

sauren Seife entspricht der Wert annähernd der durch die Säure allein verursachten Depression. Es ist indessen klar, daß die kolloide Natur der Lösung die Resultate unsicher macht.

Palmitinsäure: 0.0133 g in 0.1353 g Campher (Schmp. 78.3°, $\Delta = 16$). Depressionen 15.9, 15.8, 16.0; Mittel: 15.9 = Mol.-Gew. 247, ber. 256.

Saures Natriumpalmitat: 0.0139 g in 0.2025 g Campher: Depressionen 4.3, 4.7, 4.3, 4.7, 4.2, 5.1, 5.0, 4.7; Mittel: 4.6 = Mol.-Gew. 597, ber. 535.

2HPal, NaPal: 0.0135 g NaPal, HPal + 0.0065 g HPal in 0.2091 g Campher: Depressionen 8.3, 8.3, 8.3 = Mol.-Gew. 477.4. Ekwall u. Mylius erhielten ein Mol.-Gew. von 790.

Kaliumpalmitat (Natriumpalmitat konnte nicht angewandt werden wegen der oben erwähnten unangenehmen Eigenschaften): 0.0151 g in 0.2802 g Campher (Schmp. 78.3°): Schmp. 78.3, 78.4, 78.4°. Die Gegenwart der Seife verursacht mithin eine sehr geringe Erhöhung des Schmp.

Versuch zur Darstellung von NaPal, 2HPal.

Der Versuch von Ekwall und Mylius¹⁶⁾ wurde wiederholt, und die von den Autoren in bezug auf Konzentration und Temperatur gegebenen Vorschriften genauest befolgt. Als einzige Abweichung von ihrem Verfahren wurde der genaue Anteil an Säure in situ mit alkohol. NaOH neutralisiert wobei die Konzentration des Alkohols passend gewählt wurde.

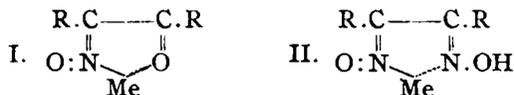
Fig. 2 ist eine Mikrophotographie des entstandenen Produktes, das unter Anwendung der K α -Strahlen des Eisens und des Müllerschen Spektrographen der röntgenographischen Untersuchung unterworfen wurde. Anstatt des gewöhnlichen Bild-Typus, der viele Reflexionslinien aufweist (Fig. 4), erschienen nur ein paar schwache Linien, die den Gitterabständen 43.2, 40.1 und 36.2 Å entsprachen. Die Gitterabstände für Palmitinsäure sind 41.0 bzw. 35.6 Å¹⁷⁾ und für saures Natriumpalmitat 46.05 Å¹⁸⁾.

Der Verfasser spricht Hrn. S. H. Piper seinen Dank aus für die gütige Unterweisung in der erforderlichen röntgenographischen Technik. Ein Teil der Kosten dieser Untersuchung wurde aus einer Unterstützung seitens der University Colston Research Society bestritten.

271. Paul Pfeiffer: Die Konstitution des Dimethylglyoxim-nickels.

(Eingegangen am 7. Juni 1930.)

Nachdem die Konstitution der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketonmonoxime im Sinne der Formel I aufgeklärt worden war¹⁾, lag die Annahme



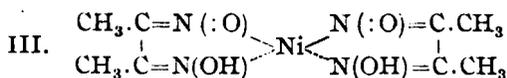
¹⁶⁾ Ekwall u. Mylius, l. c. 1084.

¹⁷⁾ Piper, Malkin u. Austin, l. c.

¹⁸⁾ S. H. Piper, l. c.

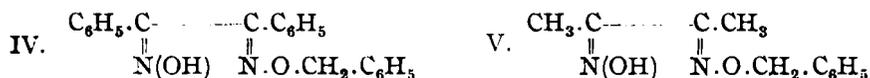
¹⁾ P. Pfeiffer u. J. Richarz, B. **61**, 103 [1928]; P. Pfeiffer u. H. Buchholz, Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 133 [1930]; siehe hierzu auch die Arbeit von E. Thilo u. K. Friedrich, B. **62**, 2990 [1929].

nahe, daß bei den nahverwandten inneren Komplexsalzen der 1,2-Diketon-dioxime die Konstitution II anzunehmen sei, daß also in ihnen das Metallatom per Haupt- und Nebervalenz an Stickstoff gebunden sei. Für das



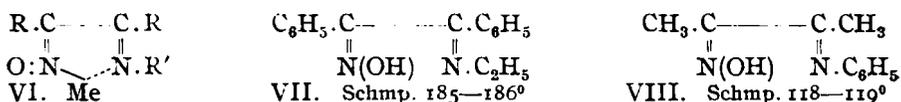
analytisch so wichtige Dimethylglyoxim-nickel würde sich so die Formel III ergeben, die auch bereits von mir aufgestellt worden ist¹⁾.

Um diese Formel zu stützen, versuchte ich zunächst, innerkomplexe Nickelsalze der Monobenzyläther der 1,2-Diketon-dioxime herzustellen. Aber weder der Monobenzyläther des Benzil-dioxims (IV), noch der entsprechende Äther des Diacetyl-dioxims (V) gab die gewünschten Salze^{1a)}.



Der erstere Äther entsteht durch Kondensation von α -Benzilmonoxim mit *O*-Benzyl-hydroxylamin, oder durch Behandeln des Benzyläthers des α -Benzil-monoxims mit Hydroxylamin (farblose Nadeln vom Schmp. 192°); den letzteren erhielt ich durch Umsatz von Isonitroso-methyl-äthyl-keton mit Benzyl-hydroxylamin (farblose Nadeln vom Schmp. 97—98°).

Die nächsten Versuche bezweckten, innerkomplexe Nickelsalze der Formel VI, also von Oxim-iminen darzustellen und sie mit denen der



1,2-Diketon-dioxime zu vergleichen. Die Existenz hydroxyl-freier Verbindungen vom Typus und den Eigenschaften des Dimethyl-glyoxim-nickels würde zeigen, daß die Hydroxylgruppen des letzteren für die Nebervalenz-Absättigung des Metallatoms nicht in Betracht kommen.

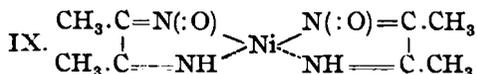
Durch Einwirkung von Äthylamin auf α -Benzil-monoxim und von Anilin auf Isonitroso-methyl-äthyl-keton entstehen in einfacher Kondensationsreaktion die beiden Imin-oxime VII und VIII; sie ließen sich aber nicht in die gesuchten inneren Komplexsalze überführen. Die Verbindung VII gab mit Nickelacetat in wäßrig-methylalkohol. Lösung keine charakteristische Färbung, die Verbindung VIII unter den gleichen Bedingungen eine braun-gelbe Lösung, die sich beim Erwärmen schön braunrot färbte, beim Erkalten aber wieder nach Braun-gelb abbläute.

Schließlich erreichte ich das Ziel in recht einfacher Weise, als ich eine Beobachtung von mir und Bauer²⁾ zu Hilfe nahm, nach der *o*-Oxy-ketone mit Nickelacetat in wäßrig-ammoniakalischer Lösung innere Komplexsalze von *o*-Oxyketon-iminen geben unter Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs durch den Iminrest. Diese Reaktion ließ sich auf die 1,2-Diketon-monoxime übertragen. Fügt man zu Nickelacetat und Isonitroso-methyl-äthyl-keton 25-proz. wäßriges Ammoniak und erwärmt auf dem Wasserbade,

^{1a)} Die Formeln IV, V, VII und VIII sind keine Konfigurationsformeln!

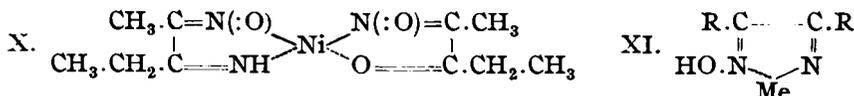
²⁾ Noch nicht veröffentlichte Arbeit.

so erhält man schöne, glänzende, rote Krystalle, in denen das gesuchte innerkomplexe Nickelsalz des an sich noch unbekanntes und in wäßriger Lösung wohl kaum beständigen Diacetyl-imin-oxims vorliegt (IX). Da



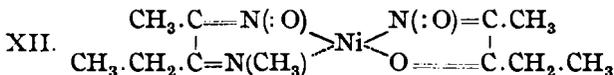
diese Verbindung nicht nur in der Farbe, sondern auch in der Unlöslichkeit in Wasser, der Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten, der leichten Zersetzlichkeit durch Säuren durchaus dem Nickel-dimethylglyoxim entspricht, so müssen sich die beiden Salze in ihrer Konstitution sehr nahe stehen, so daß den Hydroxylgruppen des Dimethylglyoxim-nickels keine konstitutionelle Bedeutung zukommen kann, ganz im Sinne der von mir aufgestellten Formel III.

Als jetzt versucht wurde, ein höheres Homologes der Verbindung IX aus Isonitroso-diäthylketon, Nickelacetat und Ammoniak darzustellen, entstand zwar ein schön braun-rot gefärbtes Salz, das sich aber als die Monoiminverbindung (X) erwies. Sie ist ein wichtiges Übergangsglied zwischen



den inneren Komplexsalzen der 1.2-Diketon-monoxime und der 1.2-Diketonimin-oxime und beweist so aufs schönste den nahen Zusammenhang beider Verbindungsreihen.

Nach den bisher mitgeteilten Tatsachen wäre für die inneren Komplexsalze der 1.2-Diketonimin-oxime die „tautomere“ Formel XI, in der der Wasserstoff statt an Stickstoff an Sauerstoff gebunden ist, nicht ganz ausgeschlossen. Da es mir aber gelang, aus Isonitroso-diäthylketon, Nickelacetat



und Methylamin das rote, innere Komplexsalz XII darzustellen, welches in seinen Eigenschaften ganz der Iminverbindung X entspricht, so braucht die abgeänderte Formel XI der Imin-oxim-komplexsalze nicht weiter berücksichtigt zu werden.

Damit dürfte die Frage nach der Konstitution des Dimethylglyoxim-nickels und der übrigen inneren Komplexsalze der 1.2-Diketon-dioxime weitgehend geklärt sein.

Beschreibung der Versuche³⁾.

1. Monobenzyläther des Benzil-dioxims (IV).

Darstellung I: Man erhitzt 2 g α -Benzil-monoxim, 2.1 g salzsaures α -Benzyl-hydroxylamin und 1 g wasser-freies Natriumacetat mit 30 ccm absol. Alkohol einige Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade, filtriert vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und läßt erkalten. Es setzt sich bald

³⁾ Die Verbindungen 1—4 sind von Hrn. Dr. J. Richarz, die Verbindung 5 von Frl. Helene Buchholz, die Verbindungen 6 u. 7 von Frl. Dr. Olga Angern dargestellt worden.

eine farblose Krystallmasse ab (Schmp. 190—192°), die aus Alkohol umkrystallisiert wird. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 192°. Ausbeute 0.9 g.

4.978 mg Sbst.: 13.900 mg CO₂, 2.42 mg H₂O. — 0.1956 g Sbst.: 14.3 ccm N (20°, 765 mm).

C₂₁H₁₈O₂N₂. Ber. C 76.36, H 5.48, N 8.48. Gef. C 76.15, H 5.44, N 8.57.

Darstellung II: Man erhitzt eine absolut-alkohol. Lösung von α -Benzil-monoxim-benzyläther (Schmp. 94°)⁴⁾ mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat 1 Tag auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden, läßt über Nacht stehen, filtriert den Niederschlag ab, löst mit Wasser das beigemischte Kochsalz heraus und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 192°; nach Aussehen, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identisch mit der nach I dargestellten Verbindung.

2. Monobenzyläther des Diacetyl-dioxims (V).

Man erhitzt 2 g Isonitroso-methyl-äthyl-keton und 3.2 g salzsaures α -Benzyl-hydroxylamin mit 1.6 g wasser-freiem Natriumacetat in absol.-alkohol. Lösung 4 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden, filtriert vom Kochsalz ab und läßt erkalten. Umlösen der ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol. Farblose Nadeln vom Schmp. 97—98°; Ausbeute 1.1 g.

4.844 mg Sbst.: 11.400 mg CO₂, 2.96 mg H₂O. — 0.1888 g Sbst.: 21.4 ccm N (20°, 768 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 64.08, H 6.85, N 13.59. Gef. C 64.19, H 6.84, N 13.34.

3. Benzil-oxim-äthylimin (VII).

Man erwärmt in einer Druckflasche eine Lösung von 1.5 g α -Benzil-monoxim und 1 g Äthylamin in 4 ccm Alkohol und 1.5 ccm Eisessig 7 Stdn. im Wasserbade auf 80° und läßt über Nacht erkalten. Das Imin krystallisiert dann in kleinen, farblosen Nadeln aus. Ausbeute 0.75 g. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 185—186°.

4.630 mg Sbst.: 12.905 mg CO₂, 2.71 mg H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 16.8 ccm N (15½°, 756 mm).

C₁₆H₁₆ON₂. Ber. C 76.19, H 6.40, N 11.14. Gef. C 76.02, H 6.55, N 10.79.

4. Diacetyl-oxim-anil (VIII).

Man erhitzt eine Lösung von 4 g Isonitroso-methyl-äthyl-keton und 4 g Anilin in 10 ccm Alkohol etwa 7 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden, läßt erkalten und verdünnt mit Wasser. Abscheidung des Reaktionsproduktes als weißer Niederschlag vom Schmp. 115°. Ausbeute 2.1 g. Aus Benzol + Ligroin: Farblose Krystalle vom Schmp. 118—119°. Wird das Filtrat des H₂O-Niederschlags mit Äther ausgezogen, so erhält man weitere geringe Mengen des Anils.

4.630 mg Sbst.: 11.555 mg CO₂, 2.87 mg H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 24.5 ccm N (13°, 756 mm).

C₁₀H₁₂ON₂. Ber. C 68.18, H 6.87, N 15.92. Gef. C 68.07, H 6.94, N 15.73.

⁴⁾ K. v. Auwers u. M. Dittrich, B. 22, 2000 (1889).

5. Diacetyl-oxim-imin-nickel (IX).

Man gibt zu 0.46 g Nickelacetat und 0.4 g Isonitroso-methyl-äthyl-keton 10 ccm 25-proz. wäßriges Ammoniak und erwärmt 25 Min. auf dem Wasserbade am Steigrohr. Es tritt bald völlige Lösung ein; aus der klaren, orangeroten Flüssigkeit scheiden sich dann schöne, rote, glänzende Krystalle aus, die abgesaugt, mit etwas Pyridin gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Ausbeute etwa 0.12 g. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man auf 0.46 g Nickelsalz 0.2 g Isonitroso-keton, oder auf 0.23 g Nickelsalz 0.4 g Isonitroso-keton nimmt, im übrigen aber wie oben arbeitet. Die Ausbeuten sind dann aber erheblich schlechter (0.05 g).

Das Komplexsalz bildet (unter dem Mikroskop) kleine, glänzende, rote Täfelchen mit vielfach rhombischer Umgrenzung, die braun-gelb durchsichtig sind. In Pulverform ist das Salz braun-rot gefärbt, während Dimethylglyoxim-nickel in Pulverform mehr violettstichig rot ist. Beim Erhitzen tritt keine Gewichtsabnahme ein.

Schüttelt man das Salz mit verd. Salzsäure (5 ccm auf 0.07 g Salz), so löst es sich schnell zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf. Äthert man dann aus, wäscht den Äther mit Wasser und läßt ihn verdunsten, so tritt ein starker Geruch nach Diacetyl auf; gleichzeitig bildet sich ein farbloser, krystallinischer Rückstand vom Schmp. 74° (Erweich.-Pkt. 70°), der aus Isonitroso-methyl-äthyl-keton besteht. Dimethylglyoxim-nickel geht bekanntlich mit verd. Salzsäure in das in Wasser schwer lösliche Dimethylglyoxim über.

In der Kälte ist die Verbindung kaum löslich in Pyridin, in der Wärme löst sie sich mit bordeauxroter Farbe. Durch 10-proz. alkohol. Kali wird sie bei schwachem Erwärmen orangefarben gelöst (Ablauf blaßbraun-gelb). Unter den gleichen Bedingungen löst sich Dimethylglyoxim-nickel mit fast undurchsichtig blut-roter Farbe (Ablauf braunrot).

5.146 mg Sbst.: 0.961 ccm N (17° , 752 mm). — 4.477 mg Sbst.: 0.818 ccm N (18° , 765 mm). — 0.0572 g Sbst.: 0.0128 g Ni (elektrolytisch bestimmt).

($C_4H_7ON_2$)₂Ni. Ber. Ni 22.86, N 21.84. Gef. Ni 22.38, N 21.75, 21.57.

6. Komplexsalz X.

Man löst 0.23 g Nickelacetat und 0.2 g Isonitroso-diäthylketon in 3 ccm 25-proz. Ammoniak, erwärmt die Lösung 8 Min. auf dem Wasserbade am Steigrohr und läßt die rote Flüssigkeit, in der sich rote Krystalle abgeschieden haben, 3—4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit etwas Äther. Einheitliche, braun-rote, glänzende Blättchen. Sie lösen sich spielend leicht, mit orangefarber Farbe, in Pyridin, sind gut löslich, mit oranger Farbe, in Methylalkohol, Chloroform und Benzol, schwerer löslich, mit gelb-oranger Farbe, in Äther. Eisessig löst spielend mit grün-gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung fast farblos.

Zur Analyse trocknet man die Verbindung im Vakuum-Exsiccator neben Phosphor-pentoxyd. 6.102 mg Sbst.: 0.775 ccm N (19° , 741 mm). — 3.126 mg Sbst.: 0.381 ccm N (19° , 768 mm). — 0.0849 g Sbst.: 0.0465 g NiSO₄.

C₁₀H₁₇O₃N₃Ni. Ber. Ni 20.84, N 14.72. Gef. Ni 20.77, N 14.48, 14.40.

7. Komplexsalz XII.

Man gibt zur warmen Lösung von 0.23 g Nickelacetat in 1 ccm Wasser eine Lösung von 0.2 g Isonitroso-diäthylketon in 1 ccm 33-proz.

wäßrigem Methylamin. Es entsteht sofort ein orangestichig roter, krystallinischer Niederschlag, der nach etwa 1 Stde. abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Unter dem Mikroskop: kleine Krystalle von taflicher oder mehr prismatischer Ausbildung, die braun-gelb durchsichtig sind.

Die Verbindung ist, bei gewöhnlicher Temperatur, mit orangeroter Farbe leicht löslich in Pyridin, Chloroform, Aceton, Alkohol und Äther, mit oranger Farbe löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser (schwache Gelbfärbung des Wassers). In Eisessig spielend löslich mit hellgrüner Farbe (Zersetzung).

Zur Analyse trocknet man die Substanz neben Phosphorpentoxyd. 0.0498 g Sbst.: 0.0256 g NiSO₄. — 3.232 mg Sbst.: 0.392 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₁H₁₉O₃N₃Ni. Ber. Ni 19.58, N 14.03. Gef. Ni 19.50, N 14.10.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, im Juni 1930.

272. Otto Warburg und Erwin Negelein: Grünes Haemin aus Blut-Haemin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 27. Mai 1930.)

Haemin aus Blutfarbstoff, gelöst in pyridin-haltigem Wasser, überträgt auf viele Substanzen — z. B. Cystein, Glycerinaldehyd, Hydrazin — katalytisch Sauerstoff, indem sein Eisenatom reduziert und durch molekularen Sauerstoff reoxydiert wird. Wir haben gefunden, daß sich hierbei aus dem Haemin unter gewissen Bedingungen ein grüner, eisenhaltiger Farbstoff bildet, den wir, weil er in seiner empirischen Zusammensetzung dem Haemin nahesteht, „grünes Haemin“ nennen. Das „grüne Haemin“ ist ein Oxydationsprodukt des roten Haemins und wie dieses eine Dicarbonsäure. Es ist nur beständig in Gegenwart von Pyridin und zeichnet sich aus durch eine chlorophyll-ähnliche Absorptionsbande im Rot bei 645 bis 680 $\mu\mu$ (vergl. Abbildung 1).

Beobachtungen über haemin-artige grüne Farbstoffe liegen zwar schon vor („Haemoverdin“), doch war es bisher nicht geglückt, einen eisen-haltigen Farbstoff dieser Körperklasse rein darzustellen. Auch wir haben das freie grüne Haemin nicht zur Krystallisation bringen können. Doch erhielten wir beim Kochen des grünen Haemins mit methylalkohol. Salzsäure einen krystallinischen grünen Ester, der 2 Methoxylgruppen und 4 Atome Chlor enthält, während das grüne Haemin, von dem wir ausgingen, chlorfrei ist.

Wir beschreiben im Folgenden die Darstellung des Esters. Zunächst wird eine rote Haemin-Lösung in eine Lösung des grünen Haemins verwandelt, was in einigen Minuten so vollständig vor sich geht, daß das Absorptionsspektrum des roten Haemins nicht mehr wahrnehmbar ist. Dann bringen wir das grüne Haemin in Chloroform, fällen es mit Petroläther und verestern mit Methylalkohol und Salzsäure.

Darstellung des grünen Haemins: 6 g kryst. Haemin (aus Rinderblut) löst man in 1500 ccm Pyridin und 4000 ccm Wasser, erwärmt auf 50° und gießt unter Turbinieren und kräftigem Sauerstoff-Durchleiten eine Lösung hinzu, die 16.4 g Hydrazin-Hydrochlorid in 380 ccm Wasser und 120 ccm 2-n. Natronlauge enthält. Nach 5 Min.