboxylgruppen der Bluthämine latent sind, spricht übrigens auch das obige optische Verhalten der alkoholischen Lösung des Phyllohämins, sowie die bisherige Erfahrung, nach welcher bei Chlorophyll- und Blutfarbstoff-Derivaten die spektralen Eigenschaften nicht wesentlich geändert werden, wenn das Wasserstoffatom der Carboxylgruppen durch Metalle ersetzt wird. Das α -Phylloporphyrin-Natriumsalz zeigt ein analoges Spektrum, wie das freie Porphyrin. Ähnlich verhalten sich die Natriumsalze der Blutporphyrine. Die Frage nach dem Zustande der Carboxylgruppe im Phyllohämin, wie auch in den Häminen überhaupt, wird übrigens erst dann spruchreif werden, wenn der wahre Unterschied zwischen dem Hämatin und dem Schalfejewschen Körper aufgeklärt sein wird, was bis jetzt keineswegs geschehen ist.

α -Phyllo-hämochromogen. Mit diesem etwas schwerfälligen Namen bezeichnen wir die Substanz, welche aus dem Phyllohämin

¹⁾ Vergl. Bio. Z. 34, 275 [1911].

²⁾ A. 377, 361 [1910].

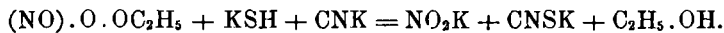
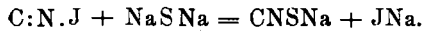
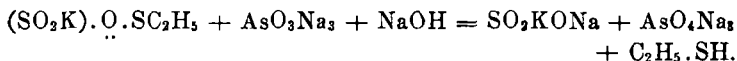
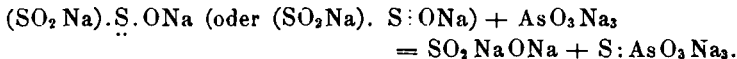
unter analogen Bedingungen entsteht, wie das Hämochromogen aus dem echten Hämin. Eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Phyllohämins wird mit dem Stokesschen Reagens versetzt. Die Farbe der Lösung wird bedeutend röter, und das Spektrum besteht jetzt aus zwei Bändern, welche etwas mehr nach dem Violett hin verschoben sind, als die des echten Hämochromogens. Für letzteres fanden wir die Angaben Hoppe-Seylers bestätigt, nämlich: Band I 563.3—548.5, Band II 527.5—522.3, Schatten bis 512.3 (Hoppe-Seyler fand 565.3—547.4 bzw. 526.9—513.9). Für α -Phyllo-hämochromogen erhielten wir: Band I 550.0—538.5, Band II 517.3—512.3; Schatten bis 506.0.

Die Bildung dieses Reduktionsproduktes ist ein weiterer Beweis der großen Ähnlichkeit des α -Phyllohämins und echten Bluthämins.
Krakau, 7. Februar 1912.

109. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 19. Februar 1912.)

Bei einer Reihe von Verbindungen der verschiedensten Art, wie Thiosulfate¹⁾, Thiosulfonate²⁾ und deren Ester³⁾, Alkyl-nitrate⁴⁾, aromatische Sulfonylchloride⁵⁾, Cyanhalogene⁶⁾ u. a., habe ich festgestellt, daß sie imstande sind, schon bei gewöhnlicher Temperatur an Arsenit, Cyanid und Cyanid-Sulfid glatt Sauerstoff bzw. Schwefel anzulagern unter Bildung von Arsenat bzw. Monosulfoxyarsenat bzw. Rhodanat. Nachstehend der Verlauf dieser Reaktionen, an vier typischen Beispielen kurz dargestellt:



Dieses Verhalten führte ich darauf zurück, daß das in Reaktion tretende Sauerstoff- bzw. Schwefel- bzw. Halogenatom in der betreffenden

¹⁾ Z. a. Ch. 17, 409 [1898]; Fr. 46, 485 [1907].

²⁾ B. 41, 3351 [1908]; Fr. 47, 293 [1908].

³⁾ B. 40, 2818 [1907]; 41, 1650 [1908]. ⁴⁾ B. 41, 2052 [1908].

⁵⁾ B. 42, 480 [1909]. ⁶⁾ B. 42, 3623 [1909].