

### 304. Richard Kuhn und Walter Franke: Über das Redox-Potential des Porphyrexid und des Porphyrindins.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 22. Juni 1935.)

Zu einer Untersuchung des Reduktions-Oxydations-Verhaltens von freien Radikalen erschienen besonders geeignet das rote Porphyrexid (I) und das blaue Porphyrindin (III), da es sich um luft-beständige, wasser-lösliche Substanzen handelt, deren Radikal-Natur auf Grund der magnetischen Susceptibilitäten gesichert ist<sup>1)</sup>. Beide Radikale sind von O. Piloty<sup>2)</sup> durch Dehydrierung der entsprechenden Hydroxylamine mit Kalium-ferricyanid erhalten worden, das Porphyrexid aus dem Porphyrin (II), das Porphyrindin aus dem Leuko-porphyrindin (IV). O. Piloty hat auch schon festgestellt, daß durch Jodwasserstoffsäure die Radikale zu ihren Leuko-Verbindungen hydriert werden (Jod-Ausscheidung), und er hat darauf ein Titrations-Verfahren gegründet, das später noch bei anderen organischen Stickoxyden Anwendung gefunden hat.

Wir haben beobachtet, daß so wie Jodwasserstoffsäure noch verschiedene andere Substanzen Porphyrexid und Porphyrindin stöchiometrisch zu ihren farblosen Leuko-Verbindungen zu hydrieren vermögen. Die wäßrigen Lösungen der Radikale werden bei 15—20° augenblicklich entfärbt durch Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol; ebenso durch Ascorbinsäure und Cystein. Erst in der Wärme und auf Zusatz von Soda bewirken Entfärbung Formaldehyd, Glucose, Fructose (nicht Mannit und Saccharose). Natrium-formiat in soda-alkalischer Lösung entfärbt Porphyrindin (warm), nicht dagegen Porphyrexid; ebensowenig wirken die Natrium-salze der Milchsäure, Bernsteinsäure, Zimtsäure und Ölsäure.

Zur potentiometrischen Verfolgung der Reduktion der Radikale haben wir Hydrochinon verwendet. Die Titrationsen erfolgten unter reinstem Stickstoff. Das Potential wurde gegen gesättigte Kalomel-Elektroden gemessen. Die Einstellung der Potentiale (Platin) erfolgte beim Porphyrexid rasch und gut reproduzierbar<sup>2a)</sup>, soweit die Kurve in Abbild. 1 ausgezogen ist. Beim Porphyrindin ließ die Einstellung der Potentiale unter  $p_H = 3.5$  und über  $p_H = 9$  zu wünschen übrig, und die einzelnen Meßpunkte waren in diesen Gebieten nicht genau zu reproduzieren. Die Eichung der Apparatur mit Methylenblau ergab die theoretischen Werte.

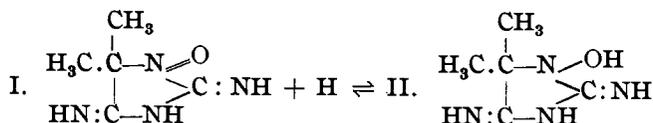
Beim Porphyrin findet man im ganzen untersuchten  $p_H$ -Bereich die Gestalt der Titrations-Kurven in Übereinstimmung mit der für ein freies Radikal entwickelten Theorie<sup>3)</sup>: Das Index-Potential  $J$ , welches den Unterschied der elektromotorischen Kräfte nach 25% und 50% Reduktion ( $J_1$ ), sowie nach 50% und 75% Reduktion ( $J_2$ ) angibt, hat durchweg den theoretischen Wert von 0.027 Volt (Tabelle 1, Tabelle 3). Es ist also die Elektronen-Zahl  $n = 1$ , wie es das folgende Schema verlangt:

<sup>1)</sup> R. Kuhn, H. Katz u. W. Franke, Naturwiss. **22**, 808 [1934].

<sup>2)</sup> O. Piloty u. V. Schwerin, B. **34**, 1870, 2354 [1901]; O. Piloty u. W. Vogel, B. **36**, 1283 [1903].

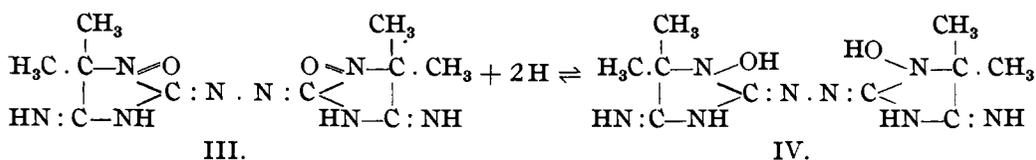
<sup>2a)</sup> Die an Gold-Elektroden gemessenen Potentiale differierten höchstens um 0.3 Millivolt.

<sup>3)</sup> L. Michaelis, Oxydations-Reduktions-Potentiale [Berlin, J. Springer, 2. Aufl., 1933], S. 95 ff.

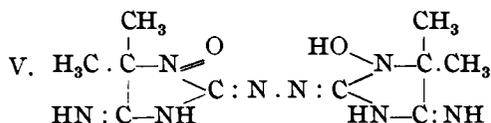


Die  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit der Potentiale, die einem äquimolaren Gemisch von Porphyrexid und Porphyrexin entsprechen (Abbild. 1), ist nahezu linear. Nur zwischen  $p_{\text{H}} = 5.5$  und  $p_{\text{H}} = 7$  ist eine bajonett-förmige Knickung schwach angedeutet, die den Dissoziationskonstanten der Leuko-Verbindung und des Farbstoffs entsprechen könnte. Je  $p_{\text{H}}$ -Einheit ändert sich das Potential des halb-reduzierten Systems im Mittel um  $0.052_5$  Volt (18—19°).

Beim Porphyrindin, das nach dem Schema:

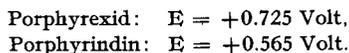


mit der Elektronen-Zahl  $n = 2$  reagieren könnte, haben wir das dafür berechnete Index-Potential von  $0.013_5$  Volt nicht erhalten. In neutraler Lösung ( $p_{\text{H}} = 6.5-7.5$ ), wo die Messungen am zuverlässigsten sein dürften, beträgt vielmehr das Index-Potential  $J = 0.027$  Volt (Tabelle 4). Es entspricht also anscheinend einer Elektronen-Zahl  $n = 1$ , wie bei einem Mono-Radikal. Im sauren Gebiet werden die Index-Potentiale allmählich größer, im alkalischen Gebiet kleiner. Eine Deutung des Potential-Verlaufs für das Doppel-Radikal in neutraler Lösung können wir nicht geben. Die Annahme, daß aus dem Porphyrindin durch Reduktion zunächst ein Mono-Radikal (V) gebildet wird, ist nicht wahrscheinlich, denn dieses sollte



farbig sein. Bei den Titrationen in neutraler Lösung hellt sich aber die blaue Farbe, ohne Änderung der Nuance, stetig bis zur Farblosigkeit auf. Eine befriedigende Deutung der am Porphyrindin gemessenen Potentiale erscheint uns noch nicht möglich, zumal nach Diffusions-Messungen, die wir Hrn. E. Valkó vom Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen a. Rh. verdanken, der blaue Farbstoff auch in sehr verd. Lösungen teilweise assoziiert zu sein scheint.

Nach den vorliegenden Messungen liegt das Normal-Potential des Porphyrexids und des Porphyrindins weit höher als das aller anderen, bisher untersuchten, organischen Farbstoffe. In halb-reduziertem Zustand bei  $p_{\text{H}} = 7.0$  (18°) ist, bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode, für



Die beiden Radikale füllen somit, wenigstens teilweise, die große Lücke aus, die zwischen dem Sauerstoff ( $E = +0.810$  Volt) und dem Chinon ( $E = +0.275$  Volt) bisher bestand (Abbild. 1). Dank ihrer Wasser-Löslichkeit kommen Porphyrexid und Porphyrindin als neue Redox-Indicatoren auch für physiologische Untersuchungen in Betracht. Durch die am Ende der Arbeit gemachten präparativen Angaben soll ihre Darstellung erleichtert werden.

Seitdem E. A. H. Friedheim und L. Michaelis<sup>4)</sup>, sowie B. Elema und A. C. Sanders<sup>5)</sup> die 2-stufige Oxydation des Pycocyanins aufgefunden haben, sind als „Zwischenstufen“ bereits bei vielen organischen Farbstoffen Radikale sowohl oxydierend wie reduzierend potentiometrisch titriert worden<sup>6)</sup>. Dabei handelt es sich stets um salz-artige Radikale, die zu der von E. Weitz<sup>7)</sup> entdeckten Klasse der Aminiums Salze  $N(III)^+$  gehören. Ihre Redox-Potentiale fallen in das Gebiet der sonstigen organischen Farbstoffe, liegen also unter demjenigen des Chinons (Abbild. 1).

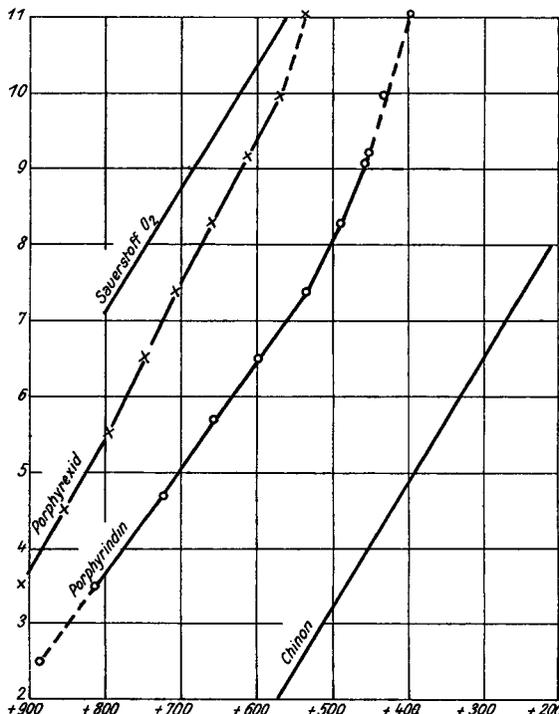


Tabelle 1.

Beispiel für die Titration von Porphyrexid mit Hydrochinon.  
1.80 mg Sbst. in 50 ccm;  $p_H = 3.52$  (Biphthalat-HCl-Puffer);  $t = 19^\circ$ .

Hydrochinon (ccm)	Reduktion (%)	E in Volt gegen ges. HgCl-Elekt.	nach $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{2}$ u. $\frac{3}{4}$ Redukt.	Index- Potential
0.00	0.0	+0.775		
0.19	2.6	0.7524		
0.44	6.1	0.7345		
0.685	9.5	0.7228		
1.03	16.1	0.7118		
1.46	20.2	0.7014	für 25 %	
1.945	26.8	0.6921	+ 0.694	
2.35	32.5	0.6854		$J_1 =$
2.73	37.2	0.6796		0.027 Volt
3.17	43.6	0.6733		
3.48	48.5	0.6692	für 50 %	
3.67	50.6	0.6664	+ 0.667	
3.88	53.6	0.6634		$J_2 =$
4.31	59.6	0.6576		0.027 Volt
4.88	67.5	0.6493		
5.26	72.6	0.6425	für 75 %	
5.53	76.4	0.6379	+ 0.640	
6.09	84.0	0.6261		
6.65	92.8	0.6073		
6.91	95.5	0.5912		
7.11	97.1	0.5691		
7.24	100.0	0.535		

Tabelle 2.

Beispiel für die Titration von Porphyrindin mit Hydrochinon.  
1 mg Sbst. in 50 ccm;  $p_H = 9.09$  (Borax-HCl-Puffer);  $t = 18^\circ$ .

Hydrochinon (ccm)	Reduktion (%)	E in Volt gegen ges. HgCl-Elekt.	nach $\frac{1}{4}$ , $\frac{1}{2}$ u. $\frac{3}{4}$ Redukt.	Index- Potential
0.00	0.0	+0.280		
0.11	2.4	0.2743		
0.27	5.9	0.2637		
0.45	9.8	0.2558		
0.63	13.7	0.2489		
0.83	18.0	0.2422	für 25 %	
1.14	24.8	0.2350	0.235	
1.46	31.7	0.2289		
1.67	36.2	0.2248		$J_1 =$
1.89	41.1	0.2212		0.020 Volt
2.11	45.8	0.2173	für 50 %	
2.32	50.4	0.2137	0.215	
2.52	54.8	0.2100		$J_2 =$
2.71	58.9	0.2068		0.022 Volt
2.91	63.3	0.2033		
3.14	68.3	0.1988	für 75 %	
3.48	75.6	0.1910	0.193	
3.85	83.8	0.1805		
4.11	89.4	0.1698		
4.29	93.4	0.1575		
4.53	98.5	0.1285		
4.60	100.0	0.0840		

Tabelle 3.

Redox-Potentiale des Porphyrexids;  $p_H$ -Abhängigkeit.  
Je 1 mg Farbstoff in 50 ccm; für 100% Reduktion benötigt: 4.40 ccm Hydrochinon-Lösung.

$p_H$	Puffer	t (°)	Volt geg. ges. HgCl-Elekt.			$J_1$	$J_2$
			$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$		
3.52	Biphtalat-HCl .....	19	0.694	+0.667	0.640	0.027	0.027
4.50	Biphtalat-NaOH .....	19	0.636	+0.609	0.582	0.027	0.027
5.52	Biphtalat-NaOH .....	18	0.578	+0.551	0.524	0.027	0.027
6.53	Phosphat .....	19	0.530	+0.503	0.4755	0.027	0.0275
7.38	Phosphat .....	19	0.489	+0.462	0.435	0.027	0.027
8.29	Borat-HCl .....	18	0.442	+0.415	0.389	0.027	0.026
9.17	Borat-HCl .....	18	0.394	+0.368	0.342	0.026	0.026
9.97	Borat-NaOH .....	18	0.3525	+0.327	0.301	0.0255	0.026
11.07	Borat-NaOH .....	18	0.320	+0.295	0.271	0.025	0.024

Tabelle 4.

Redox-Potentiale des Porphyrindins;  $p_H$ -Abhängigkeit.  
Je 1 mg Farbstoff in 50 ccm; für 100% Reduktion benötigt: 4.40 ccm Hydrochinon-Lösung.

$p_H$	Puffer	t (°)	Volt geg. ges. HgCl-Elekt.			$J_1$	$J_2$
			$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$		
3.50	Biphtalat-HCl .....	18	0.602	+0.5675	0.527	0.0345	0.0405
4.70	Biphtalat-NaOH .....	18	0.524	+0.478	0.431	0.046	0.047
5.70	Biphtalat-NaOH .....	18	0.445	+0.413	0.379	0.032	0.034
6.52	Phosphat .....	18	0.380	+0.353	0.325	0.027	0.028
7.38	Phosphat .....	18	0.317	+0.291	0.264	0.027	0.027
8.29	Borat-HCl .....	18	0.270	+0.247	0.222	0.023	0.025
9.09	Borat-HCl .....	19	0.235	+0.215	0.193	0.020	0.022
9.98	Borat-NaOH .....	18	0.208	+0.190	0.169	0.018	0.021
11.08	Borat-NaOH .....	18	0.171	+0.155	0.132	0.016	0.023

### Absorptions-Spektren.

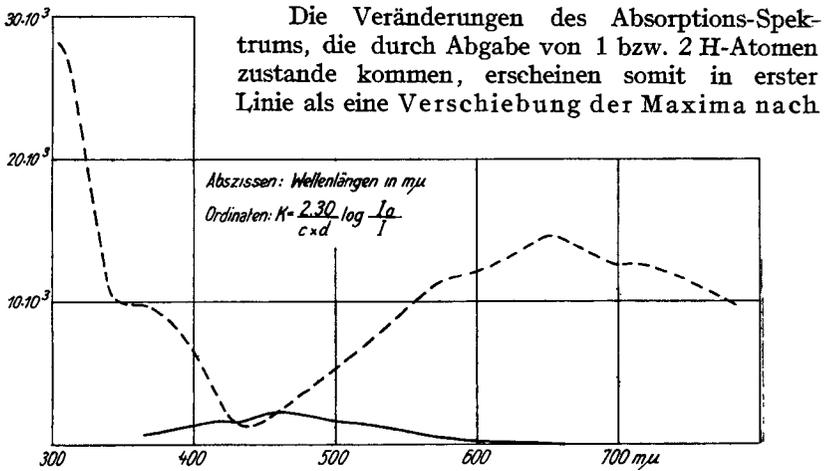
Die durch licht-elektrische Photometrie gemessenen Absorptions-Spektren (Abbild. 2) zeigen, daß das Porphyrexid in Übereinstimmung mit anderen organischen Stickoxyden recht farbschwach ist ( $k_{\max} = 2.3 \times 10^3$  für  $\lambda_{\max} = 460 \text{ m}\mu$ ), daß dagegen das Porphyrindin ( $k_{\max} = 14.5 \times 10^3$  für  $\lambda_{\max} = 653 \text{ m}\mu$ ) an Farbstärke anderen, nicht radikal-artig gebauten, organischen Verbindungen von ähnlicher Farbe (Indigo) kaum nachsteht. Der Vergleich mit den Leuko-Verbindungen (Abbild. 3) ergibt nun, daß schon bei diesen ein ähnlicher Unterschied der „Farbstärken“ (im Ultraviolett) besteht, sofern nur die langwelligsten Absorptionsbanden betrachtet werden. Die bei 213—214  $\text{m}\mu$  liegenden Banden sind nahezu gleich hoch.

#### Absorptions-Stärke der Radikale:

Porphyrexid ( $\lambda = 460 \text{ m}\mu$ );  $k_{\max} = 2.3 \times 10^3$  }  
 Porphyrindin ( $\lambda = 653 \text{ m}\mu$ );  $k_{\max} = 14.6 \times 10^3$  }  $Q = 1:6.3$

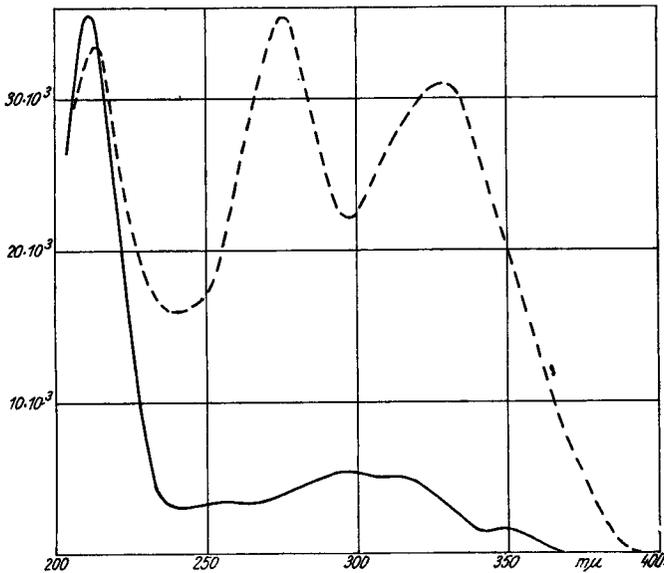
#### Absorptions-Stärke der Leuko-Verbindungen:

Leuko-porphyrexid ( $\lambda = 294 \text{ m}\mu$ );  $k_{\max} = 5.4 \times 10^3$  }  
 Leuko-porphyrindin ( $\lambda = 276 \text{ m}\mu$ );  $k_{\max} = 35.2 \times 10^3$  }  $Q = 1:6.5$   
 Leuko-porphyrexid ( $\lambda = 318 \text{ m}\mu$ );  $k_{\max} = 5.1 \times 10^3$  }  
 Leuko-porphyrindin ( $\lambda = 329 \text{ m}\mu$ );  $k_{\max} = 31.0 \times 10^3$  }  $Q = 1:6.1$



Abbild. 2: Absorptions-Spektren der Farbstoffe.

———— Porphyrexid                      - - - - - Porphyrindin



Abbild. 3: Absorptions-Spektren der Leuko-Verbindungen.

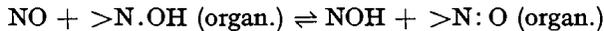
———— Leuko-porphyrexid (Porphyrexin)                      - - - - - Leuko-porphyrindin

längeren Wellen. Diese Verschiebung ist bei der Bildung des Doppel-Radikals (blau) sehr viel größer als bei der Bildung des Mono-Radikals (rot).

#### Über das „Redox-Potential“ des Stickoxyds.

Es ist naheliegend, die an organischen Stickoxyden gemachten Erfahrungen auf die anorganische Stammsubstanz NO zu übertragen, zumal

NO und NO<sub>2</sub> ebenfalls paramagnetische Radikale darstellen. Unter der Annahme, daß die bekannte Reduktion des Stickoxyds zu Stickoxydul, die von O. Meyerhof auch enzymatisch verwirklicht wurde<sup>8)</sup>, wie bei den organischen Stickoxyden primär nach dem Schema  $\text{NO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NOH}$  verläuft<sup>9)</sup>, konnte man erwarten, mit Hilfe der neuen Redox-Indicatoren Porphyrexid und Porphyrindin etwas über die Lage dieses hypothetischen Gleichgewichts zu erfahren. Wäre das „Redox-Potential“ des Stickoxyds demjenigen des gleichfalls paramagnetischen Sauerstoffs O<sub>2</sub> ähnlich (vergl. Abbild. 1), das NO also ein stärkeres Oxydationsmittel als die organischen Stickoxyde, so könnte es nach der Gleichung:



durch die Leuko-Verbindungen reduziert werden. Diese würden dabei in die durch ihre Farbe leicht erkennbaren Radikale übergehen. Hr. Prof. O. Meyerhof hatte die Freundlichkeit, reinstes NO unter vollkommenem Ausschluß von Luft auf Leuko-porphyrexid und auf Leuko-porphyrindin in wäßriger Lösung einwirken zu lassen. Auch nach mehreren Stunden trat keine Spur von Rotfärbung (Porphyrexid) oder Blaufärbung (Porphyrindin) auf. Das NO wäre somit ein schwächeres Oxydationsmittel als die genannten organischen Radikale, vorausgesetzt, daß nicht besondere Katalysatoren für die Einstellung des angenommenen Gleichgewichts erforderlich sind, womit sehr gerechnet werden muß. Im Falle des Sauerstoffs haben wir nämlich katalytische Einflüsse beobachtet. Sauerstoff, dessen „Normal-Potential“ deutlich über demjenigen von Porphyrexid und Porphyrindin liegt (Abbild. 1), ist ebenfalls ohne Einwirkung auf die Leuko-Verbindungen, vorausgesetzt, daß diese rein sind. Präparate von Leuko-porphyrindin, die nicht sehr sorgfältig gereinigt waren und unter Luft-Zutritt in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurden, haben dagegen öfters stark blaue Farbe angenommen.

#### Zur Formulierung der organischen Radikale mit „4-wertigem“ Stickstoff.

In den paramagnetischen Radikalen mit 2-wertigem Stickstoff N(II) und in denjenigen mit 3-wertig, positiv geladenem Stickstoff N(III)<sup>+</sup> besitzt das N-Atom 7 Elektronen während den diamagnetischen Aminen N(III) und Ammoniumsalzen N(IV)<sup>+</sup> ein normales Oktett zugehört. Die organischen Stickoxyde N(IV) sollten nach der üblichen Formulierung N-Atome mit 9 Elektronen besitzen. Radikale, die sicherlich 9 Elektronen an einem N-Atom tragen (Ammonium, Tetramethyl-ammonium), sind zwar bekannt, aber sehr instabil. Wir möchten darauf hinweisen, daß die sehr beständigen organischen Stickoxyde auch semi-polar formuliert werden können  $>\text{N}^+ - \text{O}^-$ . Auch im Porphyrexid und Porphyrindin würden somit innere Aminiumsalze vorliegen, deren 3-wertig, positiv geladene Stickstoffatome 7 (nicht 9) Elektronen tragen. Die vorgeschlagene Formulierung stellt die organischen Stickoxyde den paarigen (diamagnetischen) Amin-oxyden zur Seite die man ebenfalls semi-polar zu schreiben pfllegt.

<sup>8)</sup> O. Meyerhof u. W. Schulz, Biochem. Ztschr. **275**, 147 [1934/35].

<sup>9)</sup> Wobei über die chemische Natur von NOH keine nähere Aussage gemacht werden soll.

### Beschreibung der Versuche.

Die Synthese von Porphyrexid und Porphyrindin, die vom Aceton-oxim ausgeht, soll durch einige präparative Hinweise ergänzt werden, da die Angaben von O. Piloty nicht bei allen Zwischenprodukten zur Erzielung guter Ausbeuten genügen.

1)  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril: Die Anlagerung von Blausäure an Aceton-oxim, für welche die Verwendung von „konz. Blausäure“ empfohlen wird, ist von der Konzentration der Blausäure sehr abhängig. Arbeitet man mit reiner Blausäure, so erhält man ein braunes Öl, aus dem sich fast kein Nitril isolieren läßt. Verwendet man etwa 50-proz. Blausäure, so erfolgt die Addition sehr langsam und unvollständig. Am besten ist es mit 70—80-proz. Blausäure zu arbeiten, wobei man 30% Nitril erhält und bis 60% unverändertes Aceton-oxim zurückgewinnen kann.

Aceton-oxim angew.	HCN angew.	H <sub>2</sub> O angew.	Reaktions-Dauer u. Temperatur	Nitril gef.	Oxim zurückgewonn.
150 g	100 g	30 g	5 Tage + 5°,	50 g	—
176 g	150 g	40 g	5 „ + 4°, 1 Tag + 15°	56 g	60 g
180 g	150 g	30 g	2 „ + 4°, 2 „ + 15°	55 g	100 g

Das aus Äther umgelöste  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril schmilzt in Übereinstimmung mit der Angabe von O. Piloty (98.5°) bei 99°.

2)  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-äthyliminoäther-Dichlorhydrat. Die Umsetzung des Nitrils mit alkohol. Salzsäure nach O. Piloty liefert ohne weiteres eine Ausbeute von 90% d. Th. Den Schmp. fanden wir jedoch nicht bei 108° unt. Zers., sondern bei 200° (k. Th.) unt. Zers.

3)  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyramidin-Chlorhydrat: Zur Umsetzung des Imino-äthers ist ein Überschuß von Ammoniak erforderlich. Mit der berechneten Menge von 2 Mol. NH<sub>3</sub> erhält man fast gar kein Amidin. Leitet man in die alkohol. Lösung des Imino-äther-Dichlorhydrates nach O. Piloty Ammoniak ein, bis der Geruch bestehen bleibt (und Lackmus gebläut wird), so kann man einen völligen Mißerfolg erleben. Zuverlässig ist folgendes Verfahren: 10 g Imino-äther-Dichlorhydrat werden mit 50 ccm absol. Äthylalkohol übergossen und mit 28.5 ccm 4-n. äthylalkohol. Ammoniak (2.5 Mol.) versetzt. Man schüttelt 4 Stdn. bei 15—20°, saugt vom gebildeten Ammoniumchlorid (2.3 g; ber. 2.4 g) ab und verdampft das alkohol. Filtrat im Vakuum. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen allmählich zwischen 140° und 240° unter Gasentwicklung, zuletzt unter Aufschäumen (O. Piloty: Schmp. 154° unt. Zers.).

4)  $\alpha$ -Nitroso-isobutyramidin-Chlorhydrat: Bei der Oxydation der Hydroxylamino-Verbindung mit Chlor erreicht man die sofortige Abscheidung der Nitrosoverbindung in weißen Krystallen auf folgende Art: 7 g Hydroxylamino-amidin werden in 40 ccm Wasser + 1 ccm konz. Salzsäure gelöst. Man leitet nicht zu schnell

(2 Blasen je Sek.) Chlorgas ein, bis der am Boden absitzende, weiße Nitrosokörper sich nicht mehr vermehrt und die beginnende Überchlorierung am Auftreten eines violetten Öles erkenntlich wird. Die Ausbeute von 6.6—6.8 g entspricht über 90% d. Th.

5) *Porphyrexin* (I): Die Kondensation des Nitroso-amidin-Chlorhydrates mit Kaliumcyanid ist an sehr enge Temperatur-Grenzen gebunden. Man gibt zu einer Lösung von 1.10 g Kaliumcyanid in 3.5 ccm Wasser bei 55—60° im Verlauf von 2 Min. 2.00 g Nitroso-amidin-Chlorhydrat in kleinen Anteilen und hält unter Rühren noch 1 Min. bei dieser Temperatur. Dann wird sofort in Eiswasser gekühlt. Man kann den Krystallbrei auf Ton von der Mutterlauge befreien oder auch das Ganze über Phosphorperoxyd im Vakuum zur Trockne bringen. Durch Auskochen mit absol. Alkohol entfernt man das Kaliumchlorid und gewinnt durch Einengen des Alkohols das *Porphyrexin* (1.6—2.0 g) in feinen, weißen Nadeln vom richtigen Schmp. 250° (k. Th.) unt. Zers.

6) *Leuko-porphyrindin* (IV): Bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydrazin auf 1 Mol. *Porphyrexin* nach O. Piloty erhielten wir überhaupt kein *Leuko-porphyrindin*. Bei Anwendung der theoretischen Menge von nur  $\frac{1}{2}$  Mol. Hydrazin gelingt der Versuch regelmäßig. Man erhält dann nach der von O. Piloty angegebenen Arbeitsweise aus 1.5 g *Porphyrexin* 0.5 g *Leuko-porphyrindin* vom Schmp. 277° unt. Zers. (k. Th., O. Piloty: 280°).

Die Dehydrierung der *Leuko-verbindingen* zu den Radikalen erfolgte nach O. Piloty, aber mit 1 Mol. Natriumhydroxyd und 1 Mol. Kaliumferricyanid je NOH-Gruppe.

Aus je 1.42 g *Porphyrexin* wurden 0.60—0.70 g *Porphyrexid* erhalten. Die ziegelrote Substanz stellt unter dem Mikroskop büschelig vereinigte, derbe Prismen dar, die mitunter briefumschlag-artig gezeichnet sind. Der Schmp. lag bei 162° (k. Th., unt. Zers.; O. Piloty: 157° unt. Zers.), wenn von 15—20° an erhitzt wurde. Nach E. Berl begann eine allmähliche Zersetzung erst von 165° an.

Aus je 1.40 g *Leuko-porphyrindin* wurden 1.2 g *Porphyridin* (frei von Krystallwasser) erhalten. Das Diradikal (unter dem Mikroskop blauschwarze, derbe Prismen) besitzt einen charakteristischen Verpuffungspunkt bei 183° (k. Th.). Das von O. Piloty erhaltene Dihydrat verlor bei 110° 1 Mol. Wasser und schmolz bei 190°. Durch Lösen in reinem Pyridin und Eindunsten läßt sich das *Porphyridin* umkrystallisieren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Gewährung eines Stipendiums unseren besten Dank aus.

---