

Säure soll daher im biesigen Laboratorium neu hergestellt und genauer untersucht werden. Bis dahin möge die obige Benennung derselben noch mit Vorbehalt gegeben werden.

Triphenylacrylsäuremethylester.

Bei der Darstellung des Diphenylindons bilden sich, neben den rothen Krystallen dieses Körpers noch gelbe, welche in Ligroin bei weitem leichter löslich sind und daher beim Umkristalliren leicht rein erhalten werden. Aus Ligroin krystallisiert der neue Körper in gelben Nadeln vom Schmp. 136°. Die Substanz erwies sich als der Methyl-ester der Triphenylacrylsäure, welcher schon von V. Meyer und Heyl in der rohen Schmelze angenommen, aber nicht isolirt wurde, und welchen sie sogleich zur Säure verseiften.

Analyse: Ber. Procente: C 84.08, H 5.75.

Gef. » » 83.93, 84.05, » 6.24, 6.17.

Dass in der That der oben bezeichnete Körper vorlag, wurde durch eine Verseifung bewiesen, welche als Reactionsproduct einen Körper ergab, der mit der Triphenylacrylsäure identisch war und nach dem Umkristallisiren aus Eisessig einen Schmp. 213° zeigte.

Zur Charakterisirung der Triphenylacrylsäure habe ich noch deren Baryumsalz dargestellt. Es krystallisiert aus Wasser in feinen Nadelchen und ergab bei der Analyse:

Ber. Procente: Ba 18.64.

Gef. » » 18.23.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

535. M. Bialobrzeski: Ueber die chemische Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämins und Hämatins.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medizin in Petersburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die wesentlichen Ergebnisse der in den Jahren 1884—1888 publizierten Untersuchungen von M. Nencki und N. Sieber¹⁾ über den Blutfarbstoff, lassen sich dahin resumiren, dass die aus dem Hämoglobin abgespalteten Häminkrystalle nach der Formel: $C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl$ zusammengesetzt sind, wobei sie je nach dem angewandten Lösungsmittel in wechselnden Mengen dasselbe in ihrem Molekül enthalten. Für die mit salzsäurehaltigem Amylalkohol extrahirten Krystalle wurde auf Grund der analytischen Daten die Formel: $(C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl)_4C_5H_{12}O$

¹⁾ Arch. f. exp. Path. und Pharmac. 18, 401, 24, 430.

berechnet. Durch Auflösen der Häminkristalle in Alkalien entsteht das Hämatin nach der Gleichung: $C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl + H_2O = C_{32}H_{31}N_4O_3FeOH + HCl$. Es findet eine Verseifung der Häminkristalle statt, und folglich sind sie als der chlorwasserstoffsäure Ester des Hämatins zu betrachten. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung entsteht aus dem Hämin unter Abspaltung von Eisen das Hämatoporphyrin, dessen Zusammensetzung = $C_{16}H_{18}N_2O_3$ gefunden wurde, und das also dem Gallenfarbstoff, dem Bilirubin, isomer ist.

Im vergangenen Jahre sind zwei Untersuchungen über das Hämin und Hämatin, nämlich die von W. Küster¹⁾ und die von M. Cloetta²⁾ veröffentlicht worden. In der ersten Arbeit wurden im Wesentlichen die Resultate der Untersuchungen von Nencki und Sieber bestätigt und erweitert insofern, als es W. Küster gelang, auch den bromwasserstoffsäuren = $(C_{32}H_{31}N_4O_3FeBr)C_2H_5OH$ und den Acetylester = $C_{32}H_{31}N_4O_3Fe \cdot O \cdot COCH_3$ des Hämatins darzustellen. Dagegen findet Cloetta, dass Häminkristalle, durch Extraction des Blutpulvers mit schwefelsäurehaltigem Aethylalkohol erhalten, auf ein Atom Eisen nicht vier, sondern drei Atome Stickstoff enthalten, und berechnet aus seinen Analysen für das Hämin folgende Formel: $C_{30}H_{34}N_3FeO_3 \frac{4}{5}HCl = 4(C_{30}H_{34}N_3FeO_3HCl) + C_{30}H_{34}N_3FeO_3$. Es war nun wünschenswerth, die Ursachen der so differenten Resultate kennen zu lernen und den wahren Sachverhalt zu ermitteln. Ich habe daher Hämin nach dem Verfahren von Nencki und Sieber, von Cloetta sowie durch Extraction des Blutes mit Essigsäure nach der Vorschrift von Schalfejew³⁾ dargestellt und nicht allein durch Vergleich und Analysen der Hämme und Hämatine verschiedenen Ursprungs, sondern auch durch die Untersuchung der in den Mutterlaugen gelösten Farbstoffe eine Aufklärung hierüber zu erhalten gesucht. Ich erlaube mir hier über die erzielten Resultate kurz zu berichten und werde an einem anderen Orte meine Untersuchungen sammt den analytischen Belegen ausführlicher veröffentlichen.

Bei der Darstellung der Häminkristalle nach Nencki und Sieber befolgte ich genau ihre Vorschrift. Dass Blutpulver enthielt 34—35 pCt. festen Rückstand, und die Ausbeute an Hämin war durchschnittlich 2 g aus einem Kilo Blutpulver. Nencki und Sieber verlangen ein langes Auswaschen der Krystalle mit Alkohol und Aether, bis die Flüssigkeit nur wenig gefärbt abläuft. Wir machten aber die Beobachtung, dass der gleiche Zweck durch Waschen mit Chloroform viel rascher erzielt wird. Ich habe daher die abfiltrirten Krystalle nur so

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss des Hämatins, von Dr. W. Küster, Tübingen 1896.

²⁾ Arch. f. exp. Path. und Pharmac. 36, 349.

³⁾ Schalfejew, diese Berichte 18 c, Ref. 232, 1885.

lange mit Aethylalkohol gewaschen, bis der Amylalkohol entfernt wurde; dann wurden die Krystalle mit Chloroform in ein Kölbchen heruntergespült, tüchtig umgeschüttelt, filtrirt und auf dem Filter mit Chloroform nachgewaschen. Das anfangs ablaufende Chloroform ist dunkelroth gefärbt, während die späteren Filtrate nur wenig gefärbt sind. Ist dieser Punkt erreicht, so werden die Krystalle zur Verflüchtigung des Chloroforms auf Fliesspapier liegen gelassen, hierauf mit Aethylalkohol von Neuem auf ein Filter gebracht und, nachdem durch Waschen mit Alkohol das Chloroform entfernt ist, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlорreaction im Filtrate ausgewaschen. Schliesslich werden die Krystalle noch mit Alkohol und Aether nachgewaschen und über conc. Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Zur Darstellung des Hämins verwendete ich Pferdeblut, theils von gesunden, theils von gegen Diphterie immunisirten Thieren, denen seit mehr als einem Jahre alle 2 Monate 5—6 Liter Blut entzogen wurden. Wie die Analysen zeigen, hatten diese häufigen Aderlässe auf die Zusammensetzung des Hämins keinen Einfluss. Der Stickstoff wurde hier wie in allen folgenden Analysen volumetrisch, das Eisen theils gleichzeitig mit Chlor durch Erhitzen mit Salpetersäure nach Carius, theils durch Veraschen der Substanz und Titiren mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Die Formel $(C_{32}H_{31}N_4FeO_3Cl)_4C_5H_{12}O$	Die Elementaranalysen ergaben:			
verlangt:	I.	II.	III.	IV.
C 63.09 pCt.	62.68	62.74	62.82 pCt.	
H 5.37 »	5.73	5.81	5.69 »	
N 8.86 »	8.87	8.94	9.03 u. 8.91, 9.07 pCt.	
Fe 8.86 »	8.90	8.94	8.72 u. 8.74, 8.95 u. 8.85 pCt.	
Cl 5.59 »	5.12	5.22	5.32 u.	5.46 pCt.

Das Hämin III und IV war aus dem Blute immunisirter Pferde bereitet. Die so gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Häminkrystalle haben also die Zusammensetzung der von Nencki und Sieber aufgestellten Formel. Sie sind in Alkohol und Chloroform nur wenig, in Aether fast gar nicht löslich. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle ganz homogen, frei von den dunkel gefärbten Körnchen, welche dem Rohproducte öfters anhaften.

Um nun die verunreinigenden Beimengungen kennen zu lernen, wurde die von den Krystallen decantirte, amyalkoholische Lösung filtrirt, der Amylalkohol bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, und in einem Becherglase erkalten gelassen. Dabei scheidet sich noch Farbstoff theils amorph, theils krystallinisch aus, mit Kochsalzkristallen vermengt. Der abgeschiedene Farbstoff wurde abfiltrirt, mit Aethylalkohol nachgewaschen und in Chloroform gelöst. Diese Lösung

wurde mit der beim Auswaschen der Häminkristalle erhaltenen Chloroformlösung vereinigt, hiervon der grösste Theil des Chloroforms abdestillirt, und die concentrirte Lösung durch ein kleines Filter in einen grossen Ueberschuss von Aether hineinfiltrirt. Der Aether färbt sich dunkel rothbraun, und gleichzeitig entsteht ein brauner amorpher Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Stehen sich zu Boden setzte, und von welchem der Aether abfiltrirt wurde. Nach Abdestilliren der filtrirten Aetherlösung wurde der Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und von Neuem mit reinem Aether aufgenommen. Der geringe, darin ungelöste Rückstand wurde mit dem ersten in Aether unlöslichen Producte vereinigt. Der in Aether unlösliche Körper ist amorph, braunroth, löst sich schwer und erst beim Erwärmen in Alkalien und wird von Salpetersäure bedeutend schwerer als das reine Hämin entfärbt.

Der in Aether lösliche Farbstoff hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers als eine amorphe, leicht trocknende, pulverisirbare Masse von schön violetter Farbe. Die Substanz ist in Aether, Chloroform und Alkohol leicht löslich, ebenso in Alkalien und wird durch Säuren daraus amorph gefällt. Mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird der Körper nur langsam entfärbt. Sowohl dieser, wie auch das in Chloroform lösliche, in Aether unlösliche Product zeigen in Chloroform gelöst im Spectrum den gleichen Absorptionsstreifen wie das Hämin in saurer Lösung. Die Menge des in Aether löslichen sowie des in Aether unlöslichen Productes war bei den verschiedenen Darstellungen sehr wechselnd. Allem Anschein nach sind dies Umwandlungsproducte des Hämins unter dem Einflusse der Säure, die je nach der Dauer des Erhitzens, Säurezusatz u. s. w. in wechselnden Mengen entstehen. Obgleich die beiden Producte schwerlich als chemisch reine Substanzen zu betrachten waren, so war es doch von Wichtigkeit, ihre elementare Zusammensetzung zu ermitteln, um dadurch zu erfahren wie ihre Beimischung die Zusammensetzung des Hämins beeinflusst.

Ueber Schwefelsäure getrocknet ergaben die beiden Producte folgende Zahlen; es wurden 6 Präparate verschiedener Darstellung analysirt.

Die in Aether unlösliche Substanz:	Die in Aether lösliche Substanz:
C 64.93 pCt.	C 65.13 65.34 pCt.
H 6.46 »	H 6.66 6.01 »
N 8.34, 7.93, 7.73, 8.08 pCt.	N 7.09 7.24 »
Fe 7.77, 7.95, 8.18 pCt.	Fe 6.16 5.99 »
Cl 4.74, 4.72, 4.29 »	Cl 4.95 4.40 •

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass eine Beimengung dieser Substanzen zu Hämin den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt erhöhen,

den Stickstoff-, Eisen- und Chlor-Gehalt herabsetzen muss. Ueberdies ist der Eisengehalt in der in Aether löslichen Substanz um ein Prozent niedriger als der Stickstoffgehalt, was auf eine Abspaltung von Eisen hindeutet.

Aus den nach obiger Vorschrift dargestellten Häminkrystallen wird durch Alkalien leicht Hämatin erhalten, wobei jedoch einige Vorsichtsmaassregeln zu beobachten sind. Denn einerseits wird Hämin schon durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser theilweise verseift, andererseits wird, wenn die Verseifung in der Wärme durch Alkalien geschieht, in geringen Mengen auch das Eisen abgespalten. Am zweckmässigsten werden auf 1 Gewichtstheil Hämin 3 Gewichtstheile Natronlauge in 10 procentiger wässriger Lösung angewendet. Das Hämin löst sich darin in der Kälte leicht auf. Die sofort abfiltrirte alkalische Lösung wird mit Salzsäure zersetzt, und der entstandene Niederschlag so lange mit kaltem Wasser gewaschen bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Der schlammige Niederschlag, welcher hartnäckig das Chlor zurückhält, wird nunmehr lange bis zum Verschwinden jeder Spur von Chlor im Filtrate mit heissem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ein so dargestelltes Hämatin enthielt noch 0.3 pCt. Chlor und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

I.	II.	Die Formel: $C_{32}H_{31}N_4FeO_3 \cdot OH$ verlangt:
C 65.02	64.86 pCt.	C 64.86 pCt.
H 5.61	5.54 »	H 5.40 »
N 9.64	9.43 »	N 9.46 »
Fe 9.33	9.36 »	Fe 9.46 »
Cl 0.33	0.31 »	

Dass die Häminkrystalle schon durch heisses Wasser verseift werden, geht aus folgendem Versuche hervor: 4.2 g reines Hämin wurden vier Tage lang mit kochendem Wasser auf dem Filter gewaschen. Unter dem Mikroskop sah man hierauf neben amorphen Körnern noch wohlausgebildete Krystalle. Die Elementaranalyse zeigte aber, dass der grösste Theil des Hämins in Hämatin umgewandelt wurde. In dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate fand ich: C 64.64, H 5.84, N 9.23, Fe 9.21 und 9.20, Cl 0.61 und 0.71 pCt. Mehr als 80 pCt. des Hämins sind also verseift worden, und die elementare Zusammensetzung des Productes entspricht schon der Formel des Hämatins.

Die Vorschrift von Schalfejew¹⁾ ist was die Ausbeute betrifft sehr günstig. Man erhält in der That aus einem Liter defibrinirten Blutes 4—5 g reines Hämin. Der nach Abgiessen der Essigsäure

¹⁾ Diese Berichte 18, 232.

erhaltene Krystallbrei zeigt unter dem Mikroskope die charakteristischen Krystallformen, welche nach Laborio's Messungen dem triklinen System angehören. Da den Krystallen in geringer Menge farblose, amorphe Klümpchen, allem Anschein nach Eiweisspartikelchen, beigemischt waren, so habe ich den Krystallbrei mit Eisessig, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, tüchtig durchgeschüttelt, hierauf mit viel Wasser, das zur Vermeidung der Dissociation ebenfalls mit Salzsäure angesäuert war, übergossen und nach Absetzen der Krystalle decantirt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation wurden die Krystalle auf ein Filter gebracht, mit Alkohol bis zum Verschwinden des Chlors im Filtrate und hierauf noch mit Aether gewaschen. Schalfejew hat die von ihm dargestellten Krystalle nicht analysirt. Ich fand, dass die über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Krystalle Essigsäure enthalten und erhielt bei ihrer Verbrennung folgende procentische Zusammensetzung:

I. aus Rinderblut	II. aus Pferdeblut	III. aus Hundeblut
C 62.30 und 62.47 pCt.	62.42 pCt.	—
H 5.44 » 5.20 »	5.32 »	—
N 8.65 » 8.64 »	8.65 »	8.68 pCt.
Fe 8.74 • 8.74 »	8.86 und 8.63 pCt.	8.78 und 8.80 pCt.
Cl 4.54 » 4.49 »	4.51 pCt.	—

Die Krystalle sind in Alkohol und Chloroform wenig löslich, nur spurenweise in Aether. Von Alkalien werden sie leicht gelöst. Durch längere Behandlung mit kochendem Wasser werden sie ebenfalls dissociirt. Ein so behandeltes Hämin enthielt beispielsweise nur 0.7 pCt. Chlor. In dem wässrigen Filtrate konnte ich nur Salzsäure, aber keine Essigsäure nachweisen. Es wurden nun 10.0 g des Hämins in 30.0 g Natronlauge in 10 pCt. Lösung gelöst, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt. Die vom ausgefällten Hämatin filtrirte Lösung wurde destillirt, das Destillat mit Soda genau neutralisiert, zur Trockne auf dem Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Nach Verdunsten des Alkohols krystallisierte Natriumacetat aus. Beim Zersetzen des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure entwich Essigsäure, kenntlich an ihrem Geruche und dem des Essigäthers bei Erwärmen mit verdünntem Alkohol. Eine quantitative Bestimmung der Essigsäure habe ich leider nicht gemacht. Die analytischen Zahlen dieser Häminkrystalle entsprechen der Formel: $(C_{32}H_{31}N_4FeO_3Cl)_3 + C_{32}H_{31}N_4FeO_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_4O_2 \cdot Aeq. 2525.5$, welche verlangt: C 62.72, H 5.18, Cl 4.21, N und Fe 8.87 pCt. Das auf gleiche Weise wie aus dem mittels Amylalkobil erhaltenem Hämin dargestellte Hämatin ergab mir, bei den Elementaranalysen, Zahlen, die am besten der Formel $C_{32}H_{31}N_4O_3Fe \cdot OH$ entsprechen. Ich erhielt in Prozenten:

I. Hämatin aus Rinderblut	II. Pferdeblut	III. Hundeblut
C 64.75 und 64.66 pCt.	64.73 pCt.	64.53 pCt.
H 5.51 » 5.45 »	5.48 »	5.71 »
N 9.44 » 9.32 »	9.63 »	9.28 »
Fe 9.21 » 9.03 »	9.14 »	9.27 »
Cl 0.23	0.32 »	—

Aus dem nach der Vorschrift von Schalfejew dargestellten Hämin habe ich mittels Bromwasserstoff in Eisessig das Hämatoporphyrin dargestellt und erhielt aus 10 g der Häminkristalle genau 1 g chemisch reines, zweimal umkristallisiertes, salzaures Hämatoporphyrin, das bei den Verbrennungen folgende Zahlen ergab: C 59.88 pCt., H 5.79 pCt., N 8.73 pCt., Cl 10.92 pCt. Die Formel: $C_{16}H_{18}N_2O_3HCl$, verlangt: C 59.53 pCt., H 5.89 pCt., N 8.68 pCt. und Cl 11.00 pCt.

In den mittels Amylalkohol oder Essigsäure dargestellten gereinigten Krystallen war kein Xanthin nachweisbar, und es unterliegt keinem Zweifel, dass in diesen Häminen resp. den daraus dargestellten Hämatinen auf 1 Atom Eisen 4 Atome Stickstoff enthalten sind. Um den Grund des abweichenden Resultats von Cloetta, in dessen Hämin auf 1 Atom Eisen nur 3 Atome Stickstoff enthalten sein sollten, zu ermitteln, befolgte ich anfangs nicht seinen Rath, von jeder Schematisirung sich fern zu halten, sondern bielt mich im Gegentheil genau an die von ihm gegebene Vorschrift. Ich betone dies deshalb, weil es mir nie gelungen ist, danach ein so eisenreiches und stickstoffarmes Product, wie das von Cloetta, zu erhalten. Da ich den Grund bievon in dem zu grossen oder vielleicht zu geringen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure vermutete, so habe ich drei verschiedene Producte dargestellt, wobei in No. I das alkalisch reagirende Blutpulver in Portionen von 40 — 50 g in der Reibschale mit 96 procentigem Aethylalkohol gut gemischt und nur mit soviel concentrirter Schwefelsäure tropfenweise versetzt wurde, bis der rothe Brei eine bräunliche Farbe angenommen hatte; in No. II war die Menge der zugesetzten Schwefelsäure etwa 1.5 ccm und in No. III noch grösser (für die 50 g Blutpulver gegen 2 ccm). Nach 24 stündigem Stehen wurden die Auszüge filtrirt, auf dem Wasserbade fast bis zum Sieden erhitzt, mit einigen ccm alkoholischer Salzsäure versetzt und allmählich erkalten gelassen. Die Elementaranalysen der abgeschiedenen und über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Krystalle ergaben mir für die 3 Portionen folgende Zahlen:

No. I	No. II	No. III
C 63.92 pCt.	64.07 pCt.	64.83 pCt.
H 5.65 «	6.24 «	6.44 «
N 8.15 »	8.05 «	7.85 und 7.76 pCt.
Fe 9.17 « 9.32 und 9.24 pCt.	8.67 und 8.71 pCt.	8.30 « 8.40 «
Cl 4.92 und 5.07 pCt.	4.55 « 4.80 «	4.90 « 4.87 «

Bei grösserem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure steigt also der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt, während der Gehalt an Eisen und Stickstoff sinkt. Nicht allein die procentische Zusammensetzung, auch die physikalischen Eigenschaften dieses Hämins sind verschieden von denen, der beiden oben beschriebenen Hämine. Wie die Abbildung von Cloetta zeigt, und ich es bestätigen kann, sind die Krystalle, mikroskopisch betrachtet, nicht homogen und sind im Gegensatz zu den anderen Häminen in Chloroform leicht und ohne jeden Rückstand löslich. Ich habe nach der Vorschrift von Cloetta die filtrirten, vollkommen klaren alkoholischen Auszüge des Blutpulvers in der Kälte mit etwas alkoholischer Salzeäure versetzt und nach 24 stündigem Stehen den Niederschlag abfiltrirt. Der entstandene Niederschlag war amorph, wenigstens war daran selbst bei 600facher Vergrösserung keine Krystallform zu erkennen und im Polarisationsmikroskop keine Doppelbrechung. Auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, hierauf mit Alkohol und Aether gewaschen, ergab dieses Product nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Zusammensetzung: C 64.50 pCt., H 6.30 pCt., N 7.61 pCt., Fe 7.41 und 7.57 pCt., Cl 4.43 und 4.65 pCt. Also auch hier ein erheblich höherer Gehalt an C und H und ein geringerer an N, Fe und Cl. Das Verhältniss von N : Fe ist gleich 4 N : 1 Fe. Diese Substanz, von mattbrauner Farbe, war in Chloroform leicht löslich, etwas weniger in Alkohol. In Alkalien war sie nur theilweise und erst beim Erwärmen löslich. Ich habe die Ursache dieser Erscheinung näher verfolgt und gefunden, dass unter dem Einflusse wässriger oder alkoholischer, 3—5prozentiger Salzsäure das Hämim, in der Kälte langsam, viel rascher in der Wärme in eine in Aetzalkalien unlösliche Modification übergeht, wobei die Krystalle ihre Form behalten. In der Absicht, jede Dissociation zu vermeiden, wurden ca. 5 g Hämim, nach Cloetta bereitet, mit verdünnter, wässriger Salzsäure lange ausgewaschen und im Exsiccator bis zu constantem Gewichte über concentrirter Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Als hierauf eine Probe der Substanz mit verdünnter Kalilauge digerirt wurde, blieben die Krystalle selbst beim Aufkochen völlig ungelöst. Der leichte Uebergang in die unlösliche Modification brachte mich auf die Vermuthung, dass vielleicht das Hämimolekül sich polymerisire und eine leicht bewegliche, aldehydische Gruppe enthalte. Es wurden deshalb 5 g nach Cloetta's Vorschrift einmal aus Alkohol umkrystallisierten Hämins in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin ca. 20 Minuten gekocht und, da beim Erkalten nichts abgeschieden wurde, die Lösung mit Wasser gefällt. Der entstandene braune, amorphe Niederschlag, gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, enthielt 8.04 pCt. Stickstoff, während das zu diesem Versuche ver-

wendete Hämin 8.28 pCt. Stickstoff enthielt. Ein Phenylhydrazon ist also hier nicht entstanden.

Da das Cloetta'sche Hämin in Chloroform ohne Rückstand löslich ist, so habe ich eine grössere Menge der Krystalle in Chloroform gelöst, die Lösung bis auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade verdunstet und mit viel Aether gemischt, wobei in reichlicher Menge ein amorpher, brauner Niederschlag entstand, der abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und nach dem Trocknen analysirt wurde. Andererseits wurde die Aether-Chloroformlösung grösstenteils abdestillirt, der Rückstand auf dem Wasserbade verdunstet, im Vacuum getrocknet, pulverisiert und ebenfalls verbrannt. Für die in Aether unlösliche Fraction erhielt ich folgende Zahlen:

C	64.85	pCt.
H	6.41	"
N	7.65, 8.09 und 7.82	pCt.
Fe	7.48, 7.26	" 7.45 "
Cl	5.21 und 5.16	pCt.

Die in Aether lösliche Fraction hatte aber folgende Zusammensetzung:

C	65.41	pCt.
H	5.77	"
N	6.97, 6.81 und 6.72	pCt.
Fe	5.97 und 5.88	pCt.
Cl	4.48 " 4.54 "	

Von dem in Aether unlöslichen Producte erhielt ich 57.14 pCt., von dem in Aether löslichen 52.86 pCt. von dem Gewichte des angewandten Hämins. Das Hämin von Cloetta kann demnach in zwei Fractionen von verschiedener Zusammensetzung getrennt werden, ähnlich wie der in den Mutterlaugen des mit Amylalkohol extrahirten Hämins gelöste Farbstoff. Allem Anscheine nach haben wir es hier mit Zersetzungsp producten des Hämins zu thun. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme spricht noch folgende Beobachtung. Wird die Mutterlauge des nach Cloetta dargestellten Hämins mit etwa dem 5 fachen Vol. Wasser verdünnt und hierauf mit Chloroform geschüttelt, so geht der grösste Theil des Farbstoffs in das Chloroform über; die wässrige rothgefärbte Lösung zeigt spectroskopisch untersucht ausser dem Häminstreifen die beiden Streifen des Hämatoporphyrins in saurer Lösung. Nach Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Alkali treten dann die charakteristischen Bänder des Hämatoporphyrins in alkalischer Lösung auf. Bei der Darstellung des Hämins mittels concentrirter Schwefelsäure wird also jedenfalls aus dem Hämin Eisen abgespalten, das vielleicht dann mit einem anderen Molekül des Hämins noch verbunden bleibt. Unter solchen Umständen habe ich auf die Darstellung des Hämatins aus dem Cloetta'schen Hämin verzichtet.

Uebrigens giebt Cloetta selbst an, dass das aus seinem Hämin dargestellte Hämatin nur 8.8 pCt. Eisen enthielt.

Aus dem Cloetta'schen Hämin kann ebenfalls Hämatoporphyrin dargestellt werden; doch war die Ausbeute hier bedeutend geringer. Sie war kaum halb so gross wie aus dem Hämin nach Schalfejew. Das zweimal umkristallisierte salzaure Salz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, und durch Zersetzen mit Natriumacetat das freie Hämatoporphyrin daraus erhalten. Eine Stickstoffbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate ergab 9.72 pCt. Stickstoff. Die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ verlangt 9.79 pCt. Stickstoff.

536. C. Liebermann und S. Friedländer: Zur Geschichte der natürlichen Krappfarbstoffe.

(Eingeg. am 3. December.)

Bekanntlich haben die natürlichen Krappfarbstoffe von ihrer ersten Isolirung bis in die sechziger Jahre hinein eine sehr wechselvolle Geschichte gehabt. Selbst die beiden Hauptfarbstoffe, das 1826 von Robiquet und Colin¹⁾ entdeckte Alizarin und das von den Vorgenannten auch schon erwähnte aber kurz darauf von Gaultier de Claubry und Persoz²⁾ als matière colorante rose eingehender beschriebene jetzige Purpurin, die sich im reinen Zustande aufs Schärfste von einander unterscheiden, haben dieses Schicksal Jahrzehnte lang getheilt, indem infolge der Schwierigkeiten ihrer vollkommenen Trennung Gemische für reine Verbindungen, mehrfach bis zum Verwechseln des Hauptbestandtheils, angesprochen wurden. Auch Runge hat in seiner 1835 vom Verein für Gewerbefleiss preisgekrönten »Monographie des Krapps und der Krappfarbstoffe«³⁾ behauptet, dass weder Robiquet und Colin, noch Gaultier de Claubry und Persoz reine Farbstoffe in Händen gehabt hätten⁴⁾. Als reine Farbstoffe spricht dagegen Runge sein Krapprot und seinen Krapppurpur an, von denen ersteres gemäss der von Runge angegebenen Kennzeichen, namentlich der veilchenblauen Lösungsfarbe in Kali, dem heutigen Alizarin, letzteres wegen der kirsbrothen Farbe seiner alkalischen Lösung u. a. m. dem heutigen Purpurin entsprechen muss. Da nun Runge seiner Monographie zahlreiche Ausfärbungen seiner

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 34, 225.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 48, 69; siehe auch Persoz: Impression des tissus, Bd. I, S. 487.

³⁾ Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1835.

⁴⁾ Ueber die thatsächliche Reinheit von Robiquet und Colin's Alizarin siehe dagegen Graebe u. Liebermann (Ann. d. Chem. Supplbd. 7, 291.)