

## 395. Richard Kuhn und Carl Seyffert:

## Über katalytische Hydrierung von Häminen und Porphyrinen.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.]  
(Eingegangen am 8. Oktober 1928.)

Nach R. Kuhn, L. Brann, C. Seyffert und M. Furter<sup>1)</sup> läßt sich Hämin mit verschiedenen Kontakten sowohl in wäßrig-alkalischer, wie in Pyridin-Lösung derart hydrieren, daß die Wasserstoff-Absorption nach Aufnahme von 1 Mol. H<sub>2</sub> zum Stillstand kommt. In einer größeren Zahl neuer Versuche (Tabelle I) fanden wir dies bestätigt. Die aufgenommenen H<sub>2</sub>-Mengen blieben durchschnittlich um 10% hinter der Theorie zurück. H. Fischer und E. Walter<sup>2)</sup> haben unter ähnlichen Bedingungen Wasserstoff-Aufnahmen zwischen  $\frac{1}{3}$  und 2 Mol. beobachtet. Werte, die wesentlich unter 1 liegen, besagen, daß die Reaktionsbedingungen ungünstig waren. Das kann nach unseren Beobachtungen nicht nur am Katalysator liegen, sondern auch am verwendeten Hämin. Wir fanden z. B., daß ein nach der Eisessig-Methode frisch bereitetes, schön krystallisiertes, aber nicht umgeschiedenes Hämin in Gegenwart von Pd-BaSO<sub>4</sub> und Pd-Asbest überhaupt keinen Wasserstoff aufnahm<sup>3)</sup>, während sich andere Rohprodukte und umgeschiedene Hämin-Präparate unter denselben Bedingungen glatt hydrieren ließen. Die Zeitdauer der Hydrierung war meist noch kleiner als bei den früheren Versuchen. So konnten wir mit 0.05 g Pd auf Norit 4.5 g Hämin in  $1\frac{3}{4}$  Stdn. hydrieren (Nr. 1 der Tab. I), während H. Fischer und E. Walter<sup>4)</sup> mit 10-mal mehr Katalysator, z. B. 0.1 g Pd-Mohr auf 1 g Hämin, erst nach 2—3 Tagen die Aufnahme von 1 Mol. H<sub>2</sub> erzielten. Es hat durchaus den Anschein, daß unter den von uns eingehaltenen Bedingungen, vor allem bei Anwendung der Pt-Metalle auf Trägern, mit der Aufnahme von 2 H-Atomen eine bevorzugte Hydrierungsstufe des Hämin-Moleküls erreicht wird.

H. Fischer und E. Walter vertreten die schon vorher von H. Fischer und A. Hahn<sup>5)</sup> begründete Ansicht, daß das auf katalytischem Wege gewonnene Hydrierungsprodukt des Hämins Meso-hämin enthalte. Würde die Reaktion einheitlich im Sinne der Meso-hämin-Bildung verlaufen, so müßten nach Aufnahme von 2 H-Atomen 50% Meso-hämin<sup>6)</sup> neben 50% unverändertem Hämin vorliegen. Die spektroskopische Prüfung der hydrierten Lösungen<sup>7)</sup> ergibt sofort, daß dies nicht der Fall ist. Wir konnten meistens überhaupt keine Veränderung der Absorptionsbanden beobachten, in wenigen Fällen war eine geringe Verschiebung nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums zu erkennen (z. B. 555.7 → 554.3  $\mu\mu$ ). Ein Doppel-Hämochromogen-Spektrum, wie es einem Gemisch von Hämin und Meso-hämin entspricht und von H. Fischer und E. Walter beschrieben wird, war in unseren Fällen (Aufnahme von 1 Mol. H<sub>2</sub>) nicht zu beobachten.

Daß bei energischer Hydrierung (z. B. mit Platinoxid in Piperidin-Chloroform) ein reines Meso-hämin-Spektrum erzielbar ist, haben wir schon in unserer ersten Mit-

1) B. 60, 1151 [1927].

2) B. 60, 1987 [1927].

3) Versuch Nr. 9 der Tabelle I.

4) Nach Versuchen von Hrn. Enk.

5) Ztschr. physiol. Chem. 91, 181 [1914].

6) bzw. 33%, wenn für die Bruttoformeln von Hämin und Meso-hämin ein Unterschied von 6 H-Atomen angenommen wird.

7) Die krystallisierten Hydrierungsprodukte und die Mutterlaugen wurden getrennt spektroskopiert und mit Hämin bzw. Meso-hämin verglichen.

teilung<sup>1)</sup> beschrieben. Wenn es H. Fischer und E. Walter nicht gelungen ist, diese Versuche zu reproduzieren, so beruht dies auf einer Verwechslung von Piperidin mit Pyridin von seiten der genannten Autoren. Wir haben niemals einen Hydrierungsversuch mit Platinoxid in Pyridin-Lösung beschrieben, sondern nur mit Platinoxid in verd. Lauge oder in Piperidin-Chloroform. In Pyridin-Chloroform haben wir nur viel schwächer wirksame Kontakte angewandt, die zur Hydrierung des Pyridins nicht befähigt waren.

Wir möchten nicht am Auftreten von Meso-hämin unter den Hydrierungsprodukten zweifeln. Aber die Mengen Meso-hämin sind in unseren Versuchen mit Sicherheit so klein, daß sie über das Schicksal nur eines ganz geringen Teiles der beiden aufgenommenen H-Atome Aufschluß erteilen. Die Hauptmenge wird nicht von den ungesättigten Seitenketten des Hämins aufgenommen: „Es bleibt somit nur übrig, die Angriffsstelle des Wasserstoffs im Kern zu suchen<sup>8)</sup>“. Wir haben früher „unter den verschiedenen Möglichkeiten der Addition an ein konjugiertes System von 2 Pyrrolenen den Vorzug“ gegeben, „so daß die beiden aktiven H-Atome an Stickstoff zu sitzen kommen.“ Nachdem es uns aber nicht gelungen ist, das Vorliegen von NH-Gruppen durch Darstellung von Derivaten sicherzustellen, wird man andere Möglichkeiten für die Formulierung des Dihydro-hämins in Betracht zu ziehen haben.

Daß wirklich der Porphinkern katalytisch erregten Wasserstoff aufzunehmen vermag, ergibt sich aus dem Verhalten des Meso-porphyrins. Wir haben gefunden, daß dieses Porphyrin, in dem die Seitenketten gesättigt sind, mit denselben Kontakten, welche Hämin in Dihydro-hämin verwandeln, ebenfalls hydrierbar ist (Vers. 16–19 der Tab. II). Verfolgt man die Hydrierung des Meso-porphyrin-Dichlorhydrats<sup>9)</sup> in Eisessig spektroskopisch<sup>10)</sup> so läßt sich keine Veränderung der Absorptionsbänder feststellen. Das Hydrierungsprodukt, als Dichlorhydrat isoliert, war auch in Krystallform und Salzsäure-Zahl mit dem Ausgangsmaterial identisch. Bei Verwendung von Meso-porphyrin-dimethylester (Vers. 19 der Tab. II) wurden über 2 Mol. H<sub>2</sub> in 5½ Stdn. aufgenommen. Das Reaktionsprodukt war wiederum in Krystallform, Absorptionsspektrum und Zerewitinoff-Zahl mit der nicht hydrierten Verbindung identisch, was auch aus Schmelzpunkt und Mischschmp. (210.5°, Berl-Block, unkorrt.) hervorging.

Diese Beobachtungen lassen sich nur verstehen unter der Annahme, daß der katalytisch aufgenommene Wasserstoff sehr locker gebunden ist, und daß bei der Aufarbeitung unter dem Einfluß des Luft-Sauerstoffs Rückoxydation stattfindet. Diesem Schicksal scheint unter gewissen Bedingungen auch das Dihydro-hämin zu unterliegen. Wir fanden nämlich bei Präparaten unserer früheren Mitteilung<sup>1)</sup>, die in frischem Zustande nach Zerewitinoff 5 aktive H-Atome besaßen, nach längerem Aufbewahren nur noch 3. Auch beim Umkrystallisieren von Dihydro-hämin mit Pyridin-Eisessig wurde jetzt in einem Falle eine Abnahme der aktiven H-Atome von 5 auf 3 festgestellt. Die Hydrierungsprodukte des Hämins, soweit sie nur noch 3 aktive H-Atome besitzen, halten wir (in Übereinstimmung mit H. Fischer) für im wesentlichen unverändertes Hämin.

<sup>8)</sup> R. Kuhn, L. Brann, C. Seyffert und M. Furter, B. **60**, 1151 [1927], u. zw. S. 1153.

<sup>9)</sup> vergl. auch die Arbeiten von A. Papendieck über elektrochemische und katalytische Hydrierung von Hämaterinsäure und Hämin, Ztschr. physiol. Chem. **144**, 60 [1925], **152**, 215 [1926], **169**, 59 [1927].

<sup>10)</sup> Unter Ausschluß von Luft-Sauerstoff, direkt im Hydrierungsgefäß, das für diesen Zweck besonders konstruiert war.

Es ist bemerkenswert, daß Meso-hämin unter den Bedingungen der Dihydro-hämin-Bildung keinen Wasserstoff aufnimmt, während das Meso-porphyrin mit denselben Kontakten  $H_2$  addiert. Wir halten es für möglich, daß dieser Unterschied zwischen Porphyrin und seinem Eisenkomplex damit zusammenhängt, daß letzterer nicht zur Bildung einer Leukoverbindung (Meso-porphyrinogen) befähigt ist.

Die Porphyrinogen-Bildung, die bisher nur mit Hilfe von Natrium-amalgam<sup>11)</sup> oder von Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid<sup>12)</sup> durchgeführt war, läßt sich auch auf katalytischem Wege bei Verwendung schärfer wirkender Katalysatoren erzielen. Schüttelt man Meso-porphyrin-Dichlorhydrat mit Platinoxid und Wasserstoff in Eisessig, so wird die Lösung nach Aufnahme von etwa 5 Mol.  $H_2$  vollkommen farblos. Bei Anwendung von Meso-porphyrin-dimethylester war dieser Punkt schon nach Verbrauch von 2–3 Mol.  $H_2$  erreicht. Nach dem Abfiltrieren vom Kontakt war bei Zutritt von Luft unter Rückbildung der Porphyrin-Farbe sehr rascher Sauerstoff-Verbrauch wahrzunehmen. Die isolierten Reaktionsprodukte stimmten in allen Eigenschaften mit Meso-porphyrin-Dichlorhydrat bzw. Meso-porphyrin-dimethylester überein.

Auch Proto-porphyrin-dimethylester wird bei der Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig, und zwar nach Aufnahme von etwa 5 Mol.  $H_2$ , in eine Leukoverbindung übergeführt. Diese liefert bei der Oxydation mit Luft-Sauerstoff nicht Proto-porphyrin-, sondern Meso-porphyrin-dimethylester. Es findet also in diesem Falle gleichzeitig Hydrierung der Seitenketten und Absättigung der Methin-Brücken im Porphinkern statt. Die Seitenketten scheinen unter diesen Bedingungen etwas rascher zu addieren als die Methingruppen, denn die Entfärbung der Lösung wird erst vollständig, wenn die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand kommt. Der Übergang:

Proto-porphyrin-ester  $\rightarrow$  Meso-porphyrinogen  $\rightarrow$  Meso-porphyrin-ester läßt sich ganz leicht mit theoretischer Ausbeute durchführen und stellt das erste Beispiel für eine präparativ brauchbare Methode dar, um auf katalytischem Wege vom Hämin zum Meso-hämin zu gelangen. Das Protoporphyrin entsteht ja „im wesentlichen lediglich durch Abspaltung von Eisen aus Hämin“<sup>13)</sup>. Was beim Hämin selbst auf Schwierigkeit stößt, ist beim zugehörigen Porphyrin leicht durchführbar.

### Beschreibung der Versuche.

In den Versuchen der Tabelle I wurde, wenn nichts anderes vermerkt ist, der Katalysator in dem jeweiligen Lösungsmittel vor Zusatz des Hämins mit Wasserstoff gesättigt. Der  $H_2$ -Druck ist unter Berücksichtigung der Wasserdampf-Tension und des Niveau-Unterschiedes zwischen Gasbürette und Reservoir angegeben. Die Hämin-Präparate waren alle nach dem Eisessig-Verfahren bereitet. Die „umgeschiedenen“ Präparate wurden durch Lösen in Pyridin-Chloroform und Eingießen in Eisessig nach W. Küster<sup>14)</sup> gewonnen. Das Allo-hämin war nach R. Kuhn und C. Seyffert<sup>15)</sup> dargestellt und aus siedendem Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Das Platinoxid war nach R. Adams und R. L. Shriner<sup>16)</sup> bereitet.

<sup>11)</sup> H. Fischer, Ztschr. physiol. Chem. **73**, 227 [1911].

<sup>12)</sup> H. Fischer und E. Bartholomäus, B. **46**, 511 [1913]; H. Fischer, E. Bartholomäus und H. Röse, Ztschr. physiol. Chem. **84**, 262 [1913].

<sup>13)</sup> H. Fischer, B. **60**, 2611 [1927], u. zw. S. 2625.

<sup>14)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **40**, 398 [1904].

<sup>15)</sup> B. **61**, 307 [1928].

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2071 [1923].

Tabelle I.  
Katalytische Hydrierung von Häminen.

Nr.	Ein- wage (g)	Hämin	Lösungs- mittel	Kata- lysator	Hydr- Dauer (Stdn.)	ccm H <sub>2</sub> (t°/ p mm)	ccm H <sub>2</sub> (0°/ 760 mm)	Mole H <sub>2</sub> auf 1 Mol. Hämin
1	4.5	Hämin (umkr.)	200 ccm n <sub>10</sub> -NaOH	1 g Pd- Norit	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	150 (12/748)	141	0.91
2	4.5	Hämin (umkr.)	20 ccm Pyridin + 50 ccm Chloroform	500 mg Pt-Kohle	20	155 (16/743)	143	0.92
3	4.5	Hämin (umkr.)	20 ccm Pyridin + 50 ccm Chlf.	100 mg Pt-Kohle	10	147 (17/745)	135	0.87
4	2.00	Allo- hämin	10 ccm Pyridin + 60 ccm Chloroform	100 mg Pt-Kohle	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	68 (15/754)	64	0.93
5	4.00	Hämin (umkr.)	20 ccm Pyridin + 50 ccm Chloroform	Pd-BaSO <sub>4</sub>	7	131 (13/745)	122.5	0.89
6	2.00	Dihydro- hämin	10 ccm Pyridin + 25 ccm Chloroform	Pd-BaSO <sub>4</sub>	6	100 (13/740)	93	1.35
7	0.545	Dihydro- hämin	8 ccm Pyridin + 15 ccm Chloroform	Pt-Kohle	3	24 (13/740)	22	1.17
8	2.25	Hämin (umkr.)	10 ccm Pyridin + 40 ccm Chloroform	Pd-Knochen- kohle + Pd-BaSO <sub>4</sub>	12	155 (17/735.5)	140.5 55.5 <sup>*)</sup>	0.72
9	2.25	Hämin (frisch bereitet, roh)	13 ccm Pyridin + 45 ccm Chloroform	Pd-BaSO <sub>4</sub> + Pd-Asbest	7	6	0	
10	2.25	Hämin (umkr.)	34 ccm n <sub>10</sub> -NaOH + 45 ccm H <sub>2</sub> O	200 mg PtO <sub>2</sub>	7	78 (20/739)	70.7 <sup>*)</sup>	0.92
11	1.85	Hämin (umkr.)	12 ccm Pyridin + 25 ccm Chloroform	Pt-Kohle	6	45 (21.5/742)	40.7	0.64
12	2.00	Hämin (roh)	10 ccm Pyridin + 25 ccm Chloroform	Pt-Kohle	5	65 (21.5/741)	59	0.86

\*) Nach Abzug des Leerwertes, in besond. Versuch bestimmt.

\*) Ohne Abzug für 200 mg Platinoxid.

Tabelle I (Fortsetzung).  
Katalytische Hydrierung von Häminen.

Nr.	Ein- wage (g)	Hämin	Lösungs- mittel	Kata- lysator	Hydr.- Dauer (Std.)	ccm H <sub>2</sub> (t°/ p mm)	ccm H <sub>2</sub> (0°; 760 mm)	Mole H <sub>2</sub> auf 1 Mol. Hämin
13	1.50	Meso- hämin	8 ccm Pyridin + 20 ccm Chloroform	Pt-Kohle	8	0		0
14	1.00	Hämin (roh)	17 ccm n/10-NaOH + 20 ccm H <sub>2</sub> O	Pt-Kohle	7	37 (22/74I)	33	0.96
15	1.00	Hämin (roh)	25 ccm n/10-NaOH + 15 ccm H <sub>2</sub> O	100 mg PtO <sub>2</sub>	1	47 (22/74I)	42.5†) 2	1.23

†) Ohne Abzug für 100 mg Platinoxid.

Die hydrierte Lösung von Versuch Nr. 4 ließen wir in heißen Eisessig entropfen, wobei sich kleine Krystalle von der Auslöschungsschiefe 0° abschieden, die in den charakteristischen Löslichkeits-Eigenschaften mit Allo-hämin übereinstimmten. Diese Beobachtung ist auffallend<sup>17)</sup>, da wir früher<sup>15)</sup> durch Umkrystallisieren von Allo-hämin aus Eisessig ein in Auslöschungsschiefe und Löslichkeit dem  $\alpha$ -Chlor-Hämin analoges Produkt gewonnen hatten. Das Dihydro-hämin für Vers. Nr. 6 ist aus Vers. Nr. 5 hervorgegangen. Obwohl abermals Wasserstoff, und zwar  $1\frac{1}{3}$  Mol., aufgenommen wurde, zeigte das isolierte Hydrierungsprodukt nur bei Bande I eine Verschiebung von 1.5  $\mu\mu$  nach dem Kurzwelligen, während die Mutterlauge bei direktem spektroskopischen Vergleich mit Hämin übereinstimmte.

Für die Zerewitinoff-Bestimmungen, die Hr. M. Furter ausgeführt hat, dienten die aus den Vers. 10, 11 und 12 gewonnenen Hydrierungsprodukte.

#### Zerewitinoff-Bestimmungen.

Substanz	Mol.- Gew.-	Einwage mg	Methan ccm	Druck/T. mm/t°	Akt. H ber. gef.	Reakt.- Temp.	Reakt.- Dauer
Dihydro-hämin aus Versuch Nr. 10	651.5	216.4	23.2	723/13	3 2.76	30°	2 Min.
			25.2		3.00	50°	5 „
			25.4		3.02	85°	10 „
Dihydro-hämin aus Versuch Nr. 11	651.5	209.1	21.8	724/14.5	3 2.68	30°	2 Min.
			24.0		2.95	50°	5 „
			25.4		3.12	85°	10 „
Dihydro-hämin aus Versuch Nr. 12	651.5	184.3	19.8	726/14	3 2.78	30°	2 Min.
			21.5		3.01	50°	5 „
			21.6		3.02	85°	10 „

Auch in den Versuchen der Tabelle II ist der H<sub>2</sub>-Druck unter Berücksichtigung der Wasserdampf-Tension und des Niveau-Unterschiedes zwischen

<sup>17)</sup> Wir machten diese Beobachtung auch in einem Kontrollversuch mit nicht hydriertem Allo-hämin.

Gasbürette und Reservoir angegeben. Salzsaures Meso-porphyrin wurde aus  $\alpha$ -Chlor-Hämin nach J. Zaleski<sup>18)</sup> dargestellt und aus Salzsäure umkrystallisiert. Zur Bereitung von Meso-porphyrin-dimethylester wurde salzsaures Meso-porphyrin nach J. Zaleski<sup>18)</sup> mit Methylalkohol-HCl verestert. Das bei 50–60° getrocknete Rohprodukt wurde mit Chloroform extrahiert und durch ganz allmählichen Zusatz von Methylalkohol in glänzenden Krystallen zur Abscheidung gebracht. Proto-porphyrin-dimethylester wurde nach H. Fischer und B. Pützer<sup>19)</sup> aus Hämin mit Ameisensäure und Eisen und nachfolgende Veresterung dargestellt.

Tabelle II.  
Katalytische Hydrierung von Porphyrinen.

Nr.	Ein- wage (g)	Porphyrin	Lösungs- mittel	Kata- lysatoren	Hydr.- Dauer (Stdn.)	ccm H <sub>2</sub> (t°/ p mm)	ccm H <sub>2</sub> (0°/ 760 mm)	Mole H <sub>2</sub> auf 1 Mol. Por- phyrin
16	0.465	salzsaures Meso- porphyrin	Eisessig „Kahl- baum“	0.1 g Pt-Kohle*)	1½	18 (17/737)	16.4	1
17	1.00	salzsaures Meso- porphyrin	Eisessig „Kahl- baum“	Pd-BaSO <sub>4</sub> *)	1½	31 (12½/744)	29	0.83
18	1.00	salzsaures Meso- porphyrin	Eisessig (frei von Homologen)	50 mg Pt-Kohle*)	1	15 (23/740)	13.5	0.39
19	0.500	Meso- porphyrin- dimethylester	Eisessig (frei von Homologen)	100 mg Pt-Kohle*)	5½	55 (25/736)	49	2.6
20	0.370	salzsaures Meso- porphyrin	Eisessig „Kahl- baum“	200 mg Platin- oxyd	6	123 (16/739)	113 69.4†)	5.3
21	0.500	salzsaures Meso- porphyrin	Eisessig (frei von Homologen)	200 mg Platin- oxyd	7	153 (18/737)	139 95.4†)	5.45
22	1.00	Proto- porphyrin- dimethylester	Eisessig (frei von Homologen)	120 mg Platin- oxyd	20	266 (24/737)	237 211†)	5.55
23	0.500	Meso- porphyrin- dimethylester	Eisessig (frei von Homologen)	60 mg Platin- oxyd	2½	58 (24/737)	52 39†)	2.1
24	0.500	Meso- porphyrin- dimethylester	Eisessig (frei von Homologen)	100 mg Platin- oxyd	1	90 (21/739)	81 59.2†)	3.1
25	0.500	Proto- porphyrin- dimethylester	Eisessig (frei von Homologen)	100 mg Platin- oxyd	2	138 (22.5/738)	124 102.2†)	5.4

\*) Katalysator vor der Hydrierung mit Wasserstoff gesättigt.

†) Nach Abzug des Verbrauches von Platinoxid, wie im Leerversuch festgestellt.

<sup>18)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **37**, 55 [1902].

<sup>19)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **154**, 39 [1926].

Zu Verss. Nr. 16, 17, 18: Nach der Hydrierung verdampften wir die Hauptmenge des Eisessigs im Vakuum, fällten das Porphyrin mit Wasser aus, stumpften mit NaOH ab und krystallisierten nach dem Abfiltrieren und Auswaschen aus 0.7-proz. HCl um. Die isolierten Hydrierungsprodukte zeigten beim Vergleich mit Meso-porphyrin-Dichlorhydrat keinen Unterschied in Krystallform, Basizität und Spektralbefund.

Spektren in feuchtem Pyridin (in  $\mu\mu$ ).

1. Hydrierungsprodukt aus Versuch Nr. 16:

618.9 592.8 573.6 564.0 528.4 494.7.

2. Meso-porphyrin-Dichlorhydrat:

618.9 592.7 573.5 564.0 528.4 494.5.

Die hydrierte Lösung von Vers. Nr. 19 war im Gegensatz zu Nr. 23 und 24 nicht farblos, auch war kein Farbenumschlag, sondern lediglich eine Farbaufhellung wahrnehmbar. Zur Isolierung wurde die Eisessig-Lösung im Vakuum eingengt, mit Ammoniumcarbonat auf schwach sauer abgestumpft, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 50° getrocknet. Wir extrahierten dann mit Chloroform und brachten durch Zusatz von Methylalkohol die Krystallisation zur Abscheidung. Krystallographisch und spektroskopisch konnte kein Unterschied gegenüber dem Ausgangsprodukt festgestellt werden. Der Misch-Schmelzpunkt mit Meso-porphyrin-dimethylester (Schmp. 210.5°, Berl-Block, unkor.) ergab keine Depression (210.5°).

#### Zerewitinoff-Bestimmungen (M. Furter).

Substanz	Mol.-Gew.	Einwage mg	Methan ccm	Druck/T. mm t°	Akt. H ber. gef.	Reakt.-Temp.	Reakt.-Dauer
Hydriert. Meso-porphyrin-dimethylester	596.37	199.8	15.9	723/16.5	1.88	30°	5 Min.
			23.0		2.6	50°	5 „
			23.2		2.7	85°	5 „
Meso-porphyrin-dimethylester	594.37	176.7	15.1	726/12	2.02	30°	5 Min.
			18.3		2.4	50°	5 „
			18.3		2.4	85°	5 „

Die Bestimmungen wurden mit 2-fach verdünntem Grignard-Reagens ausgeführt. Dadurch wurde erreicht, daß die Reaktionsmasse auch in der Kälte breiig-flüssig blieb.

Bei den Hydrierungen mit Platinoxid (Verss. Nr. 20–25) bekam die Porphyrin-Farbe schon nach 3–4 Min. einen Stich ins Braune. Nach ca. 20 Min. war der Farbton deutlich nach einem schmutzigen Braunviolett umgeschlagen. Die Lösungen zeigten weiterhin allmählich Aufhellung, bis sie farblos wurden und die Wasserstoff-Absorption zum Stillstand kam. Aus den Versuchen mit Meso-porphyrin-Dichlorhydrat (Nr. 20 und 21) erhielten wir nach Reoxydation der hydrierten Lösung an der Luft — durch Fällen und Umkrystallisieren aus Salzsäure in der üblichen Weise — das Ausgangsprodukt zurück. Ebenso wurde Meso-porphyrin-dimethylester (Verss. Nr. 23 und 24) über die Leukoverbindung analog seiner Darstellung (s. o.) zurückgewonnen. Als Hydrierungsprodukt von Proto-porphyrin-

dimethylester (Vers. Nr. 22 und 25) erhielten wir Meso-porphyrin-dimethylester.

Für die präparative Gewinnung von Meso-porphyrin-dimethylester aus Proto-porphyrin-dimethylester ist es vorteilhafter, an Stelle des Eisessigs Methylalkohol als Lösungsmittel zu verwenden. Man suspendiert Proto-porphyrin-dimethylester in Methylalkohol und schüttelt einige Stunden mit Platinoxyd in Wasserstoff. Dabei geht der Ester nur in dem Maße in Lösung, wie sich, unter gleichzeitiger Hydrierung der Seitenketten, Porphyrinogen bildet. Man filtriert vom überschüssigen Ester und vom Kontakt ab und gewahrt im Filtrat bei Zutritt von Luft unter stetiger Zunahme der Farbstoffbildung sehr bald die Abscheidung von Krystallen. Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit Meso-porphyrin-dimethylester überein.

Schmelzpunkte (im Berl-Block, Werte unkorrt.):

1. Meso-porphyrin-dimethylester aus Proto-porphyrin-dimethylester (in Methylalkohol)  $210\frac{1}{2}^{\circ}$ .
2. Meso-porphyrin-dimethylester aus Meso-porphyrin-Dichlorhydrat  $210\frac{1}{2}^{\circ}$ .
3. Meso-porphyrin-dimethylester, über Leukoverbindung zurückgewonnen (in Methylalkohol)  $210\frac{1}{2}^{\circ}$ . Alle Misch-Schmelzpunkte ergeben keine Depression.

#### Spektroskopische Vergleiche (in $\mu\mu$ ).

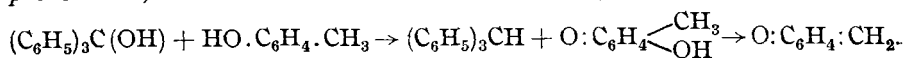
1. Meso-porphyrin-dimethylester aus Proto-porphyrin-dimethylester						
in Chloroform ...	615.0	569	560.6	525.7	493	
in Pyridin .....	616.6	590.7	571.4	561.8	526.2	492
						(1: $\frac{1}{10}$ : $\frac{1}{2}$ : 1: 3: 4)
2. Meso-porphyrin-dimethylester aus salzsaurem Meso-porphyrin						
in Chloroform ...	614.9	569	560.6	525.5	493	
in Pyridin .....	616.5	590.4	571.3	561.8	526.0	492
						(1: $\frac{1}{10}$ : $\frac{1}{2}$ : 1: 3: 4)
3. Meso-porphyrin-dimethylester aus 2. über Leukoverbindung						
in Chloroform ...	615.1	569	560.8	525.7	493	
in Pyridin .....	616.7	590.7	571.1	561.8	525.9	492
						(1: $\frac{1}{10}$ : $\frac{1}{2}$ : 1: 3: 4)
4. Proto-porphyrin-dimethylester						
in Chloroform ...	624.8	573.0	534.7	501.3		
in Pyridin .....	626.1	598.8	579.2	570.5	535	500.6
						(1: $\frac{1}{10}$ : $\frac{1}{2}$ : 1: 3: 4)

### 396. Paul Schorigin: Über die Kondensation von Benzhydrol mit Phenol und den Kresolen.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1928.)

Etwa vor einem Jahre habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, daß bei der Einwirkung von Triphenyl-carbinol auf *p*-Kresol in Eisessig-Schwefelsäure eine Reduktion des Carbinols zu Triphenyl-methan unter gleichzeitiger Oxydation des *p*-Kresols, wahrscheinlich zum Chino-methan, stattfindet:



<sup>1)</sup> P. Schorigin, B. 60, 2373 [1927].