

0.1202 g Subst.: 0.3208 g CO₂, 0.0357 g H₂O.

C₁₆H₆O₃. Ber. C 72.70, H 3.05.

Gef. » 72.67, » 3.32.

Das »Heptacyclen« ändert sich bei längerem Erhitzen auf seine Schmelztemperatur; dabei scheint sich aber kein Acenaphthylen zurückzubilden (wie dies bei der Zurückbildung des Anthracens aus Dianthracen der Fall ist), sondern es erfolgt die Umsetzung des Diacenaphthylens zu einem anderen Kohlenwasserstoff, dessen Lösungen prachtvolle violettblaue Fluorescenz zeigen.

Zum Schluß bemerken wir, daß in der hier teilweise beschriebenen Umwandlung des Acenaphthylens eine kompliziertere photochemische Reaktion als die bekannte Anthracen-Umsetzung vorzuliegen scheint.

Während bei der letzteren nur ein einziges Polymerisationsprodukt (das Dianthracen) beobachtet wurde, ließ sich bei der Acenaphthylen-Umwandlung unter Lichteinwirkung die Entstehung von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen feststellen. Wir fanden nämlich, daß die Belichtung kalt gesättigter Acenaphthylenlösungen gleichzeitig neben dem oben beschriebenen »Heptacyclen« noch die Bildung eines anderen Kohlenwasserstoffs von derselben prozentischen Zusammensetzung (C₁₂H₈)_n zur Folge hat. Dieser letztere unterscheidet sich vom »Heptacyclen« durch leichtere Löslichkeit, andere Krystallform (prachtvoll ausgebildete, große, monokline Prismen) und viel niedrigeren Schmelzpunkt (234°).

Bei der Fortsetzung der vorliegenden Arbeit soll die Struktur des anderen Kohlenwasserstoffs, sowie der nähere Vorgang der ganzen Polymerisation erforscht werden.

Krakau, II. Universitätslaboratorium für organ. Chemie.

321. O. Piloty und H. Fink: Über die Molekulargröße des Hämins und Hämoglobins.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. August 1912.)

Für das eisenfreie erste Spaltungsstück des Hämins, das Hämatoporphyrin, hat der eine von uns und E. Dormann¹⁾ durch direkte Molekulargewichtsbestimmung das Molekulargewicht ca. 1200, also das Doppelte des bisher angenommenen, feststellen können. Es wäre denkbar, daß dieses hohe Molekulargewicht durch Verdoppelung

¹⁾ A. 388, 319 [1912].

eines einfachen Grundkörpers im Hämin während des Überganges in Hämatoporphyrin zustande kommt, und daher eine direkte Molekulargewichtsbestimmung des Hämins wünschenswert gewesen. Indessen haben wir ein zu diesem Zweck geeignetes einfaches Derivat des Hämins bisher nicht gefunden und haben einen indirekten Weg einschlagen müssen.

Das von Nencki und Zaleski entdeckte¹⁾ und von Zaleski²⁾ vortrefflich beschriebene, krystallisierte Mesoporphyrin läßt sich in Form seines ebenfalls gut krystallisierenden Chlorhydrates leicht quantitativ abscheiden. Das Mesoporphyrin steht in Aussehen und Eigenschaften dem Hämatoporphyrin sehr nahe, unterscheidet sich aber von dem letzteren durch den Mangel an Carbinol-Hydroxylgruppen; es entsteht aus dem Hämin und Hämatoporphyrin durch gelinde Reduktion mit Jodwasserstoffsäure, und sein Molekulargewicht ist bestimmt nicht größer als 600, also etwa die Hälfte des Molekulargewichtes des Hämatoporphyrins.

Die Ausbeute an Mesoporphyrin aus Hämin geht einerseits durch zu gelinde Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zurück, und andererseits dadurch, daß beim Arbeiten nach der Nencki-Zaleskischen Methode bereits kleinere Spaltstücke des Hämins, wie das Hämpyrrol, entstehen. Zwischen diesen beiden Extremen liegt demnach ein Maximum für die Bildung von Mesoporphyrin; und wenn dieses Maximum 50 % der Theorie nicht erreicht, so ist es sehr wahrscheinlich, daß das Mesoporphyrin nur aus der einen Hälfte des Häminmoleküls gebildet wird. Zaleski erhielt im Maximum 32 % der Theorie an reinem Mesoporphyrin. Wir konnten das Maximum etwas steigern, aber nicht über 39.2 % der Theorie an Mesoporphyrin-Chlorhydrat aus Hämin gewinnen. Daher ist das Molekulargewicht auch des Hämins sehr wahrscheinlich zu verdoppeln und zwar zu 1303. Aus dem Hämingehalt des Hämoglobins berechnet sich seine Molekulargröße zu ca. 15000, bei Verdoppelung des Hämin-Moleküls daher zu ca. 30000.

Experimentelles.

Wir haben zunächst die Reduktion des Hämins mit Jodwasserstoff, Eisessig und Jodphosphonium genau nach dem Nencki-Zaleskischen Verfahren, wobei deutlich Hämpyrrol als Nebenprodukt entsteht, durchgeführt und die Maximalausbeute an reinem Mesoporphyrinchlorhydrat mit 32 % der Theorie bestätigt gefunden. Dann haben wir die Wirkung der Jodwasserstoffsäure dadurch gelinder gestaltet, daß wir geringere Mengen dieses Reagenses und statt Jodphospho-

¹⁾ B. 34, 997 [1901].

²⁾ H. 37, 54.

nium roten Phosphor anwendeten. Um die Versuche genau vergleichen zu können, haben wir die Lösungen nicht auf dem Wasserbade erwärmt, sondern am Rückflußkühler gekocht.

1. 10 g Hämin wurden auf dem Wasserbade mit 150 ccm Eisessig und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) gelöst, dann 10 ccm Wasser und 15 g roter Phosphor zugegeben und die Lösung 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, unter allmählichem Zusatz von weiteren 30 ccm Wasser (im ganzen also 40 ccm). Dann wurde die gelbrote Lösung durch einen Neubauer-Tiegel filtriert und mit einem heißen Gemisch von Jodwasserstoff und Eisessig nachgewaschen. Die Lösung wurde in ca. 5 l Wasser gegossen und die Ausfällung durch Zugabe von Natronlauge bis zu schwach saurer Reaktion vervollständigt. Die Flüssigkeit roch deutlich nach Hämopyrrol.

Nach dem Abhebern der Flüssigkeit, Abnutschen und Auswaschen des rotbraunen Niederschlages in 2 l stark verdünnter Natronlauge (5 ccm ca. 20-proz. Lauge auf 2 l Wasser) möglichst fein angerieben und gelöst und die filtrierte Lösung mit Essigsäure in geringem Überschuß gefällt. Der noch feuchte, dunkelbraune, abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wurde mit 2-prozentiger Salzsäure sorgfältig angerieben und mit insgesamt 2 l dieser Salzsäure aufgekocht und möglichst schnell durch eine große Nutsche filtriert. Gleich nach dem Filtrieren scheiden sich mitunter amorphe Körner ab, welche durch ein Faltenfilter abfiltriert werden müssen. Aus dieser Lösung schieden sich über Nacht 2 g reines Mesoporphyrin-Salz ab. Der bei dieser ersten Extraktion bleibende Rückstand wurde noch dreimal mit je 1 l 2-prozentiger Salzsäure ausgekocht und die mit der ersten Mutterlauge vereinigten Lösungen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich eine Kristallhaut von Mesoporphyrin-Salz bildete. In einem Filtrierstutzen ließen wir die Lösung erkalten, und so wurde noch 1 g Mesoporphyrin-Salz erhalten. Gesamtausbeute 3 g, d. i. 30.6 % der Theorie.

2. 10 g Hämin wurden in der gleichen Menge Jodwasserstoff und Eisessig, wie bei 1., gelöst und mit 15 g rotem Phosphor und 30 ccm Wasser 1½ Stunden gekocht, im übrigen genau so behandelt, wie bei Versuch 1. Nach dieser Zeit konnte eben das Auftreten von Hämopyrrol beobachtet werden. Die Extraktion des Mesoporphyrins wurde einmal mit 2 l und dann viermal mit je 1 l 2-prozentiger Salzsäure durchgeführt. Schließlich entstanden nur schwach gefärbte Extrakte. Ausbeute 3.84 g, d. i. 39.2 % der Theorie.

3. 10 g Hämin wurden mit 150 ccm Eisessig, 18 ccm Jodwasserstoff, 2 g roten Phosphors und 3 ccm Wasser 2 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war noch kein Hämopyrrol nachweisbar. Durch Auskochen des Reduktionsproduktes wie bei 1. und 2., und eventuell Umkristallisieren des teilweise unreinen Präparates wurden 3.6 g, d. i. 36.7 % der Theorie, erhalten.

In allen drei Versuchen blieb nach dem Extrahieren des Niederschlages mit 2-prozentiger Salzsäure eine geringe Menge, im Maximum 0.6 g, eines beinahe schwarzen Rückstandes, der aus der Lösung in Natronlauge durch Essigsäure fällbar ist. Zur Kontrolle der Reinheit des gewonnenen Mesoporphyrin-Chlorhydrats haben wir es, nach dem

Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Ätznatron bei gewöhnlicher Temperatur, analysiert:

I. 0.1363 g Sbst.: 0.3214 g CO_2 , 0.0815 g H_2O . — 0.1426 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 718 mm). — 0.2811 g Sbst.; 0.1220 g AgCl.

II. 0.1417 g Sbst.: 0.3335 g CO_2 , 0.0898 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 718 mm). — 0.3004 g Sbst.: 0.1270 g AgCl.

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$)¹⁾. Ber. C 63.85, H 6.31, N 8.76, Cl 11.11.

Gef. I. » 64.30, » 6.69, » 9.08, » 10.74.

» II. » 64.19, » 7.07, » 9.15, » 10.46.

Beim weiteren Eindampfen der Mutterlaugen des Mesoporphyrin-Salzes krystallisiert nach dem Erkalten ein Körper, welcher sich durch Aussehen seiner Krystalle vom Mesoporphyrin-Salz unterscheidet; er scheidet sich in Blättchen aus, während für das letztere außerordentlich feine, konzentrisch gruppierte Nadelchen charakteristisch sind. Auch fehlt diesem Präparat der Stich ins Ziegelrote. Wir konnten aber weder in der Löslichkeit, noch aus dem spektroskopischen Verhalten, noch aus der Analyse einen Anhaltspunkt für die Annahme gewinnen, daß das Präparat nicht identisch mit Mesoporphyrin sei, und haben es der Ausbeute des letzteren zugezählt. Die Analyse II ist mit dem in Blättchen krystallisierenden Präparat ausgeführt.

Das Ergebnis dieser indirekten Molekulargewichtsbestimmung des Hämins wäre demnach, daß der Farbstoffteil des Hämoglobins aus acht und nicht, wie bisher angenommen, aus vier Pyrrolkernen aufgebaut ist, und daß das Problem der strukturellen Aufklärung noch komplizierter ist, als man bisher dachte.

322. R. F. Weinland und Karl Binder: Über Eisenverbindungen der Phenole. III. Über Eisen-Guajacol-Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. August 1912.)

In den vorhergehenden Mitteilungen²⁾ hatten wir über Alkalisalze zweier Brenzcatechin-ferrisäuren, nämlich einer roten (Formel I) und einer violetten (Formel II) berichtet; auch hatten wir die den violetten Salzen zugrunde liegende Säure selbst zu isolieren vermocht.

I. $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$; II. $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$.

Im Anschluß hieran haben wir untersucht, ob auch das Guajacol zur Bildung derartiger Verbindungen befähigt ist. Dies ist in der Tat

¹⁾ Das Salz verliert im Vakuum leicht etwas Salzsäure.

²⁾ B. 45, 148, 1113 [1912].