

323. William Küster und Alfred Greiner: Über die Oxydation des Dimethyl-hämins.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Tierärztl. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 9. August 1912.)

In der letzten Mitteilung über das Hämin ist der eine von uns für das Vorhandensein zweier Carboxyle im Molekül des Hämins eingetreten¹⁾. Nachdem sich nun gezeigt hatte, daß das Dimethyl-hämin durch Aufnahme in heißer Essigsäure keine Verseifung erfährt, beschlossen wir, den direkten Beweis für unsere Auffassung durch Oxydation des Dimethylhämins zu erbringen. War unsere Annahme richtig, so mußte anstelle der Hämatinsäure, $C_8H_9O_4N$, deren Ester erhalten werden, der bereits von W. Küster dargestellt worden ist²⁾. Die Versuche haben in der Tat in unserem Sinne entschieden, der gewonnene Ester konnte durch die früher beschriebene Verseifungsart in die Säure selbst übergeführt werden. Aus den Ausbeuten, die in rohem Zustande bis zu 42 % des verwendeten Dimethyl-hämins betragen, und durch die Ermittlung, daß aus diesem Ester mindestens 80 % der Säure im reinen Zustand zu gewinnen waren, folgt auch, daß zwei Molekeln des Esters aus einer Molekel Hämin gebildet worden sind (berechnet 58 %), womit die Präexistenz von zwei Carboxylen im Hämin bewiesen ist.

Experimenteller Teil.

Dimethyl-hämin löst sich in etwa 40 Tln. 96-prozentiger Essigsäure beim Erwärmen auf, um beim Erkalten der Lösung fast vollständig in deutlich ausgebildeten Krystallen wieder auszufallen. Das gewonnene Präparat erwies sich durch Löslichkeit in heißem Benzol, sowie Unlöslichkeit in heißer, 5-prozentiger Sodalösung als unverändertes Dimethyl-hämin.

Zu den Oxydationsversuchen wurden je 5 g Dimethyl-hämin mit Essigsäure angerieben und die Anreibung in einen Fraktionskolben von 1 l Inhalt gespült, so daß die Menge der Säure 300 g betrug, worauf die Auflösung von 10.5 g Chromsäureanhydrid in 100 g Essigsäure hinzugefügt (= 21 Atome Sauerstoff pro Hämin-Molekel) und die Essigsäure möglichst vollständig unter vermindertem Druck abdestilliert wurde. Der Rückstand wurde darauf in Wasser aufgenommen, die Lösung durch Eintragen von Soda alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels

¹⁾ B. 45, 1935 [1912].

²⁾ H. 54, 530—535 [1908].

hinterblieben bei 4 Versuchen: 1.5, 1.45, 1.7 und 2.1 g¹⁾ eines gelblich gefärbten Sirups, der sich bis auf Spuren in heißem Wasser löste, um sich beim Erkalten als Öl wieder abzuscheiden. Dieses stellt bereits ziemlich reinen Methylester der Hämatinsäure vor:

a) 0.283 g Sbst.: 0.2894 g AgJ (Zeisel).

$C_9H_{11}O_4N$. Ber. 1 CH_3 7.6. Gef. 1 CH_3 6.5.

b) 1 g wurde nach dem für den Äthylester der Hämatinsäure ausgearbeiteten Verfahren verseift, d. h. mit 10 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und die filtrierte Lösung ausgeäthert. Der Äther hinterließ 0.8 g Rückstand, der nach 2 Tagen in den charakteristischen Formen der Hämatinsäure, $C_8H_9O_4N$, krystallisierte; ihr Schmelzpunkt wurde bei 110° liegend gefunden (unkorr.).

0.0935 g Sbst.: 6.7 ccm N (24°, 745 mm).

$C_8H_9O_4N$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.89.

Der Rest des Esters wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge bei 165° unter einem Druck von etwa 20 mm übergang und sich zu einer zähen Flüssigkeit verdichtete, die nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt der durch Aufstreichen auf Ton von den sirupös gebliebenen Anteilen getrennten Krystalle lag bei 63°, während der synthetisch erhaltene Ester bei 64° schmilzt.

Stuttgart, am 8. August 1912.

324. J. v. Braun und H. Deutsch: Synthesen in der fett-aromatischen Reihe. (VII. Phenol-Basen.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

Seit die energischen physiologischen Wirkungen der drei sauerstoffhaltigen Derivate des β -Phenyl-äthylamins: des *p*-Oxyphenyl-äthylamins, $OH.C_6H_4.(CH_2)_2.NH_2$, des Hordenins, $OH.C_6H_4.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$ und des Adrenalins, $(OH)_2.C_6H_3.CH(OH).CH_2.NH.CH_3$, bekannt geworden sind, sind von verschiedenen Seiten Versuche gemacht worden, auf synthetischem Wege analog gebaute sauerstoffhaltige

¹⁾ Sehr lästige Emulsionsbildungen beim Ausschütteln mit Äther beeinträchtigen die Ausbeuten nicht unerheblich.