

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

I. 0.1363 g Sbst.: 0.3214 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O. — 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<sub>2</sub>, 0.0898 g H<sub>2</sub>O. — 0.1476 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 718 mm). — 0.3004 g Sbst.: 0.1270 g AgCl.

C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub><sup>1)</sup>. 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 Mitteilungen<sup>2)</sup> 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.

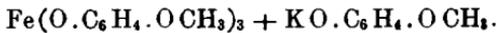
I. [Fe(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]H<sub>3</sub>;                      II. [Fe(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]H.

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

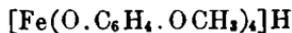
<sup>1)</sup> Das Salz verliert im Vakuum leicht etwas Salzsäure.

<sup>2)</sup> B. 45, 148, 1113 [1912].

der Fall. Wir konnten aus alkoholischer Lösung von Ferriacetat, Guajacol und alkoholischem Ammoniak, bzw. Alkalihydroxyd, Verbindungen darstellen, welche dreiwertiges Eisen, Guajacol und Alkali enthalten, und zwar auf 1 Atom Eisen 4 Guajacol-Reste und 1 Atom Alkalimetall. Dieser Zusammensetzung nach könnte man die Verbindungen als Doppelsalze formulieren von je einem Mol. Ferriguajacolat und einem Mol. Alkaliguajacolat, z. B. die Kaliumverbindung:



Da aber aus Ferrisalzen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart einer genügenden Menge von Guajacol durch alkoholisches Alkali kein Ferrihydroxyd gefällt wird, man vielmehr tiefrot gefärbte Lösungen erhält, aus welchen sich die in Rede stehenden Verbindungen ausscheiden, hat man es bei diesen mit Salzen einer komplexen Guajacol-ferrisäure zu tun. Der oben angegebenen Zusammensetzung der Salze zufolge liegt eine einbasische Tetraguajacol-ferrisäure der Formel



bei ihnen vor. In dieser muß 1 Guajacolrest durch eine Nebenvalenz an das Eisen gebunden sein. Diese geht zweifellos von einem der beiden Sauerstoffatome aus, aber die Frage bleibt offen, ob es das Hydroxyl- oder Methoxyl-Sauerstoffatom ist. Die Säure entspricht der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure,



Wir haben von der Tetraguajacol-ferrisäure das Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz erhalten. Wie oben erwähnt, muß hierbei in alkoholischer Lösung gearbeitet werden. Beim Brenzcatechin konnten wir die Salze beider Säuren in wäßriger Lösung darstellen. Dies ist beim Guajacol unmöglich, denn auf Zusatz von Eisenchlorid zu Guajacol und Wasser tritt zunächst Rotfärbung ein, sehr bald aber scheidet sich ein rotbraunes Öl aus, und man findet alsdann das Eisen in der wäßrigen Lösung teilweise als Ferrosalz vor.

Am leichtesten zugänglich ist das Ammoniumsalz, es scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat und Guajacol alsbald schön krystallisiert und in reichlicher Ausbeute aus (siehe die Einzelheiten im experimentellen Teil).

Die Alkalisalze der Tetraguajacol-ferrisäure bilden dunkelschwarzrote, krystallinische Pulver; unter dem Mikroskop sind die Kryställchen violettrot bis rot durchscheinend. Im trocknen Zustand sind die Salze sehr beständig. In Wasser sind sie unlöslich; beim Kochen damit werden sie zersetzt. Ein Lösungsmittel, aus dem man die Salze

unzersetzt umkrystallisieren könnte, haben wir nicht gefunden. Zwar löst sich das Natriumsalz in Chloroform mit intensiv roter Farbe, aber die abfiltrierte Lösung wird bald mißfarbig unter Abscheidung eines amorphen gelbbraunen Körpers. In Benzol löst sich das Natriumsalz sehr wenig, die Lösung ist blaßrot. Aceton und absoluter Alkohol lösen die Salze wenig mit braunroter Farbe anscheinend unter Zersetzung. Diese Zersetzung der Salze in organischen Lösungsmitteln führen wir auf die Wirkung des Wassers zurück. In gewöhnlichem Alkohol sind die Körper unlöslich, aber beim Schütteln damit werden sie allmählich zersetzt, am langsamsten das Ammoniumsalz.

Außer diesen Salzen einer Guajacol-ferrisäure haben wir aus Guajacol und wasserfreiem Eisenchlorid in ätherischer Lösung einen schön krystallisierten, braunschwarzen Körper erhalten, welcher aus Eisen, Chlor und Guajacol besteht, und welchem folgende Formel zukommt:



Auch für diesen Körper haben wir ein Lösungsmittel, aus dem man ihn umkrystallisieren könnte, nicht gefunden. Er löst sich in wenig Alkohol zunächst blau, die Lösung wird aber rasch tiefgrün und auf Zusatz von mehr Alkohol mißfarbig braun. In Äther ist er unlöslich, scheint sich aber darin zu zersetzen, dagegen löst er sich in guajacolhaltigem Äther mit tiefvioletter Farbe. Über die Konstitution dieses Körpers können wir bis jetzt nichts aussagen.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Ammoniumsalz, $[\text{Fe}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_4]\text{NH}_4$ .

Man löst 2.2 g Ferriacetat<sup>1)</sup> in 10 ccm Alkohol in der Hitze, fügt 7.4 g Guajacol hinzu, filtriert und versetzt mit 10 ccm alkoholischem Ammoniak von 10 % (Fe:Guajacol:NH<sub>3</sub> = 1:6:5). Die Ausscheidung des Salzes aus der tiefroten Lösung beginnt sogleich. Nach 24 Stunden filtriert man und wäscht so lange mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft. Man trocknet über Schwefelsäure.

Dunkelrotschwarzes, glänzendes Krystallpulver, unter dem Mikroskop schön ausgebildete, annähernd rechtwinklig abgeschnittene, rote Prismen, bezw. Aggregate von solchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, sehr wenig in Aceton unter Zersetzung (s. oben).

0.2786 g Sbst.: 0.0392 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2)</sup>. — 0.5089 g Sbst.: 4.59 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. HCl. — 0.1612 g Sbst.: 0.3477 CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Fe<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>.COO)<sub>15</sub>(OH)<sub>3</sub>, 3 H<sub>2</sub>O (1325); s. Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

<sup>2)</sup> Durch Veraschen bestimmt.

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3)_4\text{NH}_4$  (566.1). Ber. Fe 9.87,  $\text{NH}_4$  3.19, C 59.35, H 5.70.  
Gef. » 9.84, » 3.25, » 58.82, » 5.76.

### 2. Natriumsalz, $[\text{Fe}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)]_4\text{Na}$ .

Man löst 2.2 g Ferriacetat in 8 ccm Alkohol in der Hitze, setzt 12.4 g Guajacol hinzu, filtriert nach der Lösung und fügt 10 ccm einer 10-prozentigen alkoholischen Natronlauge hinzu ( $\text{Fe} : \text{Guajacol} : \text{NaOH} = 1 : 10 : 2.5$ ). Die Ausscheidung des Salzes beginnt sogleich. Man filtriert nach 24 Stunden ab und wäscht dreimal mit absolutem Alkohol nach.

Dunkelrotschwarzes, schwach glänzendes, krystallines Pulver, unter dem Mikroskop vier- und sechsseitige, rot bis violettrot durchscheinende Blättchen, bezw. Aggregate von solchen. Die vierseitigen Blättchen zeigen rhombischen Umriß. Das Verhalten gegen Lösungsmittel siehe oben S. 2500.

0.5588 g Subst.: 0.0773 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  <sup>1)</sup>, 0.0700 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1396 g Subst.: 0.2998 g  $\text{CO}_2$ , 0.0662 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3)_4\text{Na}$  (571.1). Ber. Fe 9.78, Na 4.04, C 58.83, H 4.94.  
Gef. » 9.68, » 4.06, » 58.57, » 5.30.

### 3. Kaliumsalz, $[\text{Fe}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)]_4\text{K}$ .

Man löst 1.1 g Ferriacetat in 7 ccm heißem Alkohol, fügt 6.2 g Guajacol hinzu, filtriert nach der Lösung, setzt hierauf unter beständigem Umrühren tropfenweise 8 ccm einer 10-prozentigen alkoholischen Kalilauge hinzu ( $\text{Fe} : \text{Guajacol} : \text{KOH} = 1 : 10 : 1.4$ ) und läßt einige Stunden in einem verschlossenem Kolben stehen. Beim Zusatz der alkoholischen Kalilauge bildet sich zuerst da, wo die Lauge im Überschuß ist, ein in Alkohol schwer lösliches, farbloses, nadliges Kaliumguajacolat, welches aber ziemlich rasch wieder verschwindet, indem sich das Kaliumsalz der Guajacol-ferrisäure bildet. Dieses enthält, wie man bei mikroskopischer Betrachtung bemerkt, als sehr unwesentliche Verunreinigung farblose, vier- oder sechsseitige Täfelchen, vermutlich eines Kaliumguajacolates <sup>2)</sup>. Um es hiervon zu befreien, saugt man das Salz ab, verteilt es in absolutem Alkohol und saugt sogleich wieder ab. Es wird weiter nicht mehr gewaschen, da es sich durch Alkohol zersetzt.

Dunkelrotschwarzes Pulver, unter dem Mikroskop Bündel von roten, anscheinend vierseitigen, gerade abgeschnittenen, eigentümlich ausgebildeten Prismen.

0.3966 g Subst.: 0.0564 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.0608 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.1430 g Subst.: 0.2940 g  $\text{CO}_2$ , 0.0685 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Man verascht vorsichtig, löst den Rückstand in Salzsäure usw.

<sup>2)</sup> Ein neutrales und ein saures Kaliumguajacolat sind von Gorup-Besanez (A. 143, 155 [1867]) dargestellt worden.

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3)_4\text{K}$  (587.2). Ber. Fe 9.52, K 6.67, C 57.22, H 4.81.  
Gef. » 9.95<sup>1)</sup>, » 6.88, » 56.07<sup>1)</sup>, » 5.36.

#### 4. Verbindung $\text{FeCl}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)$ .

Man löst 8.1 g wasserfreies Eisenchlorid in 50 ccm Äther, filtriert und fügt eine Lösung von 12.4 g Guajacol in 25 ccm Äther hinzu ( $\text{FeCl}_2$  : Guajacol = 1 : 2). Der Körper scheidet sich sogleich ab. Er wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Bei diesen Konzentrationsverhältnissen erhält man den Körper klein krystalliert. Größer krystallisiert, aber in weniger guter Ausbeute, scheidet er sich aus den gemischten Lösungen von 8.1 g wasserfreiem Eisenchlorid in 100 ccm Äther und 12.4 g Guajacol in 50 ccm Äther allmählich aus.

Braunschwarzes, dunkelbronze-glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop kleine, gut ausgebildete, braun durchscheinende Täfelchen von rhombischem Umriß und Krystallaggregate. Der Körper löst sich in Wasser unvollständig mit braunroter Farbe. Seine Löslichkeit in Alkohol usw. siehe oben S. 2500.

0.2244 g Sbst.: 0.0720 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>2)</sup>. — 0.3740 g Sbst.: 0.1190 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.2210 g Sbst.: 0.2525 g  $\text{AgCl}$ <sup>3)</sup>. — 0.2159 g Sbst.: 0.2485 g  $\text{AgCl}$ <sup>4)</sup>. — 0.1540 g Sbst.: 0.1886 g  $\text{CO}_2$ , 0.0427 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{FeCl}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)$  (249.8).

Ber. Fe 22.37, Cl 28.38, C 33.63, H 2.82.  
Gef. » 22.45, 22.26, » 28.25, 28.46, » 33.40, » 3.10.

<sup>1)</sup> Der zu hohe Wert für Fe und der zu niedrige für C rühren von einer teilweisen Zersetzung bei der Isolierung her.

<sup>2)</sup> Behufs Bestimmung des Eisens wurde mit 30 Tropfen Schwefelsäure von 25 % vorsichtig abgeraucht, der Rückstand mäßig geglüht, in Salzsäure aufgenommen usw.

<sup>3)</sup> Bei dieser Chlorbestimmung übergossen wir die Substanz nebst etwa 1 g wasserfreier Soda in einem Platintiegel mit wenig Wasser, verdampften auf dem Wasserbade und glühten schließlich schwach. Den Rückstand behandelten wir mit heißem Wasser, säuerten nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure an, filtrierten vom Eisenoxyd ab und fällten im Filtrat das Chlor mit Silbernitrat.

<sup>4)</sup> Nach Carius; man trennt das Chlorsilber vom ausgeschiedenen Eisenoxyd mittels warmen Ammoniaks.