

betreffenden Stellen, aber nur an diesen, schon bei gelindem Erwärmen die Bildung von Kupfer-Komplex durch Farbumschlag in grün eben erkenntlich.

Auf 0.5 g Kupferoxalat wurden jeweils 0.4 g Indigo bzw. Indigo-malonester in 25 ccm Lösungsmittel angewandt. Die Kupfermengen entsprachen über 500% d. Th.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in den Metall-Komplexen.

Bei der Analyse nach Th. Zerewitinoff geht Indigo mit gelber Farbe in Lösung. Auch beim Erwärmen auf 80° entsteht kein tief dunkelgrün gefärbtes Produkt²⁰⁾. Erst beim Zersetzen mit Wasser wird Indigo quantitativ zurückgebildet.

Die Komplexsalze des Indigo-malonesters werden bei der Reaktion mit Methyl-magnesiumjodid in Pyridin vollkommen zerstört, wobei tief schwarzbraune Reaktionsprodukte auftreten. Es läßt sich kein Indigo-malonester zurückgewinnen.

Die Komplexe des Cupferrons wurden nach O. Baudisch²¹⁾ dargestellt.

Analyse des Kupfersalzes: 747.2 mg Sbst.: 167.1 mg CuO.

$C_{12}H_{10}O_4N_4Cu$. Ber. Cu 18.83. Gef. Cu 17.9.

17. Richard Kuhn und Max Furter: Über die aktiven Wasserstoffatome des Hämins.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 3. Dezember 1927.)

Eisessig-Hämin nach M. Schalfjeff¹⁾ liefert in Pyridin-Lösung mit Methyl-magnesiumjodid unter den von Th. Zerewitinoff²⁾ angegebenen Bedingungen 3 Mole Gas³⁾. H. Fischer und J. J. Postowsky³⁾ vermuteten, daß nur 2 Mole Methan, entsprechend den beiden Carboxylgruppen des Hämins, entwickelt werden, das dritte „aktive Wasserstoffatom“ aber durch die FeCl-Gruppe vorgetauscht werde, die wie Eisen (III)-chlorid nach B. Odde⁴⁾ unter Bildung von Chlormethyl reagieren sollte. Diese Annahme wurde widerlegt durch R. Kuhn, L. Brann, C. Seyffert und M. Furter⁵⁾, welche fanden, daß das entwickelte Gas frei von Halogen ist, und daß auch Jod-Hämin 3 Mole Gas entwickelt unter Bedingungen, bei denen Jodmethyl flüssig ist. Die Hämin-Formel von H. Fischer⁶⁾ läßt aber neben den beiden Carboxylgruppen kein weiteres aktives H-Atom erkennen. Den Widerspruch suchen H. Fischer und E. Walter⁷⁾ in einer vor kurzem erschienenen Untersuchung dahin zu lösen, daß die veröffentlichten Analysen unrichtig sind. Sie halten es für „möglich, daß die Zerewitinoff-Bestimmung bei komplizierten ungesättigten Systemen versagt“. H. Fischer und E. Walter

²⁰⁾ vergl. dagegen K. Kunz und O. Günther, B. **56**, 2027 [1923].

²¹⁾ O. Baudisch, Chem.-Ztg. **33**, 1298 [1909].

¹⁾ B. **18**, Ref. 232 [1885]. ²⁾ B. **40**, 2023 [1907]. **41**, 2233 [1908].

³⁾ H. Fischer und J. J. Postowsky, Ztschr. physiol. Chem. **152**, 300 [1926].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **44**, II 268 [1914]. ⁵⁾ B. **60**, 1151 [1927].

⁶⁾ H. Fischer und H. Röse, Ztschr. physiol. Chem. **89**, 255 [1914].

⁷⁾ B. **60**, 1987 [1927].

finden nämlich für Hämin schwankende Werte, 3–5 aktive Wasserstoffatome, ohne eine Ursache für die Abweichungen angeben zu können.

Die Angabe von R. Kuhn, L. Brann, C. Seyffert und M. Furter, daß die von H. Fischer und J. J. Postowsky (a. a. O.) untersuchten Dipyrrolyl-methane nicht nach Zerewitinoff reagieren, nimmt, wie aus dem Zusammenhang hervorgeht, nur Bezug auf die Reaktionsfähigkeit der $-\text{CH}_2$ -Gruppe. Diese reagiert im Gegensatz zu jener des Fluorens nicht mit Grignard-Lösung, was bei Erörterung der Angriffsstelle des Wasserstoffs bei der katalytischen Hydrierung wesentlich war. Eigene Analysen an Dipyrrolyl-methanen liegen nicht vor.

Wir haben für Eisessig-Hämin, das aus dem Blute verschiedener Tiere gewonnen und nach verschiedenen Methoden gereinigt war, unter den von Zerewitinoff vorgeschriebenen Bedingungen, bei Reaktions-Temperaturen, die 40° nicht überstiegen, immer 3 aktive H-Atome gefunden. Für dieselbe Reaktions-Temperatur geben H. Fischer und E. Walter 5.00 und 5.11 aktive Wasserstoffatome an. Zur Entscheidung analysierten wir Derivate des Hämins. Hämin-dimethylester sollte nur 1 aktives H-Atom enthalten, nach H. Fischer und E. Walter aber 3. Wir fanden für Hämin-dimethylester-Präparate verschiedener Darstellung übereinstimmend nur 1 aktives H-Atom. Unsere Hämin-Analysen erhalten dadurch eine wesentliche Stütze.

Weiterhin ist es gelungen, die Natur des dritten aktiven H-Atoms, das in der Hämin-Formel von H. Fischer nicht zum Ausdruck kam, aufzuklären. Es handelt sich um ein Wasserstoffatom, das gemeinsam mit dem Chlor der FeCl-Gruppe als HCl austritt. Dies können wir auf zweifachem Wege beweisen: Einerseits durch die Beobachtung, daß unter der Einwirkung der Grignard-Lösung das Hämin in Pyridin alles Chlor abspaltet, das nach Zersetzen mit Wasser quantitativ als Chlor-Ion vorgefunden wird. Die diesbezüglichen Analysen sind nach einer besonders zu beschreibenden Methode ausgeführt worden, welche die Bestimmung von Chlor-Ion neben dem aus der Grignard-Lösung stammenden Jod-Ion gestattet. Dazu ist zu bemerken, daß durch Pyridin allein (ohne Methyl-magnesiumjodid) unter gleichen Umständen keine Abspaltung von Chlor stattfindet, und daß das Eisen nur spurenweise unter Phyllinbildung verdrängt wird.

Andererseits haben wir aus Hämin mit Anilin nach W. Küster⁸⁾ HCl abgespalten und für das erhaltene analysenreine De-[hydrochlorid]-hämin nur noch 2 aktive H-Atome gefunden. Dadurch wird die Dreizahl der aktiven Wasserstoffatome im Hämin weiter erhärtet und erkannt, daß an der Bildung des dritten Mols Methan das Chloratom der FeCl-Gruppe beteiligt ist. Die Rolle des Chlors besteht aber nicht, wie H. Fischer und J. J. Postowsky angenommen haben, in der Bildung von Chlormethyl, sondern das Chlor tritt mit einem „aktiven“ H-Atom als Chlorwasserstoff aus, der das dritte Mol Methan liefert. Es bleibt dabei vorerst unentschieden, ob bei der HCl-Abspaltung die FeCl-Gruppe mit einem Carboxyl reagiert oder mit einer NH-Gruppe, wie sie die Hämin-Formel von F. Haurowitz⁹⁾ vorsieht. Für die Auffassung von F. Haurowitz spricht der Befund W. Küsters¹⁰⁾, daß auch Hämin-dimethylester unter Abspaltung

⁸⁾ E. Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 8, Heft 2, I. fg. 26 S. 213ff.

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **169**, 91 [1927].

¹⁰⁾ I. c.

von HCl eine De-[hydrochlorid]-verbindung liefert. Die HCl-Abspaltung aus dem Ester verläuft aber wesentlich schwieriger und weniger glatt als beim Hämin. Es ist uns noch nicht gelungen, den De-[hydrochlorid]-hämin-dimethylester in reinem Zustande zu gewinnen, bei dem die Zerewitinoff-Zahl auf 0 sinken sollte.

Beschreibung der Versuche.

Die Lösungen von Methyl-magnesiumjodid in Diamyläther¹¹⁾ (nicht in Anisol) sollen frei sein von Mg¹²⁾ und im Leerversuch mit Pyridin möglichst wenig Sauerstoff absorbieren. Da auch gute Lösungen bei Bestimmungen in Luft geringe Sauerstoff-Absorption zeigen, sind wir allgemein dazu übergegangen, nach dem Vorschlage von H. Hibbert und J. Sudborough¹³⁾ in Stickstoff-Atmosphäre zu arbeiten. Den Stickstoff (Carba A.-G.) trocknen wir mit konz. Schwefelsäure, Natronkalk, Chlorcalcium und Bariumoxyd. Er wird zum Ausspülen des Reaktionsgefäßes bei offenem Azotometer-Hahn 10 Min. lang mit einer Geschwindigkeit von 25 Blasen (1 ccm) in 10 Sek. durch die Apparatur geleitet.

Das Zusammen gießen der Grignard-Lösung mit der in Pyridin gelösten Substanz geschieht entweder unter Kühlung mit fließendem Wasser (11–13°) oder ohne Kühlung bei Zimmer-Temperatur, wobei durch die Reaktionswärme die Temperatur gegen 30° ansteigt. Alle Ablesungen, auch die nach längerem Erhitzen, wurden erst vorgenommen, wenn das Kölbchen und das Gas im Azotometer die Temperatur des fließenden Leitungswassers wieder angenommen hatten. Die Abkühlung auf eine so niedere Temperatur hat den Zweck, die bei höheren Temperaturen und längerem Zuwarten leicht auftretende Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und Pyridin zu verhindern. Man erhält so gut stimmende und nicht zu hohe Resultate. Die in der Tabelle angeführten Reaktions-Temperaturen wurden durch Einsenken des Kölbchens in entsprechend geheizte Wasserbäder erzielt. Die angegebenen Reaktionsdauern sind auf ± 10 Sek. genau.

Die analysierten Hämin-Präparate waren alle nach der Chinin- oder Pyridin-Methode umkrystallisiert und zunächst im Exsiccator über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz und dann noch 2–4 Stdn. bei 111° und 12 bis 14 mm in Gegenwart von KOH und P₂O₅ getrocknet. Mit Hämin, das nur bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet war, wurden zu hohe Werte erhalten.

In jedem Falle wurde nach den in der Tabelle mitgeteilten Ablesungen noch 15–20 Min. auf 50° erhitzt, ohne daß eine Zunahme des Gasvolumens beobachtet wurde, die das Ergebnis merklich geändert hätte. Nach dieser Kontrolle wurde die Temperatur noch weiterhin 5 Min. auf 85° erhöht, wobei schon im Leerversuch bedeutende Methan-Mengen auftraten, die jeweils in Abzug gebracht wurden, wie es Th. Zerewitinoff¹⁴⁾ für schwer in

¹¹⁾ Nach Th. Zerewitinoff, B. **40**, 2023 [1907], **41**, 2233 [1908]. Der Diamyläther von C. A. F. Kahlbaum bestand (Januar 1927) überwiegend aus Amylalkohol. Wir verwenden Diamyläther von E. Merck, den wir wiederholt über Natrium unter Rückfluß kochen und abdestillieren.

¹²⁾ Wir geben aus diesem Grunde den aus Mg-Band dargestellten Lösungen den Vorzug vor solchen, die aus Mg-Gries bereitet sind.

¹³⁾ Proceed. chem. Soc. London **19**, 285 [1903]; C. **1904**, I 402.

¹⁴⁾ B. **43**, 3590 [1910].

Tabelle der Zerewitinoff-

Nr.	Substanz	Formel
1	α -Chlor-Hämin (Präp. von Geh. Rat Prof. R. Willstätter ¹⁵), von uns aus Pyridin umkrystallisiert)	$C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl$
2	α -Chlor-Hämin (dasselbe Präp., mit Chinin umkrystallisiert)	„
3	α -Chlor-Hämin (aus Züricher Rinderblut 1926, mit Chinin umkrystallisiert)	„
4	De-[hydrochlorid]-hämin (aus Hämin Nr. 1, mit Anilin nach W. Küster ¹⁶)	$C_{34}H_{31}N_4O_4Fe$
5	„	„
6	Hämin-dimethylester (aus Chlor-Hämin nach W. Küster ¹⁷)	$C_{36}H_{36}N_4O_4FeCl$
7	„	„
8	„	„

Reaktion tretende H-Atome angibt. Unter diesen energischen Bedingungen lieferte Hämin gegen 4 Mole Gas. Die betreffenden Zahlen sind aber sehr unsicher. Eine Katalyse der Leerreaktion durch Hämin erscheint möglich. 5 Mole Methan haben wir auch unter diesen extremen Bedingungen niemals erhalten.

Bestimmung des bei der Grignard-Reaktion aus Hämin abgespaltenen Chlors:

74.2 mg α -Chlor-Hämin aus Pferdeblut (Oktober 1926, Zürich) wurden in Pyridin gelöst und mit 5 ccm Grignard-Lösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf 85° wurde mit Wasser zersetzt und vom phyllin-haltigen Niederschlag abgesaugt. Die erhaltene Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, bis sie 2.5% NH_3 enthielt, und mit überschüssiger Silbernitrat-Lösung das Jod-Ion gefällt. Das Filtrat lieferte beim Ansäuern mit HNO_3 16.5 mg $AgCl$, das sich beim Erhitzen im Chlorstrom als frei von AgJ erwies. In einer zweiten, gleichartigen Bestimmung erhielten wir aus 91.34 mg Hämin 19.4 mg $AgCl$.

$C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl$ (651.5). Ber. Cl 5.46. Gef. Cl 5.50, 5.27.

Auch aus Allo-hämin wird bei der Zerewitinoff-Bestimmung nach Zersetzen mit Wasser oder verd. Säure alles Chlor ionogen erhalten.

104.96 mg Sbst.: 22.7 mg $AgCl$.

$C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl$ (651.5). Ber. Cl 5.46. Gef. Cl 5.37.

Als die Zerewitinoff-Bestimmung von Hämin und Allo-hämin unter Kühlung (12°) vorgenommen und in der Kälte mit Wasser zersetzt wurde, ergab sich, daß wohl der größte Teil, aber nicht alles Chlor abgespalten war.

¹⁵) R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913, S. 399.

¹⁶) W. Küster in E. Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 8, Heft 2, Jfg. 26, S. 213ff. ¹⁷) W. Küster, *ibid.*, S. 213ff.

Bestimmungen.

Mol.-Gew.	Trocknung	Ein- wage mg	Me- than ccm	Druck, Temp.	Akt. H-Atome		Rkt.- Temp. (°)	Reakt.- Dauer
					ber.	gef.		
651.5	4 Stdn. bei 111° u. 11 mm Druck	145.3	16.8	722 mm/11°	3	3.00	20	5 Min.
			17.8			3.18	45	„
			19.2			3.43	50	„
651.5	„	142.3	16.4	725 mm/11°	3	3.00	12	—
			18.0			3.29	45	5 Min.
			19.1			3.49	50	„
651.5	„	122.6	13.9	729 mm/11°	3	2.98	20	—
			14.1			3.01	45	5 Min.
			14.6			3.12	50	„
615	„	135.3	11.1	722 mm/11°	2	2.01	20	5 Min.
			11.6			2.10	50	„
			15.2			2.09	40	5 Min.
615	5 Stdn. bei 111° u. 11 mm Druck	175.9	15.7	721 mm/13°	2	2.16	55	10 „
			5.4			1.01	30	—
			7.4			1.38	50	5 Min.
679.5	4 Stdn. bei 111° u. 11 mm Druck	145.0	5.4	722 mm/11°	1	1.01	30	—
			7.4			1.38	50	5 Min.
			3.5			1.05	20	„
679.5	3 Stdn. bei 116° u. 11 mm Druck	89.33	3.5	720 mm/12°	1	1.05	20	—
			6.0			1.00	40	3 Min.
			6.0			1.00	40	3 Min.

76.2 mg Hämin aus Rinderblut ergaben 13.5 mg AgCl (gef. Cl 4.4%); 106.1 mg Allo-hämin gaben 19.8 mg AgCl (gef. Cl 4.6%).

In den phyllin-haltigen Niederschlägen, die beim Zersetzen der Reaktionsgemische mit Wasser erhalten wurden, fanden wir durch Aufschluß mit Magnesiumsuperoxyd, Abrauchen mit Schwefelsäure, Reduktion mit Cadmium-Spänen und Titration mit KMnO_4 über 80% des Eisens wieder, das im angewandten Hämin enthalten war.

18. W. S. Ssadirow und A. L. Klebansky: Hydrierung des Anilins unter Druck in Gegenwart von Osmium und Iridium.

[Aus d. Staats-Institut für angewandte Chemie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1927.)

Unter den Elementen der Platingruppe sind Pt und Pd hinsichtlich ihres Hydrogenisations-Vermögens bereits mehr oder weniger gründlich erforscht. Die anderen Elemente dieser Gruppe, wie Ru und Rh, Os und Ir, fanden dagegen nur selten Anwendung. Sabatier¹⁾ sagt in seinem Werke „Die Katalyse in der organischen Chemie“ Folgendes über diese vier Elemente: „In Form von Mohr verhalten sie sich dem Pt analog hinsichtlich der Oxydations- und Zersetzungs-Reaktionen; als Wasserstoff-Überträger sind sie dagegen weniger aktiv.“

Madinaveitia²⁾ entdeckte, als er nach der Willstätterschen Methode mit Ru, Rh, Os und Ir arbeitete, ihr schwaches Hydrogenisations-Vermögen: 0.05 g Ru-

¹⁾ Sabatier, letzte deutsche Ausgabe, 1927, S. 16.

²⁾ Soc. Espan. Fis. Quim. **11**, 328 [1913].