

prismenförmigen, farblosen Krystallen, die bei 61° schmelzen. Die Verbindung ist identisch mit der von O. N. Witt und O. Braun<sup>17)</sup> irrtümlicherweise als Aceto-3-naphthol-2-äthyläther beschriebenen Verbindung (Schmp. 62°).

Auch die folgenden Derivate sind in der Literatur bereits irrtümlich als vom Aceto-3-nerolin herstammend beschrieben<sup>18)</sup>.

Wir beschränken uns darum auf die Angabe der von uns gefundenen Schmelzpunkte.

[Benzal-aceto]-1-naphthol-2-äthyläther: Schmp. 90°.

[p-Anisal-2-aceto]-1-naphthol-2-äthyläther: Schmp. 102°.

[Äthoxy-2-naphthol-1]-ameisensäure: Schmp. 162°.

Äthoxy-2-naphthalin-carbonsäure-1: Schmp. 147°, in Übereinstimmung mit F. Bodroux<sup>19)</sup>.

**509. K. Fries: Bemerkungen zu der Mitteilung von R. Lesser, E. Kranepuhl und G. Gad über die Konstitution des Naphthalins und seiner Derivate<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. November 1925.)

In der angeführten Mitteilung wird die Meinung vertreten, die Eigenart der Oxy-2-naphthoesäure-3 und ihrer Abkömmlinge weise darauf hin, daß der Säure die Formel I zukommt, in der sich eine Doppelbindung zwischen den die Hydroxyl- und Carboxylgruppe tragenden C-Atomen befindet. Diese Lage der Doppelbindung im Naphthalin-Kern wird als eine „sozusagen erzwungene“ betrachtet und daraus das Bestreben dieser Verbindungen erklärt, in  $\beta, \beta$ -chinoid gebundene Körper überzugehen.

Das Dioxy-2.3-naphthalin, dessen Umwandlung in ein 2.3-Naphthochinon sich bisher auf keine Weise bewerkstelligen ließ, soll in seiner Konstitution dem Formelbild II entsprechen.

Nun läßt sich die Oxy-2-naphthoesäure-3 leicht zu einem Aminonaphthol abbauen; dieses ist in nichts verschieden von dem aus dem Dioxy-2.3-naphthalin herstellbaren Amino-2-oxy-3-naphthalin. Auch sonst findet sich in der Literatur über das Naphthalin meines Wissens keine Hindeutung dafür, daß  $\beta, \beta$ -Derivate des Naphthalins in zwei isomeren Formen auftreten. Die hierdurch entstehenden Bedenken gegen die Auffassung der oben genannten Forscher werden gegenstandslos, wenn man die Hypothese als richtig unterstellt, nach der durch den Eintritt von Substituenten in das Naphthalin von den möglichen Zuständen unter allen Umständen nur einer — der für das Substitutionsprodukt stabilste — eingenommen wird. Hierüber ließe sich also hinwegsehen. Nicht aber darüber, daß das chemische Verhalten der Oxy-2-naphthoesäure-3 in einem kaum lösbaren Widerspruch zur Formel I steht.

So wie die Oxy-2-naphthoesäure-1 durch Einwirkung von Salpetersäure, salpetriger Säure, Halogenen oder Diazoniumsalzen, unter Verdrängung der Carboxylgruppe, in andere in 1-Stellung substituierte Derivate des

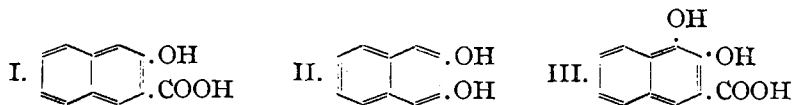
<sup>17)</sup> a. a. O.    <sup>18)</sup> Dilthey und Lipps, a. a. O.    <sup>19)</sup> C. r. **136**, 617 [1903].

<sup>1)</sup> B. **58**, 2109 [1925].

$\beta$ -Naphthols umgewandelt wird und die isomere Oxy-1-naphthoesäure-2 sich in dieser Hinsicht ähnlich verhält<sup>2)</sup> — weil sich in beiden Fällen eine Doppelbindung in 1.2-Stellung befindet —, müßten bei einer Oxysäure von der Formel I diese Umsetzungen zum Ersatz der in 3-Stellung befindlichen Carboxylgruppe durch andere Substituenten führen. Das ist aber nicht der Fall. Die Oxy-2-naphthoesäure-3 ist ein echter Abkömmling des  $\beta$ -Naphthols. Wie bei diesem erfolgen die Substitutionen leicht, und der erste Substituent nimmt stets die 1-Stellung ein. Auch die Überführung in 1.2-Dihydroderivate des Naphthalins erfolgt in ähnlicher Weise, wie es beim  $\beta$ -Naphthol geschieht.

Alles dies setzt aber das Vorhandensein der Gruppierung  $-\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}(\text{OH})-$  voraus, deren Vorkommen im  $\beta$ -Naphthol auch von Lesser, Kranepuhl und Gad „nicht bezweifelt wird“.

Bedenkt man noch, daß die gelb gefärbte Dioxy-1.2-naphthoesäure-3, der ihrer Farbe wegen nach Lesser, Kranepuhl und Gad die Formel III gegeben werden müßte, sich spielend leicht zur Naphthochinon-1.2-carbonsäure-3 oxydieren läßt, so kommt man zur Überzeugung, daß die Auffassung der genannten Autoren über die Konstitution der Oxy-2-naphthoesäure-3 nicht richtig sein kann.

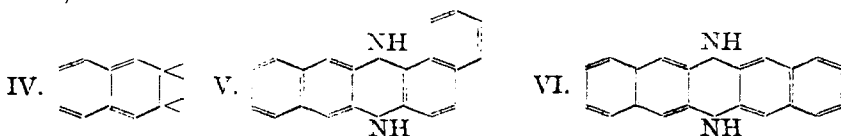


Alle Versuche, die Farbe dieser Oxysäure und ihrer Abkömmlinge durch Umlagerung in 2.3-chinoide Gebilde zu erklären, halte ich von vornherein für verfehlt, weil sie nicht der Tatsache Rechnung tragen, daß Verbindungen, die dem Formelbild IV entsprechen, den bisherigen Erfahrungen zufolge, Zwangsgebilde sein dürften, die, wenn sie überhaupt bestehen, nur faßbar sein werden, so lange eine Umlagerung zu einer rein aromatischen Verbindung ausgeschlossen ist. Man kennt bisher weder das Naphthalin-dihydrid-2.3 noch irgend einen seiner Abkömmlinge, trotz eifriger Bemühungen von vielen Seiten, sie zu erhalten<sup>3)</sup>. Wo sie entstehen müßten, treten Ausweichreaktionen ein.

<sup>2)</sup> Die Carboxylgruppe wird verdrängt: Mit salpetriger Säure z. B. entsteht sofort Nitroso-2-naphthol-1, mit Salpetersäure vermutlich zunächst das Nitro-4-Derivat und dann Dinitro-2.4-naphthol-1. Die Oxysäure verhält sich gegen diese Reagenzien also genau so wie  $\alpha$ -Naphthol. Daß allgemein bei *o*- und *p*-Oxysäuren, also z. B. auch bei Salicylsäure und *p*-Oxy-benzoesäure die meisten Substitutionen so verlaufen, daß nach der Besetzung der freien *o*- und *p*-Stellungen die COOH-Gruppe verdrängt wird, ist eine feststehende Tatsache. Nur die 2.3-Oxy-naphthoesäure bildet eine überraschende Ausnahme; sie läßt sich mit salpetriger Säure, einem großen Überschuß von Brom und Salpetersäure behandeln, ohne daß  $-\text{COOH}$  ersetzt wird. Es fehlt eben die Doppelbindung zwischen der 2.3-Stellung.

<sup>3)</sup> Wohl haben Fries und Empson (B. 42, 3375 [1909]) eine Verbindung  $[\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{ClBr}]_x$  als einen Abkömmling des Naphthochinons-2.3 angesprochen. Die seinerzeit in Aussicht gestellte eingehende Untersuchung der Verbindung hat sich erst jetzt ermöglichen lassen, in Verknüpfung mit anderen Arbeiten, die sich mit der Frage nach dem Bestehen von Abkömmlingen des Naphthalin-dihydrids-2.3 beschäftigen. Obgleich neben den analytischen Daten auch manche Reaktionen sehr zugunsten der ersten Auffassung zu sprechen scheinen, habe ich heute gute Gründe zu der Annahme, daß in jener Verbindung ein Abkömmling des Naphthochinons-2.3 nicht vorliegt.

Wie groß der Widerstand des Naphthalins sein muß, in den Zustand überzugehen, der durch das Symbol IV zum Ausdruck kommt, geht unter anderem besonders deutlich aus einer schon vor vielen Jahren von Hinsberg gemachten Beobachtung hervor<sup>4)</sup>. Von den beiden Dihydro-phenazinen V und VI ist das erste leicht zu einem vom  $\beta$ -Naphtho-chinon herzuleitenden Phenazin oxydierbar. Bei dem zweiten hat sich die Umwandlung in ein Phenazin nicht verwirklichen lassen, sie würde zu einer 2.3-chinoiden Verbindung führen<sup>5)</sup>.



Nimmt man an, das Naphthalin gehe leicht in den durch die unsymmetrische Formel versinnbildlichten Zustand über, so wäre der Widerstand gegen die Bildung von Abkömmlingen des Naphthalin-dihydrids-2.3 nicht zu begreifen.

Daß Naphthalin-Abkömmlinge vielfach in dem durch die symmetrische Naphthalin-Formel (Erlenmeyer) gekennzeichneten Zustande auftreten, kann als eine durch experimentelle Ergebnisse wohl begründete Erfahrung angesehen werden. Diesen Vorzug der symmetrischen Formel besitzt die unsymmetrische nicht<sup>6)</sup>.

Die Ursache für die Farbigkeit der Oxy-2-naphthoesäure-3 und vieler von ihr abgeleiteter Verbindungen wird man dort suchen müssen, wo der Grund für das Hervortreten der Farbe bei Oxy-ketonen und Oxy-aldehyden oder ihren Abkömmlingen liegt. Da *meta*- und *ortho*-Derivate sich hierbei grundsätzlich gleichartig verhalten, ist die Annahme chinoider Umwandlungsprodukte nicht zulässig. P. Pfeiffer hat diese Frage experimentell und theoretisch umfassend behandelt<sup>7)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

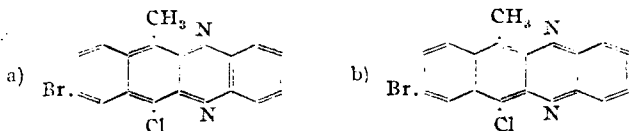
(Mit F. Haß.)

Abbau der Oxy-2-naphthoesäure-3 zu Oxy-2-amino-3-naphthalin.

Versuche, den Abbau nach der Hofmannschen Methode über das Amid zu vollziehen, gelangen nicht. Es tritt Kern-Bromierung ein, und man erhält

<sup>4)</sup> A. 319, 266 [1901].

<sup>5)</sup> Dem von Fries und Empson, a. a. O., als 2.3-chinoide Verbindung formulierten Phenazin a kommt zweifellos die Formel b zu.



<sup>6)</sup> v. Auwers und Krollpfeiffer, A. 430, 245 [1922], sagen ausdrücklich, daß sich die spektrochemischen Eigenarten des Naphthalins auch aus der Erlenmeyerschen Formel herauslesen lassen.

<sup>7)</sup> A. 383, 99 [1911]; vergl. auch H. Kauffmann, A. 433, 237 [1923]; A. Hantzsch, A. 436, 321 [1924]. Die Oxy-2-naphthoesäure-3 wird in der gelben alkalischen Lösung weder durch Natriumhyposulfit noch durch Stannite reduziert.

Brom-1-oxy-2-naphthoesäureamid-3, das inzwischen von Lesser, Kranepuhl und Gad beschrieben ist, deren Angaben wir bestätigen können. Auch mit dem Äthylkohensäureester des Amids (VII) ließ sich der Hofmannsche Abbau nicht bewerkstelligen.

Leicht hingegen gelingt die gewünschte Umwandlung über das Oxy-2-naphthoesäureazid-3 nach Curtius. Für die Gewinnung des Oxy-2-amino-3-naphthalins ist diese Methode wohl teurer, aber viel bequemer als die vom Dioxy-2.3-naphthalin ausgehende, zumal dieses im Laboratorium in größeren Mengen nicht leicht herzustellen ist.

#### Oxy-2-naphthoylchlorid-3.

Besser als nach H. Meyer<sup>8)</sup> gewinnt man das Chlorid nach einem von Kopetsch und Karczay<sup>9)</sup> für die Darstellung von Oxy-säurechloriden angegebenen Verfahren.

In eine Mischung von 10 ccm Thionylchlorid mit dem gleichen Volumen Benzol trägt man 2.26 g (10 MM.) fein gepulvertes Kaliumsalz der Oxy-2-naphthoesäure-3 in kleinen Anteilen ein. Es findet jedesmal lebhaftere Reaktion statt. Die Temperatur darf 25° nicht übersteigen. Nach Beendigung der Schwefeldioxyd-Entwicklung wird zunächst das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgetrieben und dann unter schwachem Erwärmen das Benzol. Der Rückstand wird in trockenem Äther aufgenommen, die Lösung vom Kaliumchlorid abfiltriert und der Äther im Vakuum wieder verjagt. Das verbleibende rohe Säurechlorid läßt sich durch Umkrystallisieren aus Hexan reinigen. Intensiv citronengelbe, prismatische Krystalle. Schmp. 99° (H. Meyer irrtümlich: 192°, Lesser, Kranepuhl und Gad: 95—96°<sup>10)</sup>). In Benzol, Äther und Aceton sehr leicht löslich. Das Chlorid der Oxy-säure ist gegen Luftfeuchtigkeit noch viel empfindlicher als das ihres Methyläthers.

0.1466 g Sbst.: 0.1005 g AgCl. —  $C_{11}H_7O_2Cl$  (206.6). Ber. Cl 17.17. Gef. Cl 16.96.

Den Schmelzpunkt des aus dem Chlorid mit Ammoniak entstehenden Oxy-2-naphthoesäureamids-3 fanden wir entgegen den Literaturangaben und in Übereinstimmung mit Lesser, Kranepuhl und Gad bei 217°.

#### Chlor-1-oxy-2-naphthoylchlorid-3.

Beim Erwärmen der Oxy-naphthoesäure mit Thionylchlorid im Überschuß tritt neben der Säurechlorid-Bildung gleichzeitig Kern-Substitution durch Chlor ein. 1 Tl. der Oxy-säure wird mit 10 Tln. Thionylchlorid auf 90° und später auf 110° erhitzt. Nach etwa 5 Stdn. ist die Säure vollständig gelöst. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum abgetrieben und der Rückstand aus Benzol und dann aus Benzin (80—90°) umkrystallisiert. Goldgelbe, prismenförmige Krystalle. Schmp. 128°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, mäßig in Benzin.

0.1236 g Sbst.: 0.1461 g AgCl. —  $C_{11}H_6O_2Cl_2$  (241). Ber. Cl 29.44. Gef. Cl 29.24.

#### Chlor-1-oxy-2-naphthoesäure-3-methylester.

Aus dem Chlorid mit Methylalkohol. Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 116° (Ber. Cl 14.99. Gef. Cl 14.89.)

<sup>8)</sup> M. 22, 791 [1901].

<sup>9)</sup> D. R. P. 262 883.

<sup>10)</sup> a. a. O.

## Chlor-1-oxy-2-naphthoesäureamid-3.

Aus dem Chlorid mit Ammoniak. Gelbe, derbe Kryställchen. Schmp. 225°. (Ber. Cl 16.02. Gef. Cl 15.79.)

## Äthylkohlsäureester der Oxy-2-naphthoesäure-3.

Darstellung aus der Oxysäure und Chlorameisensäure-ester nach der Methode von F. Hofmann<sup>11)</sup>, modifiziert von E. Fischer<sup>12)</sup>. Farblose, kleine Rhomboeder. Schmp. 141°. In Alkohol sehr leicht löslich, leicht in Chloroform und Aceton, wenig in Benzol, schwer in Benzin.

0.1686 g Sbst.: 0.3986 g CO<sub>2</sub>, 0.0701 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (260.2). Ber. C 64.60, H 4.65. Gef. C 64.50, H 4.65.

Chlorid: Mittels Thionylchlorids bei Wasserbad-Temperatur gewonnen. Krystallisiert aus Benzin in farblosen, derben Nadeln. Schmp. 65°.

0.1544 g Sbst.: 0.0788 g AgCl. — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl (278.6). Ber. Cl 12.73. Gef. Cl 12.63.

Methylester: Durch kurzes Erhitzen des Chlorids mit Methylalkohol dargestellt. Silbergänzende Blättchen. Schmp. 60°.

0.1729 g Sbst.: 0.4158 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (274.2). Ber. C 65.68, H 5.15. Gef. C 65.61, H 5.18.

Amid: Durch Eintragen des Chlorids in konz. Ammoniak. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol darf die Temperatur 60° nicht übersteigen. Gelbliche, verfilzte Nadeln.

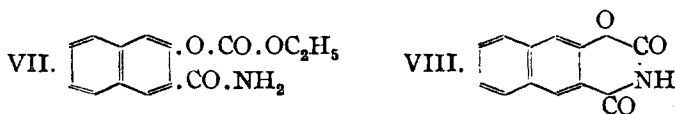
0.1187 g Sbst.: 5.6 ccm N (14°, 755 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N (259.2). Ber. N 5.41. Gef. N 5.56.

Beim Erhitzen über 100° spaltet die Verbindung Alkohol ab und geht in das Dioxo-2.4-dihydro-3.4-[lin.-naphtho-oxazin-1.3] (VIII) über. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch beim Kochen einer Eisessig-Lösung des Amids, wobei sich das Naphtho-oxazin-Derivat ausscheidet. Aus Nitrobenzol krystallisiert es in farblosen, rhomboedrischen Gebilden. Schmp. 300°. In Benzol, Benzin, Äther und Aceton sehr schwer löslich. schwer in Eisessig und in Alkohol.

0.1829 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 758 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N (213.2). Ber. N 6.57. Gef. N 6.78.



Aus Oxy-2-naphthoesäureamid läßt sich das Oxazin-Derivat unmittelbar erhalten, indem man nach der Methode von Einhorn und Mittler<sup>13)</sup> auf die kalte Pyridin-Lösung des Amids Chlor-ameisensäure-ester einwirken läßt.

Von Säuren und verd. Alkalien wird die Verbindung nicht angegriffen. Beim Kochen mit starken Laugen entweicht Ammoniak und beim Ansäuern fällt Oxy-2-naphthoesäure-3 aus.

## Oxy-2-naphthoesäureazid-3.

Das nach den Angaben von Franzen<sup>14)</sup> dargestellte Hydrazid der Oxy-2-naphthoesäure-3 wird in Eiswasser aufgeschlämmt und mit

<sup>11)</sup> Am. Pat. 1639174.

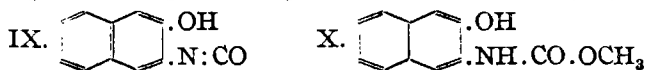
<sup>12)</sup> A. 391, 355 [1912].

<sup>13)</sup> B. 35, 3650 [1902].

<sup>14)</sup> J. pr. [2] 78, 157 [1908].

der gerade nötigen Menge Natriumnitrit versetzt. Dann fügt man tropfenweise verd. Essigsäure hinzu, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist. Das gelbe, amorphe Reaktionsprodukt wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Gelbe, glänzende, rhombische Krystallblättchen, die bei  $133^{\circ}$  schmelzen und gleich danach explodieren. In Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in Benzol, mäßig in Benzin. Ausbeute 70% d. Th., bezogen auf die als Ausgangsmaterial dienende Oxy-2-naphthoesäure-3.

[Oxy-2-naphthyl-3]-isocyansäureester (IX).



Das in 10 Tln. trockenem Benzol aufgeschlämmte Azid wird auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit setzt lebhaft Gasentwicklung ein, die nach etwa 5 Stdn. beendet ist. Aus der nach dem Kochen mit Tierkohle rein gelb gefärbten Lösung krystallisiert das Reaktionsprodukt in gelben, derben Nadelchen. Schmp.  $205^{\circ}$ . In Benzin und Chloroform schwer löslich, mäßig in Benzol. Ausbeute 90% der Theorie.

0.1526 g Sbst.: 10.2 ccm N ( $18^{\circ}$ , 757 mm).

$C_{11}H_7O_2N$  (185.1). Ber. N 7.57. Gef. N 7.81.

Überführung in Oxy-2-amino-3-naphthalin.

Der Isocyansäureester wird mit 5 Tln. 25-proz. Kalilauge 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheiden sich gelblich schimmernde Krystallblättchen aus, die mit heißem Wasser in Lösung gehen. Beim Neutralisieren fällt das rohe Amino-naphthol aus. Man reinigt es durch Lösen in verd. Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniumcarbonat. Ausbeute 65% der Theorie.

[Oxy-2-naphthyl-3]-carbaminsäure-methylester (X).

Eine Lösung des Azids in 10 Tln. absol. Methylalkohol wird 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zusatz von Tierkohle nochmals  $\frac{1}{2}$  Stde. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Urethan in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln aus. Schmp.  $201^{\circ}$ . In Benzin und Äther sehr schwer löslich, schwer in Benzol, mäßig in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol. Ausbeute 85% der Theorie.

0.1967 g Sbst.: 11.4 ccm N ( $18^{\circ}$ , 751 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$  (217.2). Ber. N 6.45. Gef. N 6.73.

Überführung in Oxy-2-amino-3-naphthalin.

Das Urethan wird mit konz. Salzsäure 3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Den Röhreninhalt verdünnt man mit Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und stumpft jetzt die Säure durch Zugabe von Ammoniumcarbonat ab. Die Oxy-amino-Verbindung scheidet sich in silberglänzenden Blättchen ab, die den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt ( $235^{\circ}$ ) zeigen. Ausbeute 70% der Theorie.

Dibrom-1.6-oxy-2-naphthoesäure-3.

Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung erhält man unmittelbar aus dem Monobromderivat, wenn dieses in Eisessig-Lösung mit einem Überschuß von Brom einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das

Bromierungsprodukt scheidet sich beim Erkalten in gelben Nadeln aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 246°.

0.1306 g Sbst.: 0.1408 g AgBr. —  $C_{11}H_6O_3Br_2$  (345.9). Ber. Br 46.20. Gef. Br 45.88.

Die Säure bildet ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz. Durch weitere Bromierung in Eisessig-Lösung geht die Dibromverbindung in ein „Ketobromid“ über, wenn Natriumacetat zugegen ist. Im anderen Falle entsteht Tribrom-1.6.8-naphthoesäure-3 (Schmp. 320°). Wir berichten hierüber später.

### 510. William Küster: Über Hämochromogen und Hämoglobin.

[Aus d. Laborat. f. Organ. u. Pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]  
(Eingegangen am 9. November 1925.)

Das Entstehen eines Dibrom-hämatoporphyrin-dimethyläthers aus einem Dibrom-dimethyl-hämin und die bei der Oxydation des ersteren gemachten Beobachtungen hatten mich zu der Vorstellung geführt, daß eine Bindung zwischen den Seitenketten des Hämins existieren muß.

Es erschien gerechtfertigt, für die Anordnung derselben an zwei Pyrol-Kernen in zwei  $\beta$ -Stellungen das nebenstehende Bild<sup>1)</sup> zu wählen. Ich fügte hinzu, daß diese Aufklärung für die Deutung der Befunde von Wichtigkeit werden könnte,

wonach das unter der Einwirkung starker Basen aus Hämin entstehende „Hämatin“ sich nicht mehr in Hämin zurückverwandeln läßt, und wonach das Hämatin durch Eisessig-Bromwasserstoff kein Porphyrin liefert. An anderer Stelle<sup>2)</sup> habe ich für die Tatsache, daß eine Lösung von Hämin in Pyridin das Spektrum des Hämochromogens zeigt, eine Erklärung anzubahnen versucht. Es war auffällig, daß sich hier eine Reduktion spontan einstellt; denn das Hämochromogen enthält im Gegensatz zum Hämin das Eisen im Ferro-Zustand und addiert ebenso wie das Hämoglobin pro Molekül eine Molekel Kohlenoxyd<sup>3)</sup>, während in natron-alkalischer Lösung ein Reduktionsmittel zugesetzt werden muß, um das Hämochromogen-Spektrum zu erhalten. Meine Erklärung fußte auf der beiden Methoden gemeinsamen alkalischen Reaktion des Mediums, durch die ein Übergehen des Eisens in das Anion herbeigeführt wird<sup>4)</sup>. Zum Vergleich hatte ich auf die Umwandlung des Nitroprussidnatriums, dessen Anion dreiwertiges Eisen enthält, durch ein Alkali in das Hofmannsche Salz hingewiesen, dessen Eisen sich im Ferro-Zustand befindet und das Kohlenoxyd aufzunehmen vermag<sup>5)</sup>. Da nun im Nitroprussidnatrium das nullwertige, aber doch reaktionsfähige „Radikal“ NO die Ursache für die Umwandlung ist, folgerte ich, daß auch im Hämin ein solches Radikal zu suchen sein müsse. Als Ort der Radikalstelle kamen nach Beobachtungen an einem mittels Benzoylperoxyds dehydrierten Dimethyl-hämin die Seitenketten in Betracht<sup>6)</sup>.

Für alle diese Betrachtungen bringt nun eine Entdeckung des Hrn. Dipl.-Ing. W. Clement, der auf meine Veranlassung die Hämatin-Bildung

<sup>1)</sup> B. 58, 1022 [1925].    <sup>2)</sup> Chemie der Zelle und Gewebe XII [1924].

<sup>3)</sup> G. Hüfner und W. Küster, Arch. f. Anat. u. Physiol. Suppl. 1904, 387.

<sup>4)</sup> A. Küster, B. 53, 623 [1920]; H. 110, 93 [1920].

<sup>5)</sup> W. Manchot, B. 45, 2869 [1912].    <sup>6)</sup> II. (im Druck).