

29. H. Fischer und Paul Rothemund: Zur Kenntnis der Zerewitinoff-Bestimmung bei Häminen und Pyrrol-Farbstoffen. (IV. Mitteil. ¹⁾).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 8. Dezember 1930.)

Seit unserer letzten Mitteilung sind wiederum zahlreiche „Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs“ nach Tschugaeff-Zerewitinoff durchgeführt worden. Wir geben die Resultate übersichtlich in den Tabellen auf S. 204—210/1 wieder.

Ehe wir auf eine nähere Besprechung eingehen, müssen zunächst einige prinzipielle Vorbemerkungen über die Methode selbst gemacht werden. F. Haurowitz und K. Zirm²⁾ haben vor kurzem die Inkonstanz der Resultate bei den untersuchten Körpern bestätigt und geben als wesentlichen Grund hierfür die spontane Änderung der Zusammensetzung von Grignards Reagens an, sowie dieses im Einklang mit Meisenheimers Beobachtungen³⁾ mit Sauerstoff in Berührung kommt. Aus der tabellarischen Zusammenstellung der Resultate der oben genannten Autoren ist das Ansteigen der Werte bei Anwendung von stärkeren Grignard-Lösungen zu erkennen. Die Differenzen der Werte sind aber auch bei Reagenzien gleicher oder nahezu gleicher Stärke sehr groß, wie z. B. der Vergleich der Werte Nr. 1 und Nr. 9 zeigt. Hier ist die Konzentration gleich, im Fall Nr. 9 sind 0.45 „aktive Wasserstoffe“ gefunden, im Fall 1 = 1.6. Bei der Konzentration von 1.5-n. werden durchschnittlich 3 aktive Wasserstoffe bzw. etwas mehr erhalten, während bei Konzentrations-Erhöhung auf 1.6 der aktive Wasserstoff dann auf 5 steigt, in einem Fall bis nahezu 6. Haurowitz macht keine Angabe, welche Konzentration er bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs für maßgebend hält und nach welcher Vorschrift gearbeitet werden soll. Dadurch ergeben sich große Unsicherheiten. Wieviel aktive Wasserstoffatome hat Chlor-hämin nach Haurowitz; 2, 6, 3 oder $\frac{1}{2}$? Ebenso unklar sind die Angaben über Mesohämin-dimethylester. Theoretisch sollte der Wert 1 erhalten werden; gefunden sind bei Konzentration 1.3 in 3 Bestimmungen $2\frac{1}{2}$ akt. Wasserstoffe; bei 0.65—0.84 Konzentration ca. 1 akt. Wasserstoff, bei 1.35 Konzentration $5\frac{1}{2}$ akt. Wasserstoffe und beim Kupfersalz sogar 6. Angesichts solcher Differenzen scheinen uns die Schlüsse von Haurowitz auf die Konstitution des Hämins und der Porphyrine gewagt.

Wenn man nach dem Ansatz von Zerewitinoff arbeitet, so erhält man eine Grignard-Lösung, die, wie die gasvolumetrische Bestimmung zeigt, einen Gehalt zwischen 1.1—1.3 hat, und hiermit sind sämtliche Resultate nicht nur der beigelegten Tabellen erhalten worden, sondern auch die der III. Mitteilung, so daß die Inkonstanz der alten Werte durch einen Konzentrations-Unterschied ausgeschlossen ist. Erhöht man die Konzentration noch über Zerewitinoff hinaus, wie dies Haurowitz in einzelnen Bestimmungen macht, so krystallisiert die Grignardsche Verbindung in der Kälte quantitativ heraus; man ist gezwungen, in der Hitze die für die Bestimmung notwendige Menge Reagens herauszupipettieren, beim Hineinbringen in das Reaktionsgefäß tritt auch sofort wieder Krystallisation ein, und die Bedingungen für ein gleichmäßiges Reagieren sind dadurch sehr ungünstig. Wir haben einzelne Bestimmungen unter den Konzentrations-

¹⁾ III. Mitteil.: B. 61, 1268 [1928].

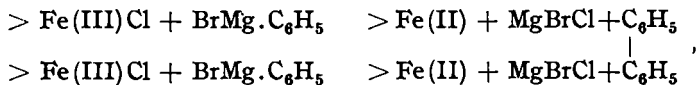
²⁾ B. 62, 163 [1929].

³⁾ B. 61, 2029 [1928].

Verhältnissen von Haurowitz und Zirm (l. c., S. 167) ausgeführt; nach der volumetrischen Bestimmung war das Reagens 1.86-n. Der Blindwert war Null, der aktive Wasserstoff des Hämins wurde zu 2.37 bzw. 3.06 gefunden. Bei Erwärmen auf 85°, wobei dann Düninflüssigkeit der starren Masse eintritt, wurden Werte von 3.64 bzw. 4.26 erhalten. Wir erblicken in der Modifikation von Haurowitz keinen Fortschritt und sind der Ansicht, daß zweckmäßigerweise die von Zerewitinoff angegebene Konzentration beibehalten wird, wobei es sich aber empfiehlt, jeweilig die Konzentration zu bestimmen und anzugeben. Im übrigen hat ja auch Haurowitz weitaus die Mehrzahl seiner Bestimmungen mit der Konzentration 1.3 durchgeführt.

Nunmehr zur Besprechung der Resultate unserer Tabellen, bei denen immer mit der gleichen Konzentration gearbeitet wurde und überall der Blindwert angegeben ist — auch ein wesentlicher Punkt. Bei den Häminen (Bestimmungen 1–20) gibt die Bestimmung nach Zerewitinoff keine eindeutige Auskunft über die Anzahl der aktiven Wasserstoffe. Es können 2, ebenso gut aber auch 3 sein. Nachdem Hämin mit Sicherheit 2 Carboxylgruppen besitzt, sprechen die Bestimmungen in dem Sinne der durch Synthese bewiesenen Hämin-Formel, daß 2 NH-Gruppen im Proto-porphyrin ersetzt sind durch die Gruppe FeCl. Dann sollte das Hämin nur 2 aktive Wasserstoffatome besitzen. Nach R. Kuhn und M. Furter⁴⁾ sind es mit Sicherheit 3 aktive Wasserstoffe; die Natur des dritten wird von den Autoren aufgeklärt durch HCl-Abspaltung aus Hämin. Auf zweifache Weise ist diese Chlorwasserstoff-Abspaltung bewiesen worden (Näheres in der Original-Mitteilung).

Früher⁵⁾ haben wir schon auf die Beobachtung von H. Rheinboldt und R. Kirberg⁶⁾ hingewiesen, die beim Azobenzol bei der Umsetzung nach Grignard mit Methyl-magnesiumjodid Äthan und mit Phenyl-magnesiumjodid Diphenyl erhalten haben, und bemerkt, daß beim Hämin, das starke Oxydationswirkungen ausübt, schon ein abnormes Verhalten zu erwarten sei. Deshalb haben wir Hämin mit Phenyl-magnesiumbromid umgesetzt, und in der Tat entstehen hierbei beträchtliche Mengen von Diphenyl, und zwar gaben 2 g Hämin 4 g Diphenyl innerhalb der Fehlergrenzen, unabhängig davon, ob in Stickstoff- oder Sauerstoff-Atmosphäre gearbeitet wurde. Der Blindwert ergab 0.85 g Diphenyl, also haben 2 g Hämin immerhin zur Bildung von 3 g Diphenyl geführt, eine Reaktion, die in folgendem Sinne aufgefaßt werden muß:



d. h. 2 Mol. Hämin können theoretisch 1 Mol. Diphenyl erzeugen. Es müssen also nur 0.24 g Diphenyl entstehen. Im übrigen erhielten J. Michailenko und O. Sassykina beim Kochen von ätherischen Lösungen von Brombenzol mit Magnesium und Eisenchlorid in 100-proz. Ausbeute Diphenyl⁷⁾. Daß die Reaktion an sich im Sinne obigen Schemas verläuft, läßt sich leicht an der positiven Hämochromogen-Reaktion spektroskopisch nachweisen. Aber Hämin dient offenbar lediglich als Katalysator, sonst könnte nicht die 10-fache Menge an Diphenyl erzeugt werden.

⁴⁾ B. **61**, 128 [1928].

⁵⁾ B. **61**, 191 [1928].

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 1 [1928].

⁷⁾ C. **1923**, III 1014.

Wir haben dann nach demselben Verfahren Deutero-hämin untersucht. Auch hier entsteht Diphenyl weit über den Blindwert hinaus. Von Porphyrinen wurde bei Aetio-porphyrin I und bei Meso-porphyrin IX-dimethylester eine geringfügige Vermehrung an Diphenyl erzielt, die aber praktisch innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Bei Hämato-porphyrin-Chlorhydrat war eine Vermehrung da; Phäophorbid a verhält sich prinzipiell genau wie Hämin, denn hierbei ist zu beachten, daß der Versuch mit 1 g durchgeführt wurde.

Durch diese Versuche ist wohl der definitive Beweis geliefert, daß die Zerewitinoff-Bestimmung bei Hämin und vielleicht allen Häminen keine konstanten Zahlen geben kann, wenn es allerdings auch wünschenswert wäre, die Versuche durch Experimente mit Methyl-magnesiumjodid, wobei dann Äthan-Bildung auftreten müßte, zu ergänzen. Bei den Porphyrinen scheinen zuverlässigere Resultate vorzuliegen, während sie bei den Chlorophyll-Derivaten schwankend sind. Auch die Komplexsalze der Porphyrine geben keine einheitlichen Resultate. Schwankende Werte geben die Silber-salze, die angesichts der spektroskopischen Übereinstimmung mit Zink- und Kupfersalzen sicherlich 2-wertiges Silber enthalten. Daß trotzdem in Einzel-fällen ein aktives Wasserstoffatom gefunden wurde, entgegen der Theorie Null, muß durch katalytische Eigenschaften des Porphyrin-Moleküls erklärt werden; besonders auffällig spricht in diesem Sinne der hohe Wert an aktivem Wasserstoff bei den Chlorophyll-porphyrin-Kupfersalzen 51 und 52.

Beschreibung der Versuche.

Versuche mit Phenyl-magnesiumbromid.

In eine Grignard-Lösung, bereitet aus 2.7 g Magnesium und 18 g Brom-benzol in 75 ccm Äther, wurde jeweils die in der Tabelle angegebene Substanz eingetragen und 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Unter Kühlung wurde mit eiskaltem Wasser oder mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende wäßrige Suspension direkt der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Neben Benzol wurde jeweils Diphenyl erhalten. Das Destillat wurde durch Filtration von dem oben schwimmenden Diphenyl befreit und die wäßrige Lösung dann zur Entfernung des Benzols auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Dadurch konnten noch weitere Mengen Diphenyl erhalten werden. Die Gesamtmenge Diphenyl wurde im Exsiccator getrocknet und dann zur Wägung gebracht. Die Reinheit des Präparates wurde jeweilig durch den Schmelzpunkt kontrolliert, der bei 68–69° lag.

Übersicht über die Diphenyl-Ausbeuten.

Die angegebene Grignard-Lösung ergab:

a) im Blindversuch	0.6, 0.85 g Diphenyl
b) mit 2 g Hämin in 50 ccm absol. Pyridin (in Luft)	2 g ..
c) „ 2 g „ „ 50 „ „ „ (in Stickstoff)	1.9 g ..
d) „ 2 g Deutero-hämin (ohne Lösungsmittel, in Luft)	1.4 g ..
e) „ 2 g Hämato-porphyrin-Chlorhydrat (do.)	1.5 g ..
f) „ 2 g Ätio-porphyrin (do.)	0.9 g ..
g) „ 1 g Phäophorbid a (do.)	1.1 g ..
h) „ 2 g Meso-porphyrin-IX-dimethylester (do.)	0.7 g ..
i) „ 1 g Phäophorbid b (do.)	0.8 g ..
k) „ 1 g Chlorin e (do.)	0.9 g ..

Ta-

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.
	Hämine:		
1	Hämin, aus Eisessig umkrystallisiert	$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$	651.5
2	do.	„	651.5
3	do.	„	651.5
4	do.	„	651.5
5	do.	„	651.5
6	do.	„	651.5
7	do.	„	651.5
8	Essigsäure-anhydrid-Hämin	„	651.5
9	do.	„	651.5
10	do.	„	651.5
11	do.	„	651.5
		$2C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl +$	} 1405.0
		1 Essigsäure-anhydrid	
12	do.	$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$	} 651.5
		$2C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl +$	
		1 Essigsäure-anhydrid	} 1405.0
13	do.	$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$	
14	do.	„	651.5
15	Essigsäure-anhydrid-Hämin	„	651.5
16	do.	„	651.5
17	do. aus Kollidin umkrystallisiert	„	651.5
18	do.	„	651.5
19	do. aus Chloroform-Eisessig umkrystallisiert	„	651.5
20	Kollidin-Hämin, aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert	„	651.5
21	Kopro-porphyrin-III-Methylester-Fe-Komplexsalz	$C_{40}H_{44}O_6N_4FeCl$	799.7
22	Ätio-hämin	$C_{32}H_{36}N_4FeCl$	567.6
23	do.	„	567.6
24	Deutero-hämin	$C_{30}H_{28}O_4N_4FeCl$	599.5

Tabelle 1.

Trocknung	Einwaage g	Druck mm	Temp.°	Methan ccm	Blindwert	Aktive H-Atome Ber. Gef.	Bemerkungen
72 Std., 150°, Vakuum	0.0663	696	21	5.9	2.6	— 2.2	Nicht vollständig gelöst.
konstant 200°	0.1695	706	22	15.3	3.7	— 2.3	Nicht vollständig gelöst.
konstant 200°	0.0820	706	22	9.8	3.7	— 3.0	—
konstant 200°	0.0689	703	22	0.5	—	— 0	Nur Substanz + 5 ccm Grignard-Lösung 1.5-n., kein Pyridin
konstant 100°	0.0776	710	23	6.4	0	— 2.1	Grignard-Lösung 1:1 mit Amyläther verdünnt; 0.7-n. (gasvolumetr.)
konstant 100°	0.0906	710	19	6.6	3.1	— 1.9	Grignard-Lösung 0.6-n. (acidimetr.) Reakt.-Temp. 19°
konstant 110°	0.0179	698	22	7.5 3.3	5.2 3.3	— 2.1 — 4.6	Reakt.-Temp. 85°, 5 Min. Reakt.-Temp. 85°, 5 Min., öfter geschüttelt, nicht vollständig gelöst
35 Std. 110°	0.1343	708	20	4.2	2.1	— 0.79	Nicht vollständig gelöst; nach Erhalt des kleinsten Volumens von 4.2 ccm 1 Min. geschüttelt
				4.8	2.3	— 0.90	Nach Temp.-Ausgleich u. Ablesung noch 1 Min. ge- schüttelt
konstant 40°	0.0865	701	21	5.0 8.7	2.5 4.1	— 0.94 — 2.5	— —
konstant 150°	0.0557	706	22	4.6	3.7	— 2.1	Nicht vollständig gelöst
konstant 60°	0.0975	709	18	3.5	0	— 0.9 — 2.0	— —
konstant 60°	0.1497	709	20	11.2	0.3	— 1.9 — 4.1	Reakt.-Temp. 85°, 5 Min. —
konstant 110°	0.0735	708	21	5.6 6.9	0 0.1	— 1.9 — 2.4	— Reakt.-Temp. 50°, 5 Min.
konstant 110°	0.1462	708	21	13.9	0	— 2.4	Reakt.-Temp. 85°, 5 Min.
72 Std. 150°	0.0527	694	21	5.5	2.9	— 2.6	—
konstant 150°	0.0169	709	21	1.6	3.7	— 2.4	Nicht vollständig gelöst
konstant 150°	0.0578	710	22	6.1	3.7	— 2.7	Nicht vollständig gelöst
konstant 150°	0.0240	710	22	3.2	3.7	— 3.4	Nicht vollständig gelöst
konstant 150°	0.0336	710	21	3.7	0.5	— 2.8	—
konstant 150°	0.0122	709	21	0	2.7	— 0	Ungelöst
konstant 80°	0.0288	710	20	6.1	0	— 6.6	—
konstant 100°	0.0448	710	20	0	0	— 0	—
konstant 100°	0.0382	710	21	0	0	— 0	—
konstant 100°	0.0679	711	21	10.1	1.5	— 3.5	—

Ta-

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.
	Blutfarbstoff-Porphyrine und Chlorophyll-Porphyrine bekannter Konstitution:		
25	Hämato-porphyrin-Chlorhydrat	$C_{34}H_{38}O_6N_4 + 2 HCl$	671.3
26	Deutero-porphyrin-dimethylester	$C_{32}H_{34}O_4N_4$	538.3
27	Phyllo-porphyrin	$C_{32}H_{36}O_2N_4$	508.3
28	do.	„	508.3
29	do.	„	508.3
30	Phyllo-porphyrin-monomethylester	$C_{33}H_{38}O_2N_4$	522.3
31	Pyrro-porphyrin	$C_{31}H_{34}O_2N_4$	494.3
32	do.	„	494.3
33	do.	„	494.3
34	Pyrro-porphyrin-monomethylester	$C_{32}H_{36}O_2N_4$	508.3
35	Pyrro-porphyrin-monomethylester 2I	„	508.3
36	Rhodo-porphyrin	$C_{32}H_{34}O_4N_4$	538.3
37	Rhodo-porphyrin-dimethylester	$C_{34}H_{38}O_4N_4$	566.3
38	Meso-porphyrinogen	$C_{34}H_{42}O_4N_4$	570.3
39	do.	„	570.3
40	Dioxy-mesoporphyrin	$C_{34}H_{38}O_6N_4$	598.3
41	Monooxy-mesoporphyrin-dimethylester	$C_{36}H_{42}O_6N_4$	610.3
42	Phyllosulfonsäure	—	647.5?

Ta-

Silber-komplexsalze:			
43	Ätio-porphyrin-Ag-Komplexsalz	$C_{32}H_{36}N_4Ag$	584.2
44	Meso-porphyrin-dimethylester-Ag-Komplexsalz	$C_{36}H_{40}O_4N_4Ag$	700.2
45	Kopro-porphyrin-I-tetramethylester-Ag-Komplexsalz	$C_{40}H_{44}O_8N_4Ag$	816.3
46	Iso-uroporphyrin-oktamethylester-Ag-Komplexsalz	$C_{48}H_{52}O_{16}N_4Ag$	1048.3
Sonstige Komplexsalze von Porphyrinen			
47	Ätio-porphyrin-Zn-Komplexsalz	$C_{32}H_{36}N_4Zn$	541.7
48	Ätio-porphyrin-Sn-Komplexsalz	$C_{32}H_{36}N_4Sn$	595.0
49	Ätio-porphyrin-Cu-Komplexsalz	$C_{32}H_{36}N_4Cu$	539.9
50	Phyllo-porphyrin-monomethylester-Cu-Komplexsalz	$C_{33}H_{36}O_2N_4Cu$	583.9
51	Pyrro-porphyrin-monomethylester-Cu-Komplexsalz	$C_{32}H_{34}O_2N_4Cu$	569.9
52	Rhodo-porphyrin-dimethylester-Cu-Komplexsalz	$C_{34}H_{36}O_4N_4Cu$	627.9
53	Pyrro-porphyrin-2I-methylester-Cu-Komplexsalz	$C_{32}H_{34}O_2N_4Cu$	569.9

belle 2.

Trocknung	Ein- waage g	Druck mm	Temp. °	Methan ccm	Blindwert ccm	Aktive H-Atome		Bemerkungen
						Ber.	Gef.	
konstant 80°	0.0548	690	20	13.2	4.0	—	6.1	spektroskopisch noch Por- phyrin vorhanden
konstant 80°	0.0835	705	19	3.9	0	—	1.0	—
konstant 80°	0.0538	711	22	6.1	1.5	—	2.2	—
konstant 80°	0.0330	706	24	2.9	3.4	—	1.7	—
konstant 150°, Hochv.	0.0805	714	19	7.0	0.1	—	1.7	—
konstant 75°, Hochv.	0.0286	713	21	0	1.0	—	0	—
konstant 80°	0.0847	711	22	6.8	1.5	—	1.5	—
konstant 80°	0.0555	711	22	8.2	2.4	—	2.8	—
konstant 80°	0.0341	706	24	4.5	3.4	—	2.5	—
konst. 150°, Hochvak.	0.0632	713	21	3.4	1.0	—	1.1	—
konstant 75°	0.0667	707	17	0.7	0	—	0.2	—
konst. 20°, Hochvak.	0.0377	714	19	6.4	0.1	—	3.6	—
konst. 150°, Hochvak.	0.1000	713	21	8.7	0.9	—	1.9	Nicht vollständig gelöst
konst. 70°, N ₂ -Vak.	0.0625	705	20	15.6	1.5	—	5.5	—
konst. 70°, N ₂ -Vak.	0.0960	705	20	22.5	1.5	—	5.2	—
konstant 80°	0.0279	709	17	1.6	0	—	1.4	—
konstant 80°	0.0256	701	24	1.0	0.7	—	0.9	—
konstant 80°	0.0278	708	22	2.2	0	—	2.0	Nicht vollständig gelöst, auch nicht bei 85° wäh- rend 5 Min.

belle 3.

konstant 110°	0.0545	706	22	2.5	0.8	—	1.0	Nicht vollständig gelöst
konstant 110°	0.0720	705	23	3.0	2.5	—	1.1	Nicht vollständig gelöst
konstant 110°	0.0431	703	20	0.5	0	—	0.4	Nicht restlos gelöst, auch nicht bei 85° während 5 Min.
konstant 110°	0.0563	701	24	0.8	0.7	—	0.6	—
konstant 80—85°	0.0590	706	18	1.8	1.8	—	0.7	Nicht vollständig gelöst
konstant 110°	0.0639	706	19	0.8	3.0	—	0.3	Nicht vollständig gelöst
konstant 110°	0.0782	706	18	1.1	3.0	—	0.3	Nicht vollständig gelöst
konst. 75°, Hochvak.	0.0178	713	21	0	0.9	—	0	Nicht vollständig gelöst
konst. 75°, Hochvak.	0.0465	713	21	7.1	1.0	—	3.4	—
konst. 75°, Hochvak.	0.0171	713	21	2.4	1.0	—	3.4	—
konstant 75°	0.0365	707	17	0	0	—	0	—

Ta-

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.
Chlorine, Rhodine und Verdine:			
54	Phyllo-chlorin	$C_{32}H_{38}O_2N_4$	510.3
		$C_{31}H_{38}O_2N_4$	498.3
		$C_{31}H_{36}O_2N_4$	496.3
55	Chlorin io	$C_{33}H_{38}O_5N_4$	570.3
		$C_{34}H_{40}O_5N_4$	584.3
56	Chlorin e	$C_{34}H_{38}O_7N_4$	614.3
		$C_{36}H_{40}O_7N_4$	628.3
57	Ätio-chlorin	$C_{32}H_{40}N_4$	480.3
58	Meso-chlorin	$C_{34}H_{40}O_4N_4$	568.3
59	Chlorin der Monocarbonsäure 7	$C_{33}H_{40}O_2N_4$	524.3
60	Rhodin g	$C_{34}H_{38}O_6N_4$	628.3
		$C_{35}H_{38}O_6N_4$	642.3
61	Meso-rhodin	$C_{34}H_{38}O_3N_4$	548.3
62	do. (aus analyt. Meso-porphyrin)	"	548.3
63	Rhodin der Monocarbonsäure 7	$\{C_{35}H_{38}ON_4$	504.3
		$\{C_{35}H_{38}ON_4 + \frac{1}{2} \text{ Chloroform}$	563.8
64	do.	$C_{33}H_{38}ON_4$	504.3
65	Verdin der Monocarbonsäure 7	$C_{33}H_{38}ON_4$	504.3

Ta-

Chlorophyll und seine Derivate			
66	Methyl-chlorophyllid	$C_{39}H_{38}O_6N_4Mg$	630.6
67	Äthyl-chlorophyllid	$C_{37}H_{40}O_6N_4Mg$	644.6
68	Allomerisiertes Methyl-chlorophyllid	—	630.6?
69	Methyl-phäophorbid a	$C_{36}H_{38}O_6N_4$	606.3
70	Methyl-phäophorbid b	$C_{38}H_{38}O_6N_4$	622.3
71	Phäophorbid a	$C_{35}H_{38}O_6N_4$	608.3
72	Phäophorbid b	$C_{35}H_{36}O_7N_4$	624.3
73	Phäophorbid-b-Eisenkomplexsalz	$C_{35}H_{34}O_7N_4FeCl$	713.6
74	Chloro-porphyrin e ₃	$C_{33}H_{36}O_3N_4$	536.3
75	Phyllo-erythrin	$C_{32}H_{34}O_5N_4$	522.3
76	do.	$C_{33}H_{36}O_5N_4$	536.3
77	Phyllo-erythrin-ester	$C_{33}H_{38}O_5N_4$	536.3
78	Phyllo-erythrin-Cu-Salz	$C_{32}H_{32}O_5N_4Cu$	583.9
79	Phäo-porphyrin a ₄	$C_{35}H_{34}O_4N_4$	538.3
80	Phäo-porphyrin a ₆	$C_{38}H_{38}O_6N_4$	581.3
81	Phäo-phytin a)	$C_{36}H_{76}O_6N_4$	900.6
		$C_{35}H_{74}O_6N_4$	886.6
	do. b)	$C_{36}H_{76}O_6N_4$	900.6
		$C_{35}H_{72}O_6N_4$	884.6

belle 4.

Trocknung	Ein- waage g	Druck mm	Temp. °	Methan ccm	Blindwert ccm	Aktive H-Atome Ber. Gef.	Bemerkungen
konst. 20° Hochvak.	0.0190	714	19	0	0.1	— 0	—
konst. 20° Hochvak.	0.1056	714	19	20.5	0.1	— 4.5	—
konst. 20° Hochvak.	0.0444	700	17	7.9	0	— 4.5 — 4.6	—
konstant 80°	0.0307	700	22	0	3.9	— 0	—
konstant 50°	0.0370	713	23	0	0.9	— 0	—
konst. 20° Hochvak.	0.0414	700	18	0	0	— 0	—
konst. 20° Hochvak.	0.0542	700	18	10.7	0	— 4.8 — 4.9	—
konstant 80°	0.0564	706	24	7.1	3.4	— 2.7	Die nach Erreichung des Volumen-Minimums ein- setzende Gasentwicklung ist stärker als im Blind- versuch
konstant 45°	0.0544	705	19	6.0	0	— 2.4	—
konstant 70°	0.0692	711	24	12.7	1.5	— 3.6 — 4.0	— —
konstant 90°	0.0423	713	21	9.1	0.1	— 4.2	—
konstant 90°	0.0190	710	19	0	0.1	— 0	—
				0	3.1	— 0	Reakt.-Temp. 85°, 5 Min.

belle 5.

konstant 78°	0.0467	706	17	3.7	0	— 2.0	—
konstant 78°	0.0516	706	17	3.2	0	— 1.6	—
konstant 78°	0.0506	702	18	7.0	0	— 3.4	—
konstant 78°	0.0414	702	18	6.7	0	— 3.8	—
konstant 78°	0.0486	702	18	7.8	0	— 3.9	—
konstant 78°	0.0553	699	21	10.5	0.2	— 4.4	—
konstant 78°	0.0422	699	21	10.8	0.2	— 6.1	—
konstant 45°	0.0961	699	19	9.2	0	— 2.6	—
konstant 78°	0.0416	703	20	5.6	0	— 2.8	—
konstant 78°	0.0393	707	22	10.1	1.3	— 5.2	—
konstant 78°	0.0197	707	22	4.0	0.8	— 4.1	—
konstant 78°	0.0584	706	17	5.0	0	— 1.8	—
konstant 78°	0.0507	706	17	0	0	— 0	Nicht vollständig gelöst, auch nicht bei 85° wäh- rend 5 Min.
konstant 78°	0.0367	707	22	10.6	1.3	— 6.0	—
konstant 78°	0.0297	707	21	7.4	1.3	— 5.6	—
konstant 78°	0.0581	706	17	1.5	0	— 0.9	—

Ta-

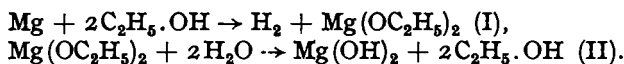
Nr.	Substanz	Bruttoformel	Mol.-Gew.
	Pyrrol-Derivate:		
82	2.4-Dimethyl-3.5-diformyl-pyrrol	$C_8H_9O_2N$	151.1
83	[3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy]-[3'5'-dimethyl-4'-äthyl]-pyrro-methan	$C_{19}H_{28}O_2N_2$	316.2
84	[3.3'-Dimethyl-4.4'-diäthyl-5.5'-dimethoxymethyl]-pyrro-methen-Cu-Komplexsalz ..	$C_{38}H_{54}O_4N_4Cu$	694.0
85	[3.3'5.5'-Tetramethyl-4.4'dicyan]-pyrro-methen-Zn-Komplexsalz	$2C_{30}H_{26}N_8Zn + Zn(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$	1328.7
86	do. Cu-Komplexsalz	$C_{30}H_{26}N_8Cu$	561.9
87	do. Co-Komplexsalz	$C_{30}H_{26}N_8Co$	557.3

30. Hakon Lund und Jannik Bjerrum: Eine einfache Methode zur Darstellung wasser-freier Alkohole.

(Eingegangen am 6. Dezember 1930.)

Die vollkommene Entwässerung von Äthylalkohol ist oft von Wichtigkeit. Für physikalisch-chemische Messungen — Löslichkeits-Bestimmungen, Leitfähigkeits-Messungen usw. — ist es unbedingt notwendig, die letzten Spuren von Wasser entfernen zu können, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Bei verschiedenen Synthesen hängt die Ausbeute wesentlich von dem Entwässerungsgrade ab, z. B. bei der Barbitursäure-Kondensation. Gewöhnlich entfernt man das letzte Wasser mit metallischem Calcium oder Natrium, aber beide Methoden haben bedeutende Nachteile. Nach Destillation über Calcium muß man das Destillat sorgfältig von basischen Körpern reinigen, und, um mit Natrium ein wasser-freies Produkt zu erhalten, muß relativ viel Natrium angewendet werden, weil das Gleichgewicht $NaO.C_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + C_2H_5.OH$ nicht ganz zugunsten der rechten Seite liegt.

Seit einigen Jahren hat der eine von uns (H. Lund) für präparative Zwecke ein Verfahren benutzt, das ausgezeichnete Resultate gegeben hat. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die Methode etwas genauer zu untersuchen, und haben gefunden, daß man in kürzester Zeit beliebige Mengen von reinstem Alkohol herstellen kann. Die Methode beruht auf den beiden Reaktionen:



Terentieff¹⁾ hat gezeigt, daß mit Jod aktiviertes Magnesium sich mit Alkohol umsetzt unter Wasserstoff-Entwicklung. Es liegt daher nahe, das dabei gebildete Äthylat zur Entwässerung des Alkohols zu benutzen, zumal nachdem N. Bjerrum und L. Zechmeister²⁾ gezeigt haben, daß Methylalkohol sich mit Magnesiummethylat entwässern läßt. Die Vorteile der Methode sind: I. Reaktion (II) verläuft ganz einseitig, weil

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **162**, 350 [1927].

²⁾ B. **56**, 894 [1923].