

**353. Felix Haurowitz: Eigenschaften der Porphyrin-Metall-Komplexe und ihre Abhängigkeit von der Wertigkeit und Suszeptibilität ihrer Metallatome<sup>1)</sup> (Unter Mitarbeit<sup>2)</sup> von Erich Clar, Zdenko Hermann, Herbert Kittel und Franz Karl Münzberg).**

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Deutsch. Universität in Prag.]

(Eingegangen am 5. August 1935.)

Porphyrin-Metall-Komplexe sind zuerst von Nencki und Zaleski<sup>3)</sup>, später in großer Zahl von H. Fischer und seinen Mitarbeitern<sup>4)</sup> dargestellt worden. Zu ihnen gehören die katalytisch wirksamen und biologisch wichtigen Porphyrin-Fe-Verbindungen (Häme, Hämine). In allen diesen Verbindungen ersetzt das Metallatom nach der herrschenden Auffassung 2 Imino-H-Atome des Porphin-Kernes. Nun ist der Porphin-Ring wegen seiner zahlreichen Doppelbindungen und Fünfringe als nahezu starr anzusehen (s. u.). Deshalb ist anzunehmen, daß die verschiedenen Metalle stets die gleiche Stellung im Komplex einnehmen. Durch diesen gleichförmigen Bau unterscheiden sich die Porphyrin-Metall-Komplexe sehr wesentlich von anderen Komplexen, in denen die Stellung der koordinativ gebundenen Atomgruppen von Metall zu Metall sehr verschieden ist. Sie schienen uns daher ein besonders geeignetes Objekt zur Untersuchung des spezifischen Einflusses der verschiedenen Metalle auf die Eigenschaften des Komplexes.

Bei einer derartigen vergleichenden Untersuchung haben wir festgestellt, daß in den Porphyrin-Metall-Komplexen das Metall ionogen gebunden ist, und daß die Eigenschaften der einzelnen Komplexe wesentlich von 2 Eigenschaften des Metall-Ions abhängen: 1) seiner Wertigkeit und 2) seiner magnetischen Suszeptibilität. Andere Eigenschaften des Metall-Ions, wie Atomgewicht, Durchmesser und Stellung in der Spannungsreihe, haben keinen ersichtlichen Einfluß auf die Eigenschaften der Komplexe. Wir berichten im folgenden über unsere Versuche und erörtern dann auf Grund derselben die Konstitution der Porphyrin-Metall-Komplexe.

I) Räumliche Lage des Metallatoms im Komplex.

Die Molekularvolumina der Porphyrin-Metall-Komplexe sind nach unseren Versuchen von der Art des Metalls nur wenig abhängig; sie sind nur 4—7% größer als das Molekularvolumen des Porphyrins (s. Tabelle 1). In Übereinstimmung damit ergaben Debye-Scherrer-Aufnahmen für das Porphyrin und seine Metall-Komplexe sehr ähnliche Interferenz-Bilder (Abbild. 1). Das Gitter des Porphyrins erfährt also durch Einlagerung des Metalls keine wesentliche Änderung. Wir nehmen daher an, daß das Metallatom in die „leere“ Mitte des Porphin-Ringes eintritt und stets die gleiche zentrale Lage im Molekül einnimmt (Formel I, S. 1802). Für diese Annahme spricht auch der geringe Einfluß des

<sup>1)</sup> 4. Mitteil. über Porphyrine und ihre Metallsalze. — 1.—3. Mitteil. s. B. 62, 163 [1929], 66, 331, 1046 [1933].

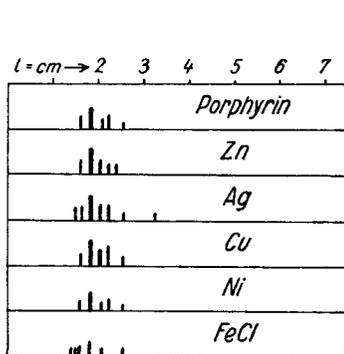
<sup>2)</sup> Die von meinen Mitarbeitern durchgeführten Versuche sind im Versuchs-Teil als solche gekennzeichnet.

<sup>3)</sup> Nencki u. Zaleski, B. 34, 997 [1901]; Ztschr. physiol. Chem. 37, 54 [1902].

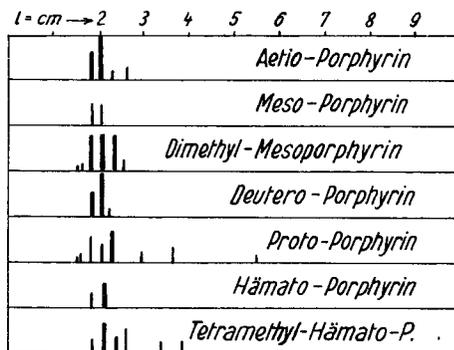
<sup>4)</sup> H. Fischer u. Mitarbeiter, zahlreiche Arbeiten in den Ann. d. Chem. und Ztschr. physiol. Chem. der Jahrgänge 1925—1935.

Metallatoms auf die Löslichkeit des Komplexes. Offenbar ist das Metall-Atom durch seine zentrale Lage im Porphin-Kern dem Einfluß der Lösungsmittel-Moleküle entzogen.

Raumgitter und Löslichkeit der Porphyrine und ihrer Metall-Komplexe hängen in erster Linie von den peripheren Atomgruppen des Moleküls ab, von den  $\beta$ -ständigen Seitenketten, durch die sich die verschiedenen Porphyrine von einander unterscheiden (s. Abbild. 2).



Abbild. 1: Röntgenogramme des Dimethyl-mesoporphyrins und seiner Komplexsalze.



Abbild. 2: Röntgenogramme verschiedener Porphyrine.

## II) Bindung des Metallatoms im Komplex.

Das Metallatom ist in seinen Porphyrin-Verbindungen komplex gebunden. Dies geht aus der Resistenz der Komplexe gegen Säuren hervor, ferner aus ihrem besonderen Absorptionsspektrum und aus Überführungsversuchen. Stets wandert der gefärbte Metallkomplex undissoziiert, ohne daß freies Porphyrin oder freie Metall-Ionen auftreten.

Um Störungen durch neutralsalz-artige Bindung der Metall-Ionen an saure Atomgruppen der Porphyrine zu vermeiden, wurden in der vorliegenden Abhandlung lediglich Porphyrine ohne freie COOH-Gruppen untersucht.

Die Porphyrin-Metall-Komplexe sind normale Komplexe mit ionogen gebundenem Metall, keineswegs Durchdringungs-Komplexe im Sinne von Biltz<sup>6)</sup>. Die Bindung des Metallatoms erfolgt also durch Abgabe von 2 Elektronen an die organischen Liganden; denn die Ionen der Metalle Fe, Ni, Co, Mn und Ag sind in ihren Porphyrin-Verbindungen paramagnetisch (Tabelle 1).

Würden Elektronen der organischen Liganden in die inkompletten Elektronenschalen dieser Metalle eindringen, und derart echte Durchdringungs-Komplexe entstehen, so müßten die Metallatome diamagnetische Suszeptibilität aufweisen wie in den Ferrocyaniden oder Permanganaten.

## III) Wertigkeit der Metall-Ionen.

Phorphyrine vermögen 1-, 2- und 3-wertige Metall-Ionen komplex zu binden. Den 3 Wertigkeits-Stufen entsprechen 3 Gruppen von Komplexen, die voneinander durch Farbe, Absorptionsspektrum und chemisches Verhalten deutlich unterscheidbar sind (Tabelle 1).

<sup>6)</sup> zitiert nach Klemm, Ztschr. anorgan. Chem. 201, 1 [1931].

Tabelle 1: Eigenschaften des Dimethyl-mesoporphyrins und seiner komplexen Metallsalze.

Gruppe und Verbindung	Ionenradius Å	Mol.-Vol. (± 5)	Farbe (Fluorescenz)	Absorptionsmaxima m $\mu$	Fluor.-Maxima m $\mu$	Magnetonen gef. ber.	
Porphyrin . . . . .		472	rot (rot)	616, 564, 531, 495	617	0	
I) Na <sub>2</sub> <sup>+</sup> (?) .	1.0		} rosa (orange)	592, 555	647, 597		
K <sub>2</sub> <sup>+</sup> (?) . . .	1.3			595, 564	656, 599		
II a) Mg <sup>++</sup> . . .	0.78	505	} rosa (orange)	581, 545	586	0	
Zn <sup>++</sup> . . . . .	0.85	491		572, 537	576	0	
Cd <sup>++</sup> . . . . .	1.02			578, 543	581	0	
Sn <sup>++</sup> (?) . . .	1.0 (?)			575, 540	579	0	
Ag <sup>++</sup> . . . . .	0.9 (?)	504	} rosarot ( $\theta$ )	559, 526	} 0	0.8	
Cu <sup>++</sup> . . . . .	0.94	493		562, 526		1	
Ni <sup>++</sup> . . . . .	0.94	486		553, 517		1.8*)	2
Co <sup>++</sup> (?) . . .	0.82	496		558, 527		1.8	3
Fe <sup>++</sup> . . . . .	0.83			548, 519		4	
II b) Tl <sup>++</sup> (?) .	1.3		a) grün	616, 480			
			b) rosa ( $\theta$ )	584, 546	0		
Pb <sup>++</sup> (?) . . .	1.3		a) grün	588, 460			
			b) braun (?)	576, 540, 460	?		
III) Fe <sup>+++</sup> OH	0.67 + OH	507	} braunrot ( $\theta$ )	etwa 597, 490	} 0	5.1*)	
Fe <sup>+++</sup> Cl . . .	0.67 + Cl	512		etwa 597, 490		5.1*)	5
Mn <sup>+++</sup> Cl . . .	0.70 + Cl	510		etwa 578, 544, 495		2.6	4

Bemerkungen zur Tabelle: Die Ionen-Radien wurden nach den Angaben von Goldschmidt<sup>6)</sup> und Cambi<sup>7)</sup> eingesetzt, der Radius des Sn(II) aus Sn und Sn(IV) interpoliert, der Radius des Ag(II) aus Ag und Ag(I) extrapoliert. Diese beiden Werte gelten also nur annähernd. — Bei Berechnung der Bohrschen Magnetonen wurde angenommen, daß jedem zur Komplettierung der 3d- bzw. 4d-Schale fehlenden bzw. jedem überschüssigen Elektron je 1 Magneton entspricht. — Zur Darstellung der Alkalisalze diene an Stelle des Dimethyl-mesoporphyrins Ätio-porphyrin, zur Darstellung der Tl- und Pb-Salzlösungen Tetramethyl-hämatoporphyrin. Die mit \*) bezeichneten Messungen wurden an Proto-häminen und an Ni-Tetramethyl-hämatoporphyrin vorgenommen.

a) Alkali-Porphyrin-Komplexe. Sie sind außerordentlich labil und werden bereits durch Wasser oder Alkohol in Porphyrin zurückverwandelt (Hill<sup>8)</sup>, H. Fischer und Neumann<sup>9)</sup>). Ihr Absorptionsspektrum ähnelt nach Hill<sup>8)</sup> jenem der mineral-sauren Porphyrin-Lösungen; wir haben dies durch Spektrophotometrie im Sichtbaren bestätigt (Abbild. 3) und fanden auch die für mineral-saure Lösungen typische orangegelbe Fluorescenz. — Nach H. Fischer<sup>9)</sup> enthält die K-Verbindung 2 K-Atome, davon nur 1 durch Hauptvalenz gebunden. Wir haben die Alkali-Komplexe wegen ihrer Labilität nicht weiter untersucht.

<sup>6)</sup> zitiert nach Eucken, Lehrbuch d. chem. Physik [1930], S. 967.

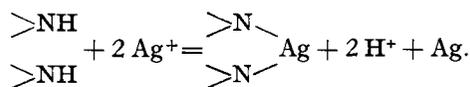
<sup>7)</sup> Rend. R. Ist. Lombardo Sc. **66**, 791 [1933]; C. **1934**, II 2945.

<sup>8)</sup> Biochem. Journ. **19**, 341 [1925].

<sup>9)</sup> H. Fischer u. Neumann, A. **494**, 225 [1932].

b) Komplexe Porphyrin-Verbindungen 2-wertiger Metall-Ionen: Diese Komplexe sind rosarot gefärbt und haben stets ein typisches Absorptionsspektrum mit 2 intensiven Banden im Grün. Sie sind gegen Wasser und schwache Säuren, zum Teil auch gegen starke Säuren, beständig. Da eine große Anzahl sehr verschiedener Metalle derartige Komplexe bildet, waren sie für unsere vergleichende Untersuchung besonders geeignet.

Nach Tabelle I und Abbild. 4—6 verhalten sich die Ag-, Co- und Sn-Komplexe wie die Komplexe 2-wertiger Ionen. Die 2-Wertigkeit des Ag-Ions, die bereits H. Fischer<sup>9)</sup> auf Grund des spektroskopischen Befundes angenommen hat, konnten wir experimentell sicherstellen. Die Bildung des Ag-Komplexes verläuft nach der sehr ungewöhnlichen Gleichung:



Es wird also durch gekoppelte Oxydo-reduktion aus 2 Ag(I)-Ionen je 1 Ag(II)-Ion und 1 Atom metallischen Silbers gebildet. Das letztere wird in stöchiometrischen Mengen abgeschieden. Die magnetische Untersuchung des Komplexes ergibt die für Ag(II) berechnete Suszeptibilität von etwa 1 Magneton. — Ag(I)-Ionen sind diamagnetisch.

Die Wertigkeit des Co-Ions ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen. Seine Atom-Suszeptibilität beträgt im Komplex 1.8 Magnetonen, während für 2- bzw. 3-wertige Co-Ionen 3 bzw. 4 Magnetonen zu erwarten sind. Vielleicht liegt hier partielle Durchdringung vor, zu der Co-Ionen ganz besonders neigen. Die Co-Verbindung läßt sich leicht zu einer Verbindung mit 1 breiten Absorptionsband im Grün reduzieren und durch Schütteln an der Luft wieder oxydieren.

Auch die Wertigkeit des Sn-Ions steht nicht ganz fest, denn H. Fischer und Neumann<sup>9)</sup> haben in den komplexen Verbindungen neben dem Sn-Atom negative Reste (Cl u. a.) festgestellt.

Zu den eben besprochenen Komplexen mit 2-wertigen Metall-Ionen gehören vielleicht auch die Tl- und Pb-Verbindungen. Bei Einführung dieser beiden Ionen entstehen primär labile grüne Verbindungen, die durch Wasser oder schwache Säuren schnell wieder in Porphyrine zurückverwandelt werden. Bei längerem Stehen gehen jedoch die grünen Farbstoffe in rosa bzw. braune Substanzen über, deren Absorptionsspektren (Abbild. 7) jenen der Porphyrin-Komplexe 2-wertiger Metall-Ionen gleichen.

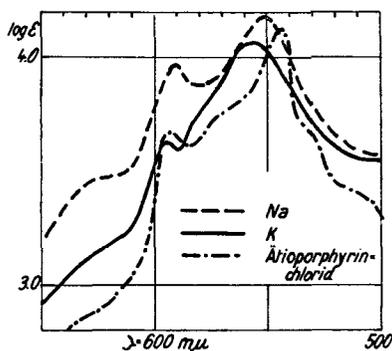
c) Verbindungen mit 3-wertigen Metall-Ionen: Die komplexen Ferri- und Mn-Verbindungen der Porphyrine (Hämine) sind in Lösung rotbraun gefärbt und haben Absorptionsspektren, die von jenen der Komplexe 2-wertiger Ionen sehr verschieden sind (Abbild. 8). An der dritten Valenz des Metall-Ions haftet ein negativer Rest (Cl, OH u. a.). Das Molekularvolumen und Röntgenogramm der Ferriverbindungen ist jenem der Komplexe 2-wertiger Ionen sehr ähnlich (Tabelle 1 und Abbild. 1); das Metall-Ion dürfte also in gleicher Weise gebunden sein. Das Hämin-Eisen ist nach

magnetischen Messungen von Haurowitz und Kittel<sup>10)</sup> sicher 3-wertig; es hat die für Ferri-Ionen erwartete Suszeptibilität von 5 Magnetonen (Tabelle 1). — Für 2-, 3- oder 4-wertiges Mn sind 5, 4 bzw. 3 Magnetonen zu erwarten. Die Messung ergab 2.6 Magnetonen. Die Mn-Verbindung enthält also entweder Mn(III)-Ionen, die partiell von Elektronen der Liganden durchdrungen sind, oder Mn(IV)-Ionen. Die Ähnlichkeit der Mn-Komplexe mit den eisen-haltigen Häminen spricht für das Vorliegen 3-wertigen Mangans.

#### IV) Absorptionsspektren der Porphyrin-Metall-Komplexe.

Die Absorption der Porphyrin-Metall-Komplexe (Abbild. 3—9) unterscheidet sich nur im Sichtbaren wesentlich von jener der freien Porphyrine. Im Ultraviolett bestehen — abgesehen von einer stärkeren Gliederung der Bande — keine wesentlichen Unterschiede.

Die Extinktion im Sichtbaren und im Ultraviolett ist etwa ebenso groß wie jene der freien Porphyrine ( $\epsilon =$  etwa 10000 bzw. 100000) und etwa 1000-mal größer als jene der anorganischen Metall-Ionen (für Cu-Ionen ist  $\epsilon = 10-25$ ). Als Chromophore der Porphyrin-Metall-Komplexe kommen also nur Atomgruppen der Porphyrine in Betracht, nicht die Metall-Ionen. Dadurch wird es verständlich, daß Komplexe so verschiedener Metalle wie Mg, Zn, Ag, Cu, Ni ähnliche Absorptionsspektren haben.

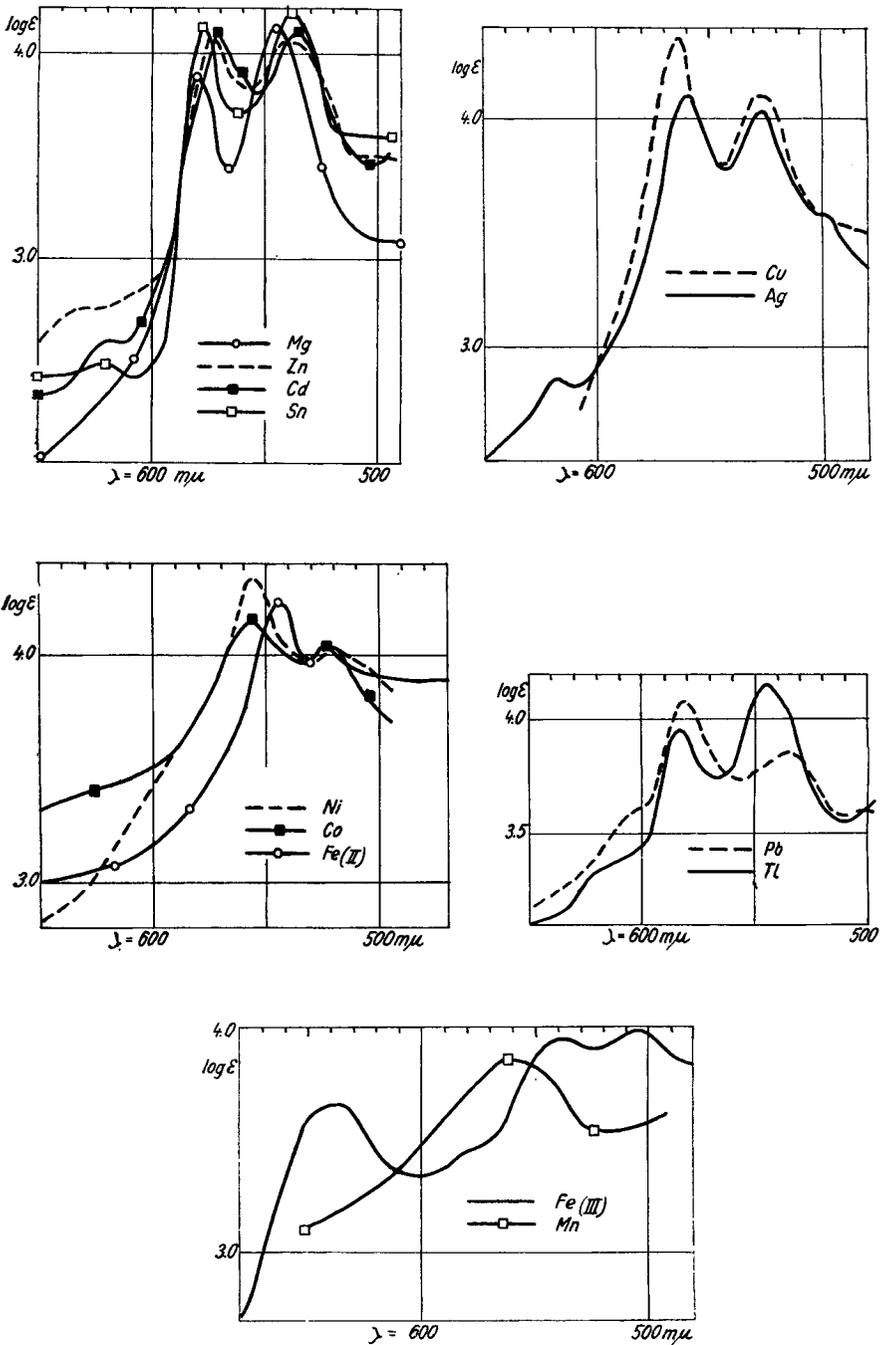


Abbild. 3: Absorptionsspektren der Alkali-Komplexe des Ätioporphyrins.

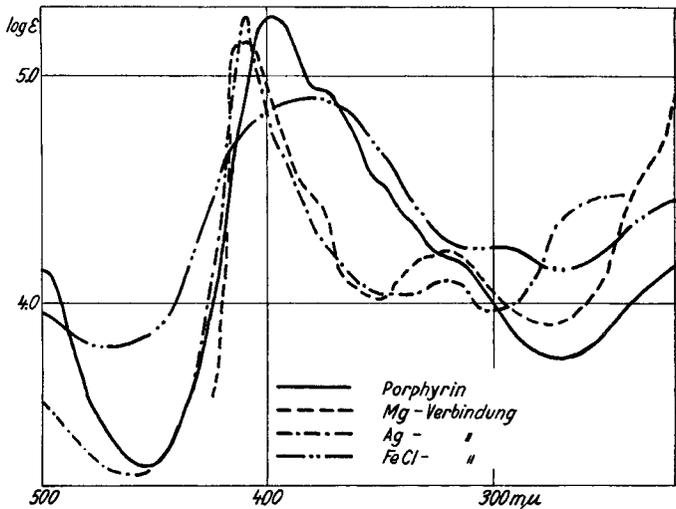
Clar und Haurowitz<sup>11)</sup> haben die N-Atome der Porphyrine als Chromophore der sichtbaren Absorptionsbanden angesehen und die intensive Bande im nahen Ultraviolett auf die geschlossene Konjugation der Doppelbindungen (Formel I) zurückgeführt. Denn bei Salzbildung der N-Atome mit HCl ändert sich nur das sichtbare Absorptionsspektrum. Es ist eine Stütze dieser Anschauung, daß bei komplexer Bindung von Metallatomen an die Porphin-N-Atome auch nur das sichtbare Absorptionsspektrum wesentlich verändert wird.

<sup>10)</sup> Haurowitz u. Kittel, B. **66**, 1046 [1933].

<sup>11)</sup> Clar u. Haurowitz, B. **66**, 331 [1933].



Abbild. 4—8: Absorptionsspektren komplexer Metallsalze des Tetramethylhämatorporphyrins.



Abbild. 9: Absorptionsspektren des Tetramethyl-hämatoporphyrins und seiner komplexen Metallsalze im Ultraviolett.

#### V) Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von der magnetischen Suszeptibilität der komplex gebundenen Metalle.

Die beiden sichtbaren Absorptionsbanden der komplexen Porphyrin-Verbindungen 2-wertiger Metalle zeigen eine auffallende Beziehung zum magnetischen Moment des Metall-Ions. Mit steigender paramagnetischer Suszeptibilität erleiden ihre Maxima eine Verschiebung gegen das Ultraviolett. Gleichzeitig tritt eine Erhöhung des langwelligen Maximums ein, so daß sich die Kurve in typischer Weise ändert (Tabelle 1 und Abbild. 4—6).

Man hat wohl anzunehmen, daß die die Absorption verursachenden Elektronensprünge im stärkeren Feld des paramagnetischen Metall-Ions erschwert sind. Zu ihrer Auslösung ist energie-reiches Licht kürzerer Wellenlänge notwendig.

#### VI) Abhängigkeit der Fluoreszenz vom magnetischen Moment des Metall-Ions.

Die Porphyrin-Komplexe der diamagnetischen Metall-Ionen fluorescieren orangegelb, die Komplexe der paramagnetischen Ionen fluorescieren nicht (Tabelle 1). Frühere Beobachtungen von Dhéré<sup>12)</sup> über die Fluoreszenz einzelner Porphyrin-Metall-Komplexe sind dadurch bestätigt, erweitert und auf eine gemeinsame Ursache zurückgeführt.

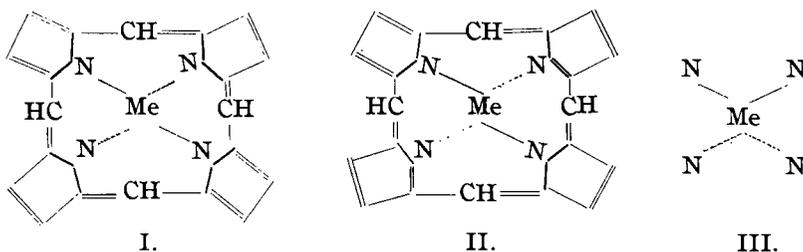
Fluoreszenz und Absorption im Sichtbaren gehen bei den Porphyrin-Metall-Komplexen auf Sprünge der gleichen Elektronen zurück, denn das Fluoreszenz-Spektrum entspricht vollkommen dem Absorptions-Spektrum (Dhéré<sup>12)</sup>). Durch das paramagnetische Metall-Ion werden diese Sprünge nicht nur erschwert (Verschiebung der Maxima nach Ultraviolett), sondern es wird auch die Fluoreszenz ausgelöscht; das dislozierte Elektron fällt also

<sup>12)</sup> Dhéré u. Mitarbeiter, Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 1356 [1924], **188**, 321 [1926].

nicht mehr auf ein Zwischen-niveau zurück, sondern direkt auf seinen ursprünglichen Zustand, sendet daher kein Fluoreszenz-Licht aus. Beide Wirkungen des paramagnetischen Metall-Ions sind wohl als Wirkungen seines stärkeren, gerichteten Feldes auf das lockere Elektron der chromophoren Gruppe anzusehen. Weiß<sup>13)</sup> hat kürzlich die Auslöschung der Fluoreszenz durch paramagnetische Ionen auf Stöße zweiter Art zurückgeführt. Die von uns eben entwickelte Annahme einer Feldwirkung setzt keine derartigen Stöße voraus und scheint einfacher zu sein.

### Zur Konstitution der Porphyrin-Metall-Komplexe.

Der geringe Einfluß des komplex gebundenen Metalls auf Molekularvolumen, Gitter und Löslichkeit des Komplexes stützt die herrschende Auffassung, nach der das Metall-Ion unter Ersatz von 2 Imino-H-Atomen in die „leere“ Mitte des Porphin-Kernes eintritt (Formel I oder II). Dies ist räumlich durchaus möglich, denn der Durchmesser der komplex gebundenen Metall-Ionen ergibt sich aus Tabelle 1 zu etwa 1.5—2.6 Å, während der Abstand der beiden bindenden N-Atome am Modell mehr als 3 Å beträgt.



Das Metall-Atom schließt nach I oder II gleichzeitig 4 Nebenvalenz-Ringe 1. Art im Sinne Pfeiffers<sup>14)</sup>; darauf dürfte die besondere Festigkeit seiner Bindung zurückzuführen sein.

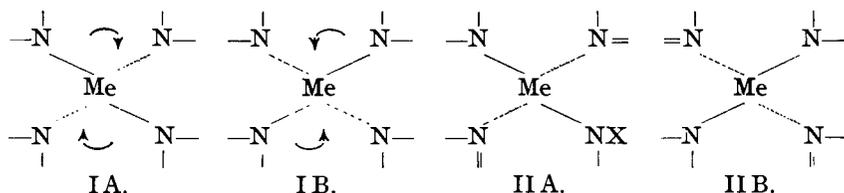
In Formel I und II ist Bindung des Metall-Ions an die N-Atome zweier einander gegenüber liegender Pyrrol-Ringe angenommen. Bei Bindung des Metall-Ions an 2 benachbarte Ringe nach III wäre exzentrische Lage des Metall-Ions zu erwarten und Abhängigkeit seiner polarisierenden Wirkung vom Ionen-Radius. Tabelle 1 läßt jedoch keinen Zusammenhang zwischen Ionen-Radius und Absorptionsbanden erkennen. Deshalb ist Formel III unwahrscheinlich.

Formel I entspricht der diradikalischen Porphin-Formel von Clar und Haurowitz<sup>11)</sup>, Formel II der klassischen Formel von H. Fischer und Küster. Für I spricht vor allem der aromatische Charakter der Porphyrin-Metall-Komplexe; sie sind gegen Hydrierung und gegen Anlagerung von Halogen an ihre Doppelbindungen im allgemeinen ebenso resistent wie Porphyrine; dies ist mit der geschlossenen Konjugation nach I besser vereinbar als mit Formel II, die gekreuzt konjugierte Doppelbindungen enthält.

<sup>13)</sup> Weiss, Naturwiss. 23, 64 [1935].

<sup>14)</sup> Pfeiffer, zitiert C. 1933, II 712.

Für Formel I spricht ferner das Fehlen von Isomeren bei Porphyrinen mit verschiedenen substituierten Pyrrol-Ringen. Wenn nämlich die 4 Pyrrol-Ringe verschiedene Substituenten tragen, so verliert das Molekül seine Symmetrie, und es werden 2 Isomere A und B möglich:



Solche Isomere sind bisher nicht beobachtet worden. Bei Formel I ist ihr Auftreten unwahrscheinlich, denn zur gegenseitigen Umwandlung von I A in I B genügt das Umspringen von 2 Elektronen im Sinne der Pfeile. Offenbar herrscht hier ein Gleichgewichts-Zustand zwischen A und B oder Resonanz im Sinne von Sidgwick<sup>15)</sup>. — Ein analoger Zustand ist bei II nicht möglich; denn der Übergang von II A in II B erfordert eine Umlagerung zahlreicher Doppelbindungen im Porphinkern. — Aus diesen Gründen ist Formel I für die Porphyrin-Metall-Komplexe vorzuziehen.

### Beschreibung der Versuche.

1) Bildung der Komplexsalze: Als Ausgangsmaterial dienten: 1) Dimethyl-mesoporphyrin, dargestellt nach Zaleski<sup>3)</sup>, 2) Tetramethyl-hämatoporphyrin, nach Küster<sup>16)</sup> dargestellt und 3) Ätioporphyrin, nach Schumm<sup>17)</sup> dargestellt. — Die Metalle Mg, Ag, Zn, Ni, Co, Sn, Cu, Fe(III) und Mn wurden nach Zaleski<sup>3)</sup> bzw. nach Fischer und Neumann<sup>9)</sup> eingeführt, Alkalimetalle nach Hill<sup>8)</sup>, Cd durch Erhitzen einer Lösung des Porphyrins in Eisessig-Pyridin und Eintropfen einer Lösung von CdCl<sub>2</sub> in konz. Ammoniak, Tl und Pb durch Erhitzen einer methanol. Porphyrin-Lösung mit einer Lösung von Tl- oder Pb-Acetat in 2-n. NaOH. Dabei trat durch die Laugen-Wirkung vermutlich partielle Verseifung des veresterten Porphyrins ein; auf die Absorptionsspektren hat diese Verseifung erfahrungsgemäß keinen Einfluß. Die Porphyrin-Komplexe des Na, K, Tl und Pb wurden nur in Lösung untersucht, nicht isoliert. Die anderen Komplexe wurden nach Fischer und Neumann<sup>9)</sup> dargestellt oder durch Eingießen des Ansatzes in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Die Mg-, Zn-, Sn-, Cu-, Ag- und Ferri-Verbindungen des Dimethyl-mesoporphyrins krystallisierten in den schon früher beschriebenen Formen<sup>1), 3), 4), 9)</sup>, die Cd-Verbindung in Drusen von radiär angeordneten Nadeln, die Ni-Verbindung in großen Nadeln und Wetzstein-Formen; die Co-Verbindung krystallisierte weder aus Methanol, noch aus Chloroform (s. unten Abschnitt 6). — Zur Aufnahme der Absorptionskurven (s. unten Abschnitt 8) verwendeten wir die leichter löslichen Komplexsalze des Tetramethyl-hämatoporphyrins. Sie wurden durch Behandlung einer m/500-Lösung von Tetramethyl-hämatoporphyrin in Eisessig, Pyridin oder Methanol mit

<sup>15)</sup> Sidgwick, Ann. Rep. Chem. **31**, 37 [1934].

<sup>16)</sup> Küster, Ztschr. physiol. Chem. **86**, 51 [1913].

<sup>17)</sup> Schumm, Ztschr. physiol. Chem. **181**, 141 [1929].

einem Überschuß des betreffenden Metallsalzes in der oben beschriebenen Weise gewonnen und aus dem mit Wasser versetzten oder evakuierten Ansatz durch Chloroform quantitativ ausgeschüttelt; die Chloroform-Lösungen wurden filtriert und durch Verdünnen  $m/_{2000}$ - und  $m/_{20000}$ -Lösungen erhalten, diese dann spektrophotometriert. Zur Reindarstellung der Komplexe wurde das Chloroform abgedunstet und die Substanz aus Methanol umkristallisiert.

7.818 mg Co-Meso-ester = 1.50 mg  $\text{CoSO}_4$  = 7.3% Co (ber. 9.06%). — 8.838 mg Mn-Meso-ester = 2.006 mg  $\text{MnSO}_4$  = 8.25% Mn (ber. 8.06%). — 5.0 mg Ag-Meso-ester = 0.70 ccm  $n_{100}$ -KCNS = 15.2% Ag (ber. 15.2%). — 8.12 mg Ni-Tetramethyl-hämatoporphyrin = 0.896 mg NiO = 8.7% Ni (ber. 8.2%). — 4.154 mg Mg-Tetramethyl-hämatoporphyrin (kleine Nadelchen aus Methanol = 0.244 mg MgO = 3.4% Mg (ber. 3.6%). — 8.080 mg Ag-Tetramethyl-hämatoporphyrin (kleine Drusen radiärer Nadeln aus Methanol) = 1.24 mg Ag = 15.3% Ag (ber. 14.2%). — Die Zn-, Cu- und FeCl-Verbindungen des Tetramethyl-hämatoporphyrins sind bereits von H. Fischer und seinen Mitarbeitern beschrieben (Ztschr. physiol. Chem. **146**, 170 [1924]; **181**, 126 [1929]; **185**, 33 [1929]).

2) Molekularvolumen (Tabelle 1): Die Präparate wurden bei 110° getrocknet und ihr spez. Gewicht nach der Schwebemethode bestimmt; als Suspensions-Flüssigkeit dienten 1) eine wäßrige Lösung von Zinknitrat und 2) ein Gemisch von Petroläther und Chlorkohlenstoff; beide Versuchsreihen gaben auf 1% des spez. Gewichtes übereinstimmende Werte. Die Dichte der Flüssigkeiten wurde pyknometrisch ermittelt.

3) Röntgenogramme (aufgenommen von Doz. Dr. Z. Hermann im Institut für anorgan. u. analyt. Chem. d. Deutsch. Techn. Hochschule in Prag): Die Interferenz-Bilder Abbild. 1 und 2 wurden nach Debye-Scherrer aufgenommen, und zwar mit Eisen-Strahlung bei 30 KV, etwa 6 MA und etwa 6 Stdn. Aufnahmezeit, Kamera-Durchmesser 77.6 mm. Die Aufnahmen der Abbild. 2 wurden im Laufe weniger Tage aufgenommen, jene der Abbild. 1 neun Monate später, ebenfalls im Laufe weniger Tage.

4) Untersuchung der Löslichkeit: Durch Erwärmen der Präparate mit dem Lösungsmittel wurden gesättigte Lösungen hergestellt und ihr Gehalt an Farbstoff colorimetrisch ermittelt. Als Vergleichs-Lösungen dienten 1-proz. und 0.1-proz. Lösungen der gleichen Substanzen in Pyridin. Die ermittelten Werte (Tabelle 2) sind nur als Näherungswerte anzusehen, da die Farbstärke der Präparate in Pyridin von jener in anderen Solvenzien ein wenig verschieden ist.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Porphyrinen und ihren Komplexsalzen (g pro 100 ccm).

Präparat	Benzol	Petroläther	Essigester
Dimethyl-mesoporphyrin .....	0.6	0	0.02
Dimethyl-mesoporphyrin-Ag.....	0.2	0	Spur
Dimethyl-mesoporphyrin-Zn .....	0.1	0	Spur
Tetramethyl-hämatoporphyrin .....	3	0.03	0.2
Tetramethyl-hämatoporphyrin-Ag.....	2	Spur	0.04
Tetramethyl-hämatoporphyrin-Zn .....	1.5	0.03	0.08

5) Überführungsversuche: In die Hochspannungs-Apparatur von Stary<sup>18)</sup> wurde eine etwa 0.1-proz. Lösung der Substanz in Methanol gebracht; der Mittelflüssigkeit wurde zur Ausbildung scharfer Grenzschichten 1% Glucose, in Kontrollversuchen 1% Harnstoff, zugesetzt. Nach 1-stdg. Stromdurchgang bei 1100 Volt und etwa 0.1 MA wurde der Strom gewendet und wieder 1 Stde. lang beobachtet. Es wanderten im Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Versuchen: Ätioporphyrin 10 mm anodisch, sein Cu-Salz 3—4 mm anodisch, Tetramethyl-hämatoporphyrin 16 mm anodisch und sein Zn-Salz 20 mm anodisch. — Hrn. Prof. R. Fürth und Hrn. Doz. O. Blüh bin ich für wertvollen Rat und Hilfe bei diesen Versuchen zu Dank verpflichtet.

6) Magnetische Suszeptibilität (Versuche von H. Kittel am Institut für anorgan. u. analyt. Chem. d. Deutsch. Techn. Hochschule in Prag): Die Messungen wurden in der früher beschriebenen Weise<sup>10)</sup> vorgenommen. Die Feldstärke wurde mit einer Bi-Spirale gemessen und entsprach in diesen und auch in den früheren Versuchen<sup>10)</sup> bei 0.5 Amp. = 480 Gauß, 1 Amp. 950 Gauß, 1.5 Amp. 1430 Gauß, 4 Amp. 3800 Gauß und 5 Amp. 4750 Gauß.

Tabelle 3.  
Magnetische Suszeptibilitäten ( $\chi \cdot 10^{-6}$ ) bei 15—20°.

Präparat	Schüttgewicht	Suszeptibilität $\cdot 10^6$ bei	
		3800 Gauß	4750 Gauß
Ag-Dimethyl-mesoporphyrin .....	0.462	— 0.21	— 0.20
Ni-Tetramethyl-hämatoporphyrin .....	0.492	+ 2.98	+ 2.99
Co-Dimethyl-mesoporphyrin .....	0.526	+ 3.15	+ 3.10
Mn-Dimethyl-mesohämin .....	0.638	+ 6.64	+ 6.60

Die Mn-Verbindung der Tabelle 3 war halogen-haltig, die drei anderen Präparate halogen-frei. Die Ag-, Ni- und Mn-Verbindung hatte den berechneten Metallgehalt, die Co-Verbindung enthielt nur 7.3% Co (ber. 9.1%); sie war jedoch frei von anderen Metallen, so daß die unbekanntete Verunreinigung organischer Natur und für die Berechnung der stark paramagnetischen Suszeptibilität des Metall-Ions belanglos sein muß. — Die Ionen-Suszeptibilitäten der Metalle Ag, Ni, Co und Mn in ihren Porphyrin-Komplexen (s. Tabelle 1) wurden aus den Werten der Tabelle 3 unter Berücksichtigung der diamagnetischen Suszeptibilität des Porphyrins berechnet. Die Molekular-Suszeptibilität des Dimethyl-mesoporphyrins ergibt sich aus früheren Messungen<sup>10)</sup> zu  $-900 \cdot 10^{-6}$ , jene des Tetramethyl-hämatoporphyrins wurde aus der Suszeptibilität des Protoporphyrins<sup>10)</sup> und jener des Methylalkohols zu  $-1210 \cdot 10^{-6}$  berechnet. Für die untersuchten Metalle ergeben sich daraus folgende Ionen-Suszeptibilitäten: Ag =  $+750 \cdot 10^{-6}$ , Ni =  $+3150 \cdot 10^{-6}$ , Co =  $+3400 \cdot 10^{-6}$  und Mn =  $+5400 \cdot 10^{-6}$ .

7) Bildung der komplexen Ag-Verbindung: 0.198 g Dimethyl-mesoporphyrin, in 10 ccm Pyridin gelöst, wurden mit 0.224 g Ag-Acetat (4 Mol) in 20 ccm Pyridin bis zum Verschwinden des Porphyrin-Spektrums

<sup>18)</sup> Haurowitz, Ztschr. physiol. Chem. **169**, 249 [1927].

erhitzt und das Pyridin im Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde mit essigsauerm Wasser das überschüssige Ag-Acetat, dann mit Pyridin der Ag-Komplex herausgelöst; er enthielt 15.4% Ag, d. i. 1 Ag auf 1 Porphyrin-Molekül. Auf dem Filter blieb ein in Wasser und Pyridin unlöslicher, schwarzer Rückstand; er wog nach dem Glühen 33.4 mg und verbrauchte nach Auflösen in warmer Salpetersäure nach Volhard 6.16 ccm  $n/_{20}$ -KCNS, entspr. 33.2 mg Ag oder 0.92 Äquiv. Ag auf 1 Äquiv. des eingesetzten Porphyrins.

8) Absorptionskurven: Die Absorption im Sichtbaren wurde mit einem Hüfnerschen Spektralphotometer gemessen (Abbild. 3—8), die Absorption im Ultraviolett mit einem Quarz-Spektrographen und rotierendem Sektor (Abbild. 9). Die Komplexsalze der Abbild. 4—6 und 8 waren in Chloroform gelöst, der Fe(II)-Komplex jedoch durch Auflösen der Chlorferri-Verbindung in Pyridin und Zusatz eines Tropfens Hydrazin-Hydrat erhalten worden. — Die Alkali-Komplexe wurden durch Auflösen von Ätioporphyrin in Pyridin und Zusatz von  $1/_{20}$  Volumen gesättigter methylalkoholischer KOH oder NaOH gewonnen. Nach Absetzen des ausfallenden Alkalihydroxyds wurde spektrophotometriert. Die Tl- und Pb-Verbindung wurde durch Erhitzen einer methylalkohol. Lösung des Porphyrins mit  $1/_{3}$  Vol. einer Lösung von Tl- oder Pb-Acetat in 2-n. NaOH erhalten; die anfangs grüne Lösung (Tabelle 1, Spektrum a) färbte sich im Laufe mehrerer Stunden rosa bzw. braun und wurde in diesem Stadium spektrophotometriert (Abbild. 7). — Die Absorptionskurven der Mg-, Zn- und Ag-Verbindungen lassen im Rot bei etwa 615  $m\mu$  ein schwaches Maximum der Absorption erkennen (Abbild. 4 und 5) und fluorescierten schwach rot mit einem Maximum der Fluoreszenz bei etwa 615—620  $m\mu$ . Offenbar enthalten sie kleine Mengen von Porphyrin beigemengt. Durch Umkrystallisieren ließ es sich jedoch nicht entfernen. — Die Ultraviolett-Absorption des Mg-Salzes wurde von F. K. Münzberg im Physikalisch-chemischen Institut d. Deutschen Universität in Prag gemessen, die drei anderen Kurven der Abbild. 9 von E. Clar im Istituto di chimica Ronzoni in Mailand.

9) Absorptionsmaxima: Die in Tabelle 1 angegebenen Maxima sind in Chloroform gemessen, die Maxima der Alkali-, der Tl-, Pb-, sowie der Fe(II)-Verbindungen in ihren nach 8) erhaltenen Lösungen. Zur Messung diente ein Gitter-Spektrograph nach Schumm. Die Fluoreszenz-Maxima wurden in den gleichen, jedoch stark verdünnten Lösungsmitteln mit einem einfachen Hand-Spektroskop gemessen (Fehler  $\pm 2 m\mu$ ). Die in Tabelle 1 beschriebenen Fluoreszenz-Banden waren außerordentlich intensiv. Schwache Banden ließen sich wegen der primitiven Meßvorrichtung, wegen des polychromatischen Lichtes der angewandten Lichtquelle und wegen der störenden Absorptionsbanden nicht mit Sicherheit messen. Die Blei-Verbindung zeigte in Lösung starke Beugung, so daß sich nicht entscheiden ließ, ob sie fluoresciert.

---