

sich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht lösen, in Wasser und Petroläther aber schwer löslich sind. Die Ausbeute war 0.5 g. Die Verbindung schmilzt bei 94°.

9.490 mg Subst.: 1.228 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{11}H_{14}ON_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.52.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

395. Jitendra Nath Rakshit:
Die chemische Konstitution des Porphyroxins.

(Eingegangen am 6. September 1926.)

Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung wurden ungefähr 150 g reinen Porphyroxins nach dem bereits beschriebenen¹⁾ Verfahren aus den Rückständen dargestellt, die man bei der Wiedergewinnung des Äthers aus dem ätherischen Extrakt erhält, wenn man das Morphin im Opium nach der vom Verfasser²⁾ angegebenen polarimetrischen Methode bestimmt.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub hatte das Alkaloid als Hauptprodukt Phenanthren neben kleinen Mengen Ammoniak und Trimethylamin, sowie Spuren von anderen Basen geliefert. Dieses Ergebnis der pyrogenetischen Zersetzung des Alkaloids deutete zwar darauf hin, daß Porphyroxin zur Gruppe des Morphins gehören könnte, doch erschien es angebracht, diese Vermutung durch weitere Untersuchungen zu stützen.

Die Methoxyl-Bestimmung ergab, daß nur ein solches Radikal im Molekül vorhanden ist. Als tertiäre Base verbindet sich das Porphyroxin leicht mit Methyljodid und Dimethylsulfat; aus diesen Verbindungen können dann noch andere Salze des Methylporphyroxins dargestellt werden. Beim Behandeln mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid liefert das Porphyroxin leicht ein Acetylderivat. Hieraus läßt sich schließen, daß im Molekül des Alkaloids eine Hydroxylgruppe vorhanden ist; doch kann es sich hierbei nicht um ein Phenol-Hydroxyl handeln, da die Base auch von Lösungen starker Alkalien praktisch nicht aufgenommen wird und die geringen, hierbei in Lösung gegangenen Anteile durch Extrahieren mit Solvenzien, die mit den betr. Lösungen nicht mischbar sind, restlos wiedergewonnen werden können. Auch mit in Wasser gelösten kaustischen Alkalien verbindet sich die Substanz nicht. Diese Beobachtungen genügen für die Feststellung, daß das vorhandene Hydroxyl als sekundäre Alkohol-Gruppe vorliegt, zumal im Hinblick auf die Tatsache, daß das Porphyroxin in Kodein verwandelt werden kann, welches ebenfalls eine solche Gruppe enthält.

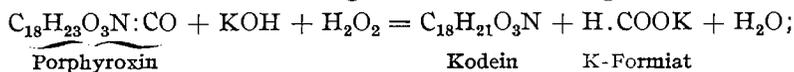
Mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin liefert das Porphyroxin ein Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon; es muß also eine Aldehyd- oder Carbonylgruppe vorhanden sein.

Der interessanteste und wichtigste Hinweis hinsichtlich der Konstitution des Porphyroxins ergab sich jedoch, als die fein gepulverte Substanz 12 Stdn. mit einer 2-proz. Lösung von reinem Ätzkali gekocht wurde, zu welcher in Abständen von 2 Stdn. je 5 ccm 10-proz. Hydroperoxyd hinzugegeben wurden. Unter den Produkten, die bei dieser Reaktion entstanden, fanden

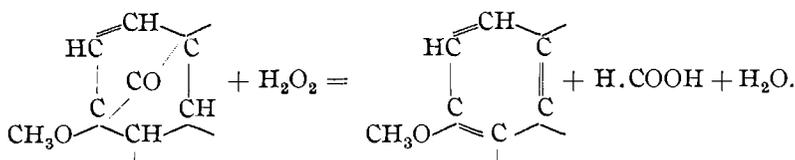
¹⁾ Rakshit, Soc. **115**, 456 [1919].

²⁾ Analyst **43**, 321 [1918], **44**, 337 [1919]

sich Kodein und Ameisensäure, die in reiner Form isoliert werden konnten. Die Bildung dieser beiden Stoffe aus dem Porphyroxin läßt sich durch die nachstehende Gleichung zum Ausdruck bringen:



denjenigen Teil des Moleküls, der in obigem Sinne mit dem Hydroperoxyd reagiert hat, kann man strukturell in nachstehender Weise wiedergeben:



Vergleicht man die Bruttoformeln des Porphyroxins und des Kodeins miteinander, so ergibt sich in ersterer ein Plus von CH_2O . Unter Berücksichtigung der voranstehend erwähnten experimentellen Ergebnisse und unter Zugrundelegung der Kodein-Formel Pschorrs bleibt dann nur noch zu ermitteln, wie die beiden überschüssigen Wasserstoff-Atome und die Carbonylgruppe in das Molekül eingefügt sind. Im Sinne der Formel I des Kodeins sind im Molekül dieses Morphin-äthers 4 doppelte Bindungen zwischen 8 Kohlenstoff-Atomen vorhanden; es durfte ohne weiteres als wahrscheinlich erscheinen, daß zwei dieser Doppelbindungen aufgelöst wurden, um die beiden Wasserstoff-Atome und die Carbonylgruppe aufzunehmen; doch blieb dann noch durch Versuche zu ermitteln, welche der drei Ringe, die im Kodein doppelte Bindungen enthalten, hiervon betroffen worden waren.

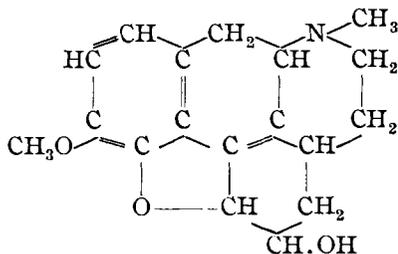
Die Carbonylgruppe hält, wie oben erwähnt, der oxydierenden Wirkung alkalischer Hydroperoxyd-Lösungen nicht stand; sie bleibt aber erhalten, wenn die Base in Methyl-porphyroxin oder Tetrahydro-methylporphyroxin übergeführt wird; dies ergibt sich daraus, daß auch diese beiden Derivate noch Oxime, Semicarbazone und Phenyl-hydrzone bilden. Zugunsten der Annahme, daß der Überschuß von CH_2O gegenüber dem Kodein-Molekül von ein und demselben Ringsystem gebunden wird, spricht vor allem der Umstand, daß dieser Überschuß (in Form von Wasser und Ameisensäure) so leicht und überdies gleichzeitig bei derselben Reaktion (der Einwirkung von Hydroperoxyd auf eine alkalische Lösung der Base) beseitigt werden kann.

Versuche, die reine Base zu hydrieren, verliefen ausnahmslos völlig negativ, obwohl die Reaktionsbedingungen mannigfach variiert wurden. Diese Versuche erstreckten sich über 2 Jahre, doch blieb bei ihnen allen die Base entweder praktisch gänzlich unverändert, oder es bildete sich nur ein sehr geringer Betrag an Umwandlungsprodukten. Im Gegensatz zum Porphyroxin selbst, gab dessen schon erwähnter Methyläther bei der Reduktion jedoch sehr wertvolle Resultate: Er lieferte unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff ein Methyl-tetrahydro-porphyroxin, das sich wie eine mit Wasserstoff gesättigte Verbindung verhielt. Dies zeigt, daß im Methyl-porphyroxin von den 4 Doppelbindungen des Kodeins nur noch 2 vorhanden sein können, und läßt praktisch keinen Zweifel mehr übrig, daß die Carbonylgruppe im Porphyroxin an zwei Kohlenstoff-Atome gebunden ist, die im Kodein-Molekül noch Doppelbindungen trugen. Denn

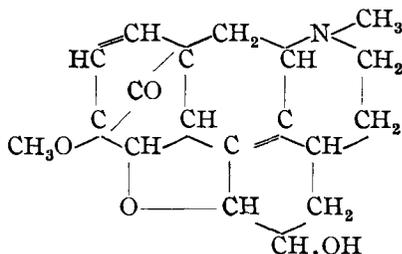
wäre dies nicht der Fall, so hätten bei der Hydrogenisation nicht nur 4, sondern 8 Atome Wasserstoff aufgenommen werden müssen.

Zweifellos würden diese Darlegungen hinsichtlich der Stellen, an welchen die Carbonylgruppe im Phenanthren-Ring des Porphyroxins verankert ist, noch wesentlich beweiskräftiger wirken, wenn es gelungen wäre, direkt bzw. durch Zersetzung oder Abbau des Alkaloids zu einer Verbindung dieser Art von bekannter Strukturformel zu kommen. Dementsprechend wurde auch eine beträchtliche Anzahl von diesbezüglichen Versuchen durchgeführt; auf ihre Ergebnisse ließ sich jedoch bisher keine verlässliche Schlussfolgerung gründen, aber es soll in dieser Richtung noch weiter gearbeitet werden.

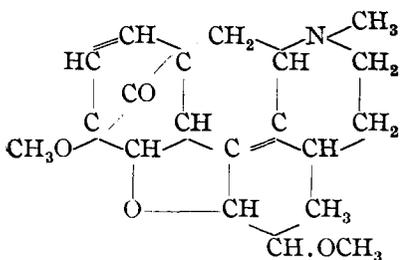
Zieht man die stark basischen Eigenschaften des Alkaloids in Betracht, so dürfte es nicht unrationell erscheinen, anzunehmen, daß die Carbonylgruppe an Kohlenstoff-Atome gebunden ist, die vom Sauerstoff-Atom des Furan-Ringes und auch vom Stickstoff-Atom tunlichst weit entfernt sind³⁾. Man kommt dann zur Auffassung des Porphyroxins als ein Carbonyl-dihydro-kodein (II), woraus sich dann weiterhin für das Methylporphyroxin und dessen Tetrahydroderivat die Formeln III und IV ergeben, für deren Richtigkeit im besonderen auch spricht, daß die beiden letztgenannten Derivate nicht imstande sind, Acetylverbindungen zu liefern.



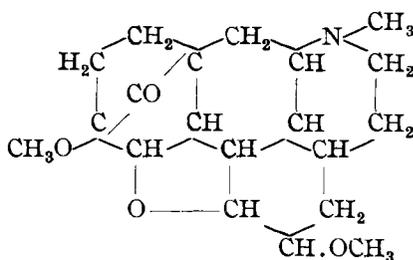
I. Kodein (Pschorr),
C₁₈H₂₁O₃N.



II. Porphyroxin,
C₁₉H₂₃O₄N.



III. Methylporphyroxin,
C₂₀H₂₅O₄N.



IV. Methyltetrahydroporphyroxin,
C₂₀H₂₉O₄N.

Beschreibung der Versuche.

Destillation des Porphyroxins mit Zinkstaub.

5 g der fein gepulverten Base wurden in einem Mörser mit 20 g reinem Zinkstaub von Merck gemischt und dann in einen Destillierkolben gebracht, der mit einem Liebig'schen Kühler, einem Sammelgefäß, zwei hintereinander

³⁾ vergl. Perkin, Soc. 109, 851 [1916].

geschalteten, 5-proz. Salzsäure enthaltenden Waschflaschen und einer Luftpumpe in Verbindung stand. Ein gebogenes Glasrohr verband den Destillierkolben mit einem Wasserstoff-Entwickler; das zu einer feinen Spitze ausgezogene Rohr endete dicht über der Oberfläche des Gemisches im Destillierkolben. Zunächst wurde dann die in dem Apparat enthaltene Luft durch einen langsamen, aber kontinuierlichen Wasserstoff-Strom verdrängt; dann wurde der Gas-Strom abgestellt, im Apparat ein Vakuum erzeugt und die Substanz langsam auf dem Sandbade erhitzt. Durch anhaltendes Arbeiten der Pumpe wurden alle Gase, die sich während der Dauer der Reaktion entwickelten, herausgeschafft.

Als die Zersetzung beendet war, hatte sich eine dunkelgefärbte, zähe Flüssigkeit angesammelt, die am oberen Teil des Destillierkolbens, an dessen seitlichem Ansatzrohr und an dem oberen Teil des Sammelgefäßes haftete. Diese Flüssigkeit wurde mit Hilfe von Aceton sorgfältig in ein konisches Gefäß hineingspült, etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit 5 g gereinigter Tierkohle durchgeschüttelt, dann filtriert und zum Eindampfen beiseite gestellt. Bis zum nächsten Tage hatten sich dann nur noch wenig gefärbte, glänzende Krystalle abgeschieden, die sorgsam von dem klebrigen Rückstand befreit wurden, der in dünner Schicht den Boden des Krystallisiergefäßes überdeckte. Nach noch 3-maligem Umlösen aus absol. Alkohol bildeten die Krystalle farblose, schimmernde Tafeln, die unter teilweisem Sublimieren bei 96.4° schmolzen. Wie auch die Analyse:

$C_{14}H_{10}$. Ber. C 94.4, H 5.6. Gef. C 93.9, H 5.7.

erkennen ließ, war die Substanz praktisch reines Phenanthren.

Die sauren Lösungen in den beiden Waschflaschen enthielten die bei der Zersetzung des Porphyrroxins entstandenen basischen Produkte. Sie wurden völlig eingedampft und der Rückstand dann noch über Nacht in einem Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene Masse wurde alsdann mit einem Gemisch aus gleichen Teilen absol. Alkohol und Äther extrahiert. Auf diesem Wege ließen sich die Salze der flüchtigen organischen Basen vom gleichzeitig entstandenen Salmiak trennen, der in dem zur Extraktion verwendeten Gemisch unlöslich ist. Augenscheinlich handelte es sich bei dem in Lösung gegangenen Teil der Salze um die Hydrochloride mehrerer Basen; doch war die zur Verfügung stehende Menge allzu gering, als daß ihre Trennung durch fraktionierte Destillation versucht werden konnte. Das Vorhandensein von Trimethylamin in dem Gemisch ließ sich jedoch wie folgt dartun: Eine möglichst konz. Lösung des Gemisches der Hydrochloride wurde auf Ätzkali in Stangenform aufgetropft; ein gleichzeitig durch das Gefäß geleiteter Strom heißer Luft nahm die in Freiheit gesetzten Basen mit sich fort und führte sie in Form von Gasblasen durch verd. Salzsäure hindurch. Als dann die Säure eingedampft wurde, hinterblieb ein Rückstand, der sämtliche qualitativen Reaktionen des Trimethylamin-Hydrochlorids zeigte und sich auch in das entsprechende Platinsalz verwandeln ließ. Letzteres enthielt 36.7% Pt, während die Formel $[N(CH_3)_3, HCl]_2, PtCl_4$ 36.8% verlangt.

Der Methoxyl-Gehalt des Porphyrroxins wurde nach Zeisel in der von Perkin⁴⁾ modifizierten Form bestimmt. Dieses Verfahren war

⁴⁾ Soc. 83, 1367 [1903].

im hiesigen Laboratorium zuvor mit Hilfe von sehr reinem Kodein ausprobiert worden und hatte dabei sehr genaue Resultate ergeben.

0.2940 g Sbst.: 0.2100 g AgJ.

$C_{19}H_{23}O_4N$. Ber. (für 1 Methoxylgruppe) OCH_3 9.4. Gef. OCH_3 9.4.

Porphyroxin-Dimethylsulfat, $C_{19}H_{23}O_4N$, $(CH_3)_2SO_4$,

bildete sich, gleichzeitig mit geringen Mengen von Nebenprodukten, als 7.5 g der gepulverten reinen Base allmählich in 12 ccm Dimethylsulfat, das sich in einem Erlenmeyer-Kolben befand, eingetragen wurden. Hierbei ging die Base unter beträchtlicher Entwicklung von Wärme langsam in Lösung, während sich gleichzeitig eine dunkelbraune, viscosa Flüssigkeit bildete. Es wurde dann noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Als hiernach abgekühlt wurde, verwandelte sich das Ganze in einen durchsichtigen Sirup. Dieser wurde in etwa dem gleichen Quantum reinen Methylalkohols aufgenommen und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am anderen Morgen hatten sich dann sehr schöne Krystalle gebildet, die abfiltriert und 2-mal aus je 10 ccm Methylalkohol umgelöst wurden. Das so gereinigte Produkt bildete weiße, glänzende, prismen-artige Nadeln, die bei ungefähr 180° weich wurden und bei 205° unt. Zers. schmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, löslich in kaltem Wasser, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Amylalkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Essigester, Äther und Petroläther.

0.9824 g Sbst.: 0.5164 g $BaSO_4$. — $C_{21}H_{25}O_8NS$. Ber. S 7.0. Gef. S 7.2.

0.4880 g Sbst., mit Methylalkohol zu 50 ccm gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr bei 25° das $\alpha = -4.2^\circ$ (Ventzke); $[\alpha]$ mithin $= -74.6^\circ$.

Porphyroxin-Jodmethylat, $C_{19}H_{23}O_4N$, CH_3J .

2 g der reinen Base wurden in 5 ccm Methyljodid gelöst; als dann die entstandene klare, gelbe Lösung kurze Zeit durchgerührt wurde, schied sich das Jodmethylat unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung als gelatinöse weiße Masse aus. Nach dem Erkalten wurde diese in einer kleinen Menge Methylalkohol aufgenommen und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 1 Stde. erhitzt. Als die Lösung dann über Nacht im Eisschrank stehen gelassen wurde, erfolgte keine Krystallisation. Beim Verdampfen des Methylalkohols hinterblieb eine durchscheinende, horn-artige Masse, die nach dem Pulvern in das Vakuum über Schwefelsäure gestellt wurde.

Die Jod-Bestimmung wurde durch Ausfällen des Jodsilbers aus einer methylalkoholischen Lösung des Produktes vorgenommen:

0.2250 g Sbst.: 0.1110 g AgJ. — $C_{20}H_{25}O_4NJ$. Ber. J 26.9. Gef. J 26.9.

0.4500 g Sbst., in Methylalkohol zu 50 ccm gelöst, drehten im 2-dm-Rohr bei 25° 4.3° (Ventzke) nach links; $[\alpha]$ mithin $= -82.5^\circ$.

Das Porphyroxin-Jodmethylat schmilzt bei $150-152^\circ$ ohne Zers. zu einer durchsichtigen, hellbraunen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Eisessig, Äthyl- und Methylalkohol, löslich in Wasser, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Amylalkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Essigester, Äther und Petroläther.

Porphyrroxin-Chlormethylat, $C_{19}H_{23}O_4N, CH_3Cl$.

1 g Jodmethylat wurde im Mörser mit 10 ccm Wasser und dem aus 1 g Silbernitrat frisch gefällten Silberchlorid so lange verrieben, bis die Flüssigkeit jod-frei geworden war; dann wurde filtriert und im Vakuum über Schwefelsäure eindampfen gelassen. Das so als weißes, kalk-ähnliches Pulver erhaltene Chlormethylat wurde bei 145° weich und schmolz, ohne sich zu verfärben, aber unter leichtem Aufschäumen bei ungefähr 171° .

0.2684 g Sbst.: 0.1030 g AgCl. — $C_{20}H_{26}O_4NCl$. Ber. Cl 9.4. Gef. Cl 9.5.

0.3355 g Sbst., in Wasser zu 50 ccm gelöst: $\alpha = -3.5^{\circ}$ (Ventzke, 2-dm-Rohr, 34°); $[\alpha] = -90.4^{\circ}$.

Das Salz ist leicht löslich in Essigsäure, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer löslich in Amylalkohol, Benzol, Kohlenstoffdisulfid, Chloroform, Äthylacetat, Äther und Toluol, fast unlöslich in Aceton, Kohlenstoff-tetrachlorid und Petroläther.

Porphyrroxin-Methylhydroxyd, $C_{19}H_{23}O_4N, CH_3.OH$.

1 g des Jodmethylates der Base wurde im Mörser mit 20 ccm Wasser verrieben, wobei das Salz teils in Lösung ging, teils sich als ölige Schicht am Boden des Gefäßes ansammelte. Hiernach wurde das Verreiben unter Zusatz von feuchtem Silberoxyd fortgesetzt, das aus 2 g Silbernitrat dargestellt worden war, bis die Flüssigkeit jod-frei geworden war. Das strohgelbe Filtrat wurde dann über Schwefelsäure in das Vakuum gestellt, wobei das quartäre Hydroxyd zu einem hellbraunen, harten Firnis erstarrte, der abgekratzt, gepulvert und dann im Vakuum weiter getrocknet wurde. Das Methylhydroxyd krystallisiert aus Alkohol in hellbraunen Würfeln, die bei $112-115^{\circ}$ unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

0.2640 g Sbst.: 0.6390 g CO_2 , 0.1700 g H_2O . — 0.1580 g Sbst.: 6.6 ccm N (38° , 760 mm).

$C_{20}H_{27}O_5N$. Ber. C 66.5, H 7.5, N 3.9. Gef. C 65.9, H 7.2, N 4.5.

0.2540 g, in Alkohol zu 50 ccm gelöst: $\alpha = -2.2^{\circ}$ (Ventzke, 2-dcm-Rohr, 34°); $[\alpha] = -71.8^{\circ}$.

Die Base ist löslich in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, wenig löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, unlöslich in Benzol, Schwefel- und Chlorkohlenstoff, Äther, Petroläther und Toluol. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch gegen Lackmus und gibt mit Mayers Reagens einen Niederschlag, der sich beim Ansäuern vermehrt. Mit einer Lösung von Silbernitrat gibt das Hydroxyd zunächst eine weiße Opalescenz, die sich mit Kupfersulfat aber bald in einen bräunlich-schwarzen Niederschlag verwandelt; mit Ferrosulfat und Alaun bilden sich keine Niederschläge.

Wird die fein gepulverte, reine Base mit 10-proz. Natronlauge oder mit 5-proz. Ammoniak geschüttelt, so geht ein geringer Teil von ihr in Lösung, kann aber mit Chloroform wieder praktisch vollständig extrahiert werden. Wird die hierbei zurückbleibende Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert und dann zwecks Vertreibung allen Chloroforms zum Sieden erhitzt, so tritt häufig eine schwache Opalescenz auf, doch kommt es nicht zur Bildung irgendwelchen deutlich erkennbaren Niederschläges.

Acetyl-porphyrroxin, $C_{19}H_{22}O_3N(O.CO.CH_3)$.

2 g Porphyrroxin wurden in 10 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst und 20 Min. in einem lose verschlossenen Kolben auf dem Dampf-bade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Gefäßinhalt in einen

Scheidetrichter eingegossen, der 100 ccm Wasser enthielt, und dann so lange durchgeschüttelt, bis alles noch unverbrauchte Anhydrid in Lösung gegangen war. Dann wurde nacheinander mit 100, 80 und 60 ccm Äther extrahiert; die ätherischen Auszüge wurden miteinander vermischt, mit wasser-freier Soda neutralisiert, über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und eingedampft. Hierbei wurde in geringer Menge ein krystallinischer, bräunlicher Rückstand erhalten; die Ausbeute an diesem Produkt war jedoch allzu gering, um eine genauere Untersuchung zuzulassen.

Die nach Beendigung der Extraktion mit Äther hinterbliebene, saure, wäßrige Lösung wurde neutralisiert, mit gepulvertem Natriumcarbonat alkalisch gemacht und dann nacheinander mit 100, 80 und 60 ccm Äther extrahiert. Die miteinander vermischten, mit Chlorcalcium getrockneten Äther-Auszüge hinterließen beim Eindampfen eine glänzende, gelblich-weiße, weiche Krystallmasse, die beim kurzen Reiben rasch sehr hart wurde, sich dann leicht pulvern und im Vakuum über Schwefelsäure trocknen ließ. Das Produkt wurde aus einem Gemisch gleicher Volumina Benzol und Petroläther umkrystallisiert und hiernach der Analyse unterzogen.

0.2535 g Sbst.: 0.6280 g CO₂, 0.3530 g H₂O. — 0.2385 g Sbst.: 9.1 ccm N (32°, 760 mm).

C₂₁H₂₅O₅N. Ber. C 67.9, H 6.7, N 3.8. Gef. C 67.6, H 6.7, N 4.1.

0.3335 g Sbst., in Alkohol zu 50 ccm gelöst: $\alpha = -7.2^\circ$ (Ventzke, 2-dcm-Rohr, 34°); $[\alpha] = -187.2^\circ$.

Das auf Grund dieser Analysen vorliegende Monoacetyl-porphyrroxin erweicht und schrumpft bei 110° zusammen; bei 125° schmilzt es unzersetzt zu einer durchsichtigen, braunen Flüssigkeit. Es ist in Wasser merklich löslich. Diese Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch und gibt mit Mayers Reagens einen sich beim Ansäuern verstärkenden Niederschlag. 1 g des Präparates neutralisierte 27.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure (Indicator: Lackmus), während sich für Acetyl-porphyrroxin 26.9 ccm berechnen. Das Acetylderivat ist leicht löslich in Aceton, Essigsäure, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, ferner in Benzol, Toluol, Chloroform, Essigester, aber nur wenig löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlor-methan und Petroläther.

0.5 g des Acetylderivates wurden mit 50 ccm alkohol. $\frac{n}{10}$ -Kalilauge 2 Stdn. auf dem Dampfbade erwärmt; dann wurde abgekühlt, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, bis zur völligen Vertreibung des Alkohols eingedampft, mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung alkalisch gemacht und dann nacheinander mit 20, 15 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die miteinander gemischten Extrakte wurden mit 10 ccm destilliertem Wasser ausgewaschen, filtriert und eingedampft. Hierbei hinterblieb eine farblose Kruste, die gepulvert und mit 50 ccm Petroläther ausgezogen wurde. Das filtrierte Extraktionsmittel hinterließ beim Verdunsten Krystalle, die dem Porphyrroxin glichen und bei 134° schmolzen. Gut gemischt mit authentischem Porphyrroxin, verflüssigten sie sich bei 134–135°. Hieraus folgt, daß das Porphyrroxin-Molekül bei der Umwandlung in das Acetylderivat keine strukturelle Änderung erleidet.

Acetyl-porphyrroxin-Sulfat: Scheidet sich aus Wasser in weißen, flachen Nadeln ab, die bei ungefähr 170° erweichen und sich noch vor dem Schmelzen bei etwa 190° zersetzen.

0.2138 g Sbst.: 0.0610 g BaSO₄. — (C₂₁H₂₅O₅N)₂, H₂SO₄. Ber. S 3.8. Gef. S 4.0.

0.4270 g Subst., in Wasser zu 50 ccm gelöst: $\alpha = -7.4^{\circ}$ (Ventzke, 2-dcm-Rohr, 30°); $[\alpha] = -150.2^{\circ}$.

Das Salz ist leicht löslich in Essigsäure, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, sehr viel schwerer löslich in Amylalkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äthylacetat, Äther und Toluol, unlöslich in Aceton, Kohlenstofftetrachlorid und Petroläther.

Acetyl-porphyrroxin-Hydrochlorid scheidet sich aus Wasser in samtglänzenden, flachen, weißen Nadeln ab, die unzersetzt bei 126° schmelzen.

0.2142 g Subst.: 0.0761 g AgCl. — $C_{21}H_{25}O_5N$, HCl. Ber. Cl 9.2. Gef. Cl 9.4.

0.4285 g Subst., in Wasser zu 50 ccm gelöst: $\alpha = -6.1^{\circ}$ (Ventzke, 2-dcm-Rohr, 30°); $[\alpha] = -123.4^{\circ}$.

Leicht löslich in Aceton, Essigsäure, Chloroform, Äthyl- und Methylalkohol, schwerlöslich in Amylalkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Äthylacetat und Äther, nicht löslich in Kohlenstofftetrachlorid und Petroläther.

Das Platin-Doppelsalz, $(C_{21}H_{25}O_5N, HCl)_2, PtCl_4$ (ber. Pt 17.5, gef. Pt 17.2), fällt als glänzendes, orangefarbenes, krystallinisches Pulver aus, wenn man eine konz. wäßrige Lösung des Hydrochlorides mit Platinchlorid versetzt. In trockenem Zustande ist es gegen die Temperatur des Dampfbadess vollkommen widerstandsfähig, zersetzt sich aber leicht bei der gleichen Temperatur, sobald es noch feucht ist. Bei 225° beginnt es, sich zu verfärben, bei 230° schmilzt es unter Zersetzung.

Acetyl-porphyrroxin-Hydrobromid scheidet sich aus konz. wäßrigen Lösungen in seidenglänzenden, flachen, weißen Nadeln ab, erweicht bei 150° und schmilzt bei etwa 155° unter Zersetzung.

0.4690 g Subst.: 0.3494 g AgBr. — $C_{21}H_{25}O_5N$, HBr. Ber. Br 17.7. Gef. Br 18.0.

0.4908 g, in Wasser zu 50 ccm gelöst: $\alpha = -5.6^{\circ}$ (2-dcm-Rohr, 35°); $[\alpha] = -98.8^{\circ}$.

Das Salz ist leicht löslich in Essigsäure, Chloroform, Äthyl- und Methylalkohol, nur wenig löslich in Aceton, Amylalkohol, Benzol, Essigester, Toluol und Äther, unlöslich in Petroläther, Schwefel- und Chlorkohlenstoff.

Acetyl-porphyrroxin-Hydrojodid wurde mit Hilfe einer alkoholischen Lösung der Base dargestellt, da das Salz in Wasser schwer löslich ist. Aus seiner alkoholischen Lösung scheidet es sich in tiefbraunen, flachen Nadeln ab, denen kleine Mengen noch viel tiefer braun gefärbter Würfel beigemischt sind. Nach sorgfältigem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es unter Zersetzung bei $105-107^{\circ}$.

0.3120 g Subst.: 0.1519 g AgJ. — $C_{21}H_{25}O_5N$, HJ. Ber. J 25.4. Gef. J 26.3.

Leicht löslich in Aceton, Essigsäure, Methyl- und Äthylalkohol, spärlich löslich in Amylalkohol, Chloroform, Äthylacetat und Äther, unlöslich in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid und -disulfid, Petroläther und Toluol.

Porphyrroxin-Oxim.

Wenn fein gepulvertes Porphyrroxin für sich oder in alkohol. Lösung mit Fehlingscher Lösung gekocht wird, so ist keine nennenswerte Reduktion sichtbar. Die warme, wäßrige Lösung des Alkaloids gibt mit *p*-Bromphenylhydrazin sofort eine wolkige Trübung. Das Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon sind ziemlich leicht erhältlich.

Zur Darstellung des Oxims wurden 2 g der Base in verd. Essigsäure gelöst, nach Zusatz von 2 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 4 g krystallisiertem Natriumacetat bis zum Sieden erhitzt und dann über Nacht beiseite gestellt. Am nächsten Morgen wurde das Gemisch in einer Schale auf das Dampfbad gesetzt; als eine genügende Konzentration erreicht war, schieden sich Krystalltafeln ab, die von der Mutterlauge getrennt, scharf zwischen Filtrierpapier abgepreßt und dann wieder in heißem Wasser gelöst wurden. Diese Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde mit wasser-freiem Kaliumcarbonat durch-

geschüttelt und dann eingedampft. So wurden glänzende, durchsichtige Krystalle des Oxims erhalten, die, nachdem sie 2 Tage im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hatten, bei der Analyse die folgenden Zahlen gaben:

0.2340 g Sbst.: 0.4663 g CO₂, 0.1474 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 12.8 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₉H₂₄O₄N₂. Ber. C 66.4, H 6.9, N 8.1. Gef. C 66.0, H 7.0, N 7.8.

Das Porphyroxin-Oxim schmilzt bei ungefähr 198° unter geringer Zersetzung, bei welcher sich Gas entwickelt und ein brauner Sirup zurückbleibt.

Porphyroxin-Semicarbazon.

3 g Porphyroxin-Acetat wurden, in möglichst wenig Wasser gelöst, zu einer heißen, gesättigten Lösung von 3 g krystallisiertem Semicarbazid-Hydrochlorid und 4 g Natriumacetat hinzugefügt; dann wurde 2 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt. Obwohl das Gemisch hiernach eine Woche in den Eisschrank gestellt und im Anschluß daran noch 5 Stdn. im Kältegemisch gekühlt wurde, schieden sich keine Krystalle ab. Auch als dann ein Gemisch aus gleichen Teilen Wasser und starker Pottasche-Lösung hinzugefügt wurde, fiel nur in äußerst geringer Menge ein krystallinischer Niederschlag aus, der in viel Äther gelöst wurde. Diese Lösung lieferte beim Verdunsten eine sehr schön krystallisierte Abscheidung, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1120 g Sbst.: 0.2549 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 14.9 ccm N (23°, 760 mm).

C₂₀H₂₆O₄N₄. Ber. C 62.2, H 6.7, N 14.5. Gef. C 62.1, H 6.8, N 14.6.

Das Porphyroxin-Semicarbazon beginnt bei 244° sich zu zersetzen, ohne jedoch zu schmelzen.

Porphyroxin-Phenyl-hydrazon.

Eine Lösung von 2 g Alkaloid in 10 ccm Methylalkohol wurde mit 5 ccm Phenyl-hydrazin und 5 ccm Essigsäure vermischt; nach dem Stehen über Nacht wurde das Gemisch auf dem Dampfbade erwärmt, wobei sich eine sirup-artige, braune Flüssigkeit ergab. Da diese auch beim wochenlangen Stehen im Eisschrank und daran anschließenden Behandeln mit einer Kältemischung nicht krystallisieren wollte, wurde sie in einen Scheidetrichter übergeführt und 1/2 Stde. mit 20 ccm 5-proz. Ammoniak und 100 ccm Benzol durchgeschüttelt. Der Benzol-Extrakt wurde dann abgetrennt, über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und verdampft. Hierbei blieb ein brauner Sirup zurück, der in Aceton gelöst und bis zur Entfärbung mit Tierkohle geschüttelt wurde. Auch beim Verdampfen der so gereinigten Aceton-Lösung ergab sich zwar wieder die gleiche Art von Rückstand, doch erstarrte dieser nunmehr zu einer krystallinischen Masse, als er 6 Tage im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde.

0.1222 g Sbst.: 0.3177 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.2500 g Sbst.: 21.9 ccm N (26°, 760 mm).

C₂₅H₂₉O₃N₃. Ber. C 71.4, H 7.0, N 10.0. Gef. C 71.0, H 7.4, N 10.0.

Das Porphyroxin-Phenyl-hydrazon ist ein braunes, in Wasser nur wenig, in organischen Solvenzien aber leicht lösliches Krystallpulver, das unter leichter Zersetzung bei 150° schmilzt.

Oxydation des Porphyroxins mit Hydroperoxyd.

5 g der sehr fein gepulverten Base wurden in einem Erlenmeyer-Kolben am Rückflußkühler mit 100 ccm verd. (1:10) Kalilauge zum Sieden erhitzt und dann in Zwischenräumen von $\frac{1}{2}$ Stde. im Verlaufe von 2 Tagen während im ganzen 12 Stdn. mit je 5 ccm 10-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Gefäßes dann nacheinander 3-mal mit 100, 50 und nochmals 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die miteinander vereinigten ätherischen Auszüge wurden über wasser-freier Pottasche getrocknet und dann eingedampft. Hierbei hinterblieb ein brauner, zäher Sirup. Dieser erstarrte nicht, selbst als er 6 Tage in den Eisschrank gestellt und dann noch mit einer Kältemischung stark gekühlt wurde. Er wurde deshalb in heißer verd. Salzsäure aufgenommen, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, mit 10 g Tierkohle geschüttelt, filtriert, in einen Scheidetrichter gebracht, der 100 ccm Benzol enthielt, mit 5-proz. Ammoniak lackmus-alkalisch gemacht und die Benzol-Schicht schließlich eingedampft. Hierbei ergab sich ein durchscheinend krystallinischer Rückstand, der im Aussehen stark an Kodein erinnerte, jedoch mit großen Mengen eines nicht-krystallinischen Firnisses vermischt erschien, der auch beim Abkühlen nicht zum krystallinischen Erstarren zu bringen war. Das Ganze wurde deshalb über Nacht zwischen Filtrierpapier abgepreßt; hiernach erschienen die Krystalle im wesentlichen von den anhängenden, nicht-krystallinischen Begleitprodukten befreit und konnten nunmehr durch 2-maliges Umlösen aus 60-proz. Alkohol völlig gereinigt werden. Das so gewonnene Produkt (1.5 g) bildete durchsichtige, orthorhombische Krystalle mit 1 Mol. Wasser.

0.1400 g Sbst.: 0.3500 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 4.2 ccm N (26°, 760 mm).

C₁₈H₂₁O₃N + H₂O. Ber. C 68.1, H 7.1, N 4.4. Gef. C 68.2, H 7.0, N 4.3.

Das Krystall-Wasser wurde abgegeben, bevor Schmelzen eintrat; die entwässerten Krystalle verflüssigten sich bei 155° und schmolzen auch im Gemisch mit der gleichen Menge reinen, wasser-freien Kodeins sehr scharf bei 155°.

0.2536 g trockne Sbst., mit Alkohol zu 50 ccm gelöst: $\alpha = -4.10^\circ$ (Ventzke, 2-dcm-Rohr, 26°); $[\alpha] = -137.0^\circ$.

Das Produkt der Porphyroxin-Oxydation war demnach praktisch reines Kodein. Da dieses Ergebnis von allererster Bedeutung für die Aufklärung der Konstitution des Alkaloids war, wurde der Versuch 4-mal wiederholt, doch ließ sich in allen diesen Fällen Kodein in reinem Zustande isolieren.

Das Filtrierpapier, das, wie oben erwähnt, zum Aufsaugen des nicht krystallisierbaren Sirups gedient hatte, wurde mit Methylalkohol extrahiert, der Extrakt eingedampft, getrocknet und analysiert.

0.1238 g Sbst.: 0.3222 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 3.9 ccm N (25°, 760 mm).

C₁₈H₂₁O₃N. Ber. C 72.0, H 6.7, N 4.6. Gef. C 71.0, H 6.2, N 4.5.

Auf Grund dieser Zahlen muß die Substanz als unreines Kodein bzw. als ein Gemisch von Isomeren des Kodeins angesprochen werden.

Die nach der Extraktion mit Äther hintergebliebene alkalisch-wäßrige Mutterlauge wurde bis zu dickflüssiger Konsistenz eingedampft, mit starker Schwefelsäure angesäuert und dann fast bis zur Trockne abdestilliert. Das Destillat gab sämtliche Reaktionen der Ameisensäure.

Methyl-porphyrroxin (III).

Diese Substanz wurde zum erstenmal bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf das Porphyrroxin-Jodmethylat erhalten. 4 g des letzteren wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und dann mit einer Natriummethylat-Lösung vermischt, die durch Lösen von 2 g metallischem Natrium in 50 ccm Methylalkohol bereitet worden war. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde es fast bis zur Trockne eingedampft, um den Methylalkohol soweit als möglich zu vertreiben. Der Rückstand wurde in 200 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung dann 2-mal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert. Als die miteinander vermischten Chloroform-Extrakte nach dem Trocknen mit wasser-freiem Kaliumcarbonat eingedampft wurden, ergab sich ein gelblicher Sirup, der unter keinen Bedingungen krystallisieren wollte. Die Substanz wurde deshalb in 100 ccm 1-proz. Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder ausgefällt und der entstandene Niederschlag mit 250 ccm Petroläther extrahiert. Der Petroläther-Extrakt wurde auch seinerseits mit wasser-freiem Kaliumcarbonat getrocknet und dann zum Krystallisieren in den Eisschrank gestellt. Das Methyl-porphyrroxin wurde so in schönen, glänzenden, weißen Nadeln erhalten.

Leichter ließ sich die gleiche Substanz durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 5 g Porphyrroxin-Dimethylsulfat in 15 ccm Methylalkohol mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 25 ccm Methylalkohol gewinnen. Schon während des Kochens ließ man einen erheblichen Teil des Methylalkohols wegdampfen; der so erhaltene dunkelbraune Rückstand, der ein Volumen von ungefähr 15 ccm besaß, wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt und 2-mal mit je 150 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die Benzol-Extrakte wurden über wasser-freier Pottasche getrocknet, bis auf etwa 50 ccm eingedampft und dann im Eisschrank aufbewahrt. Hierbei schieden sich schöne, gelbliche, glänzende Nadeln ab, die in 100 ccm leichtem Petroläther gelöst, durch Schütteln mit 10 g Tierkohle entfärbt, abfiltriert und dann der Krystallisation überlassen wurden.

0.2468 g Sbst.: 0.6292 g CO₂, 0.1644 g H₂O. — 0.2004 g Sbst.: 7.0 ccm N (24°, 760 mm).

C₂₀H₂₈O₄N. Ber. C 70.0, H 7.2, N 4.0. Gef. C 69.5, H 7.0, N 4.1.

Das Methyl-porphyrroxin schmilzt, ohne sich dabei zu zersetzen, bei 125–126° zu einer klaren, durchsichtigen, blaßgelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder erstarrt. Die an der Luft nicht zerfließende Base ist in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion nur schwierig löslich; sehr viel leichter löst sie sich in verd. Säuren, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; mäßig löslich ist sie in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Methyl- und Äthylalkohol, Toluol, Essigester und leichtem Petroläther. Mit Jod-Lösung gibt sie in wäßriger Lösung einen orangefarbenen Niederschlag, in verd. Essigsäure oder Salzsäure eine bräunlichrote Fällung. Mayers Reagens erzeugt in einer verdünnt-salzsäuren Lösung der Base, wie gewöhnlich, einen hellgelben Niederschlag.

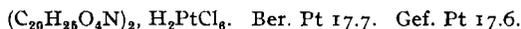
0.2500 g Sbst., in Chloroform zu 50 ccm gelöst: $\alpha = -3.8^\circ$ (Ventzke, 2-cm-Rohr, 28°); $[\alpha] = -131.8^\circ$.

Salze des Methyl-porphyrroxins.

Diese Salze wurden durch Neutralisieren der entsprechenden verd. Säuren mit der fein gepulverten, reinen Base und Eindampfen der Lösungen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure dargestellt. Das Hydrochlorid, Hydrobromid, Sulfat und Oxalat

wurden in krystallisierter Form, das Hydrojodid, Acetat und Phosphat nur in Pulverform erhalten.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus angemessen konzentrierten Lösungen in orangefarbenen Krystallnadeln ab.



Versuche zur Darstellung von Acetyl-methyl-porphyrroxin.

3.1 g fein gepulverter Base wurden mit in 10 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Hierbei waren keine Anzeichen für eine beginnende Reaktion zu bemerken, auch schieden sich keine Krystalle ab. Der Überschuß an Acetanhydrid wurde dann unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit 200 ccm Wasser gekocht, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit leichtem Petroläther extrahiert. Das hierbei in Lösung Gehende stellte praktisch die Gesamtmenge des zu dem Versuch benutzten Methyl-porphyrroxins dar. Der Versuch wurde dann noch unter verschiedenen Bedingungen wiederholt, auch unter Verwendung von Essigsäurechlorid statt des Anhydrids, aber das gesuchte Acetylderivat war unter keinen Umständen zu erhalten. Es scheint demnach, als ob das Methyl-porphyrroxin nicht imstande ist, ein Acetylderivat zu bilden.

Methyl-porphyrroxin-Oxim.

Dieses Oxim wurde durch Vermischen einer Lösung von 2 g Base in der geringstmöglichen Menge reinen Methylalkohols mit einer konz. Lösung von 2.5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 5 g Natriumacetat und 1-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbade dargestellt. Als das Gemisch dann über Nacht im Eisschrank stehen blieb, schied es zu Büscheln vereinigte Nadeln ab; es wurde dann ein wenig verdünnt, das Unlösliche gesammelt, getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

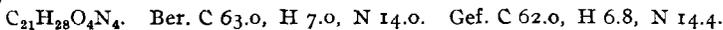
0.3800 g Sbst.: 25.3 ccm N (26°, 760 mm). — $C_{20}H_{26}O_4N_2$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.6.

Das Oxim schmilzt bei 185—186°; es ist in Wasser nur wenig, in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol aber in reichlichen Mengen löslich.

Methyl-porphyrroxin-Semicarbazon.

Die Verbindung scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn man 2 g der Base in 10 ccm Methylalkohol mit einer Mischung von 3 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 10 g Natriumacetat, die in möglichst wenig Wasser gelöst sind, 1 Stde. auf dem Dampfbade erwärmt. Die sich hierbei bildenden Krystalle werden gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 217°, unmittelbar darauf Zersetzung.

0.2885 g Sbst.: 0.6559 g CO_2 , 0.1765 g H_2O . — 0.2440 g Sbst.: 30.8 ccm N (26°, 760 mm).



Methyl-porphyrroxin-Phenyl-hydrazon.

Die Darstellung dieser Verbindung war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und gelang erst nach vielfachen Variationen der Versuche unter folgenden Bedingungen: Eine Lösung von 2 g der Base in 5 ccm Methylalkohol wurde zum Sieden erhitzt und dann mit der noch warmen Mischung von 5 ccm Phenyl-hydrazin und 10 ccm frisch destilliertem Eisessig versetzt. Nachdem das Gemisch über Nacht an einem warmen Platze gestanden hatte, wurde es mit einem Überschuß an Ammoniak neutralisiert und mit 200 ccm Äther durchgeschüttelt. Der Äther-Auszug wurde gewaschen und über wasser-freiem Kaliumcarbonat getrocknet; beim Eindampfen hinterließ er

einen braunen, sirupösen Rückstand, der nicht krystallisierte, jedoch soweit erhärtete, daß er gepulvert und dann nach 2-wöchigem Stehen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure analysiert werden konnte:

0.4800 g Sbst.: 41.2 ccm N (26°, 760 mm). — $C_{28}H_{31}O_3N_3$. Ber. N 9.7. Gef. N 9.8.

Das Phenyl-hydrason schmilzt bei 189° unter geringer Zersetzung.

Methyl-tetrahydro-porphyrroxin (IV).

25 g Porphyrroxin-Dimethylsulfat wurden in 1 l warmer 4-proz. Schwefelsäure in einer großen Porzellanschale gelöst. Dann wurden 1000 g 4-proz. Natrium-amalgam in Anteilen von je 100 g und in Zwischenräumen von je 10 Min. eingetragen, wobei die Flüssigkeit durch Hinzufügen von Schwefelsäure 1:3 stets sauer erhalten und während der ganzen Dauer der Reaktion andauernd kräftig durchgerührt wurde. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und mit einer Ätznatron-Lösung 1:5 stark alkalisch gemacht. Hierbei schied sich ein braunes Öl in feinen Tröpfchen ab, das nacheinander mit 200, 100 und 50 ccm Benzol ausgeschüttelt wurde. Die miteinander vermischten Benzol-Auszüge wurden 2-mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, über wasser-freiem Kaliumcarbonat getrocknet, bis auf ein kleines Volumen eingengt und dann in den Eisschrank gestellt. Hierbei schied sich eine aus schönen, glänzenden Tafeln bestehende Kruste ab, die sorgfältig von der Flüssigkeit getrennt, aus Methylalkohol umgelöst und dann im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0.1126 g Sbst.: 0.2839 g CO_2 , 0.0820 g H_2O . — 0.1008 g Sbst.: 0.2542 g CO_2 , 0.0743 g H_2O . — 0.3140 g Sbst.: 11.5 ccm N (24°, 760 mm). — 0.2008 g Sbst.: 0.2698 g AgJ.
 $C_{20}H_{29}O_4N$. Ber. C 69.1, H 8.3, N 4.0, (für 2 Methoxy) OCH_3 17.9.
 Gef. „ 68.8, 69.0, „ 8.1, 8.2, „ 4.2, „ „ 17.8.

Völlig reines Methyl-tetrahydro-porphyrroxin bildet weiße, glitzernde Tafeln, die bei 150° ohne merkliche Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äthylacetat, Äther und Chloroform, nur wenig löslich in Petroläther, Benzol und Toluol. Wird eine kleine Menge im Probierrohr stark erhitzt, so fängt die Substanz plötzlich zu destillieren an, und im oberen Teil des Röhrchens sammeln sich farblose Tropfen, die später durch und durch krystallinisch erstarren; doch tritt dabei gleichzeitig stets ein Geruch nach Aminen auf. Die Produkte der Zersetzung sind noch nicht weiter untersucht worden.

Das Methyl-tetrahydro-porphyrroxin reagiert in wäßriger Lösung gegen Cochenille, Methylorange und Lackmus nicht gerade stark alkalisch. Werden seine Lösungen in verd. Mineralsäuren der Luft ausgesetzt, so färben sie sich dunkel nelkenrot, und zwar bei weitem dunkler, als unter gleichen Bedingungen Lösungen des Porphyrroxins selbst.

Die Salze der hydrierten Base ließen sich auf dem gleichen Wege wie die des Porphyrroxins gewinnen, indem man verd. Säuren mit einem Überschuß an Base schüttelte und das Filtrat dann im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eindunstete. Das Hydrochlorid wurde nach diesem Verfahren in kleinen, farblosen, prismatischen Nadeln, das Hydrobromid in weißen Nadelchen und das Hydrojodid als ein rötlich-weißes Pulver erhalten, das unter dem Mikroskop einen völlig krystallinischen Eindruck machte. Das Nitrat krystallisiert in außerordentlich schönen, voluminösen, feder-artig gruppierten Nadeln, die dem Porphyrroxin-Nitrat sehr ähnlich sind. Das Acetat ist ein weißes Krystallpulver. Das Platindoppelsalz gewinnt man als glänzend gelben Niederschlag, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung des Hydrochlorids der Base hinzufügt.

$(C_{20}H_{29}O_4N)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.6. Gef. Pt 17.4.

Bei analoger Anwendung von Goldchlorid fällt ein ebenfalls glänzend gelber, flockiger Niederschlag aus, der sich jedoch schon innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. entfärbt und zersetzt.

Versuche zur Darstellung von Acetyl-methyl-tetrahydro-porphyrin.

2.5 g Base wurden in 10 ccm frisch destilliertem Acetanhydrid gelöst und dann am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden erhalten; die Flüssigkeit färbte sich hierbei leicht braun, doch ließ sich kein Anzeichen für die Bildung von Krystallen bemerken. Der Überschuß des Säure-anhydrids wurde dann unter vermindertem Druck abdestilliert, der bräunlich gefärbte Rückstand in Salzsäure 1:10 aufgenommen, filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich als identisch mit salzsaurem Methyl-tetrahydro-porphyrin. Der Versuch wurde dann unter mehrfach variierten Bedingungen nicht nur mit Acetanhydrid, sondern auch mit Acetylchlorid wiederholt, doch entstand in keinem Falle ein Acetylderivat der Base. Diese Tatsache bedeutet jedoch keine Schwierigkeit für die Annahme der vorgeschlagenen Formel IV, da in diesem Derivat die einzige Hydroxylgruppe der ursprünglichen Base aller Wahrscheinlichkeit nach in eine Methoxylgruppe verwandelt ist.

Methyl-tetrahydro-porphyrin-Oxim

wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen einer Lösung von 2 g der Base in 5 ccm Methylalkohol mit einer heißen Mischung von 2 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser dargestellt. Als das Gemisch dann 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt wurde, schied sich ein ockerfarbendes Pulver ab, das nach dem Auswaschen und Umlösen aus Methylalkohol bei 234–235° schmolz, in Wasser praktisch unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol aber löslich war.

0.4508 g Subst.: 15.0 ccm N (25°, 760 mm). — $C_{20}H_{30}O_4N_2$. Ber. N 4.0. Gef. N 3.8.

Methyl-tetrahydro-porphyrin-Semicarbazon

scheidet sich in schönen, orangefarbenen Platten ab, wenn man 2.5 g Base in 5 ccm Methylalkohol aufnimmt und nach Zusatz einer Lösung von 5 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 10 g Natriumacetat in 25 ccm Wasser eindampft. Die so erhaltenen Krystalle wurden gesammelt, gewaschen, getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das Semicarbazon beginnt bei ungefähr 210° sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen.

0.1124 g Subst.: 13.8 ccm N (26°, 760 mm). — $C_{21}H_{32}O_4N_4$. Ber. N 13.8. Gef. N 14.0.

Methyl-tetrahydro-porphyrin-Phenyl-hydrazon

wurde bei Einwirkung von 2 g in 5 ccm Methylalkohol gelöster Base auf ein Gemisch von 5 g Phenyl-hydrazin-Hydrochlorid mit 5 ccm Eisessig erhalten. Nach 6-stdg. Erwärmen auf 80° wurde das Produkt in 100 ccm Wasser eingegossen, abgekühlt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Extrakt hinterließ nach dem Trocknen mit Pottasche beim Verdampfen einen bräunlichen, sirupösen Rückstand, der beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure erhärtete und sich dann pulvern ließ.

0.2300 g Subst.: 18.9 ccm N (24°, 760 mm). — $C_{26}H_{36}O_3N_2$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.6.

Das Phenyl-hydrazon schmilzt bei 126°; es ist in Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich.

Opium-Faktorei Chazipur U. P., Indien.