

unter Entfärbung und Ausscheiden eines flockigen roten Niederschlags; letzterer konnte nicht mit dem Keton identifiziert werden.

0.1762 g Sbst. verbr. 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)₂, ber. für C₂₁H₂₄N₂Cl, 9.39.

Kocht man Dimethylamido-benzalacetophenon mit einer ätherischen Oxalylchloridlösung, so löst es sich auf unter Ausscheiden eines weißen Niederschlags (salzsaures Salz). Die hellrote, sehr veränderliche Lösung enthält das eigentliche Ketchlorid; bei Feuchtigkeitszutritt scheidet sich ein tieferer Niederschlag aus. Dieses Chlorid soll, wie das vorige, noch näher untersucht werden.

578. Richard Willstätter: Über die Bindung des Eisens im Blutfarbstoff.

[Mitteilung aus d. Chem. Laboratorium d. Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1909.)

In einer gemeinsam mit Hrn. Herm. Fritzsche ausgeführten Untersuchung, die ich der Redaktion der »Annalen« eingeschickt, habe ich nachgewiesen, daß das Chlorophyll sich von einer Tricarbonsäure ableitet. Beim Erhitzen mit konzentrierten Alkalien entstehen zuerst magnesiumhaltige Dicarbonsäuren (Glaukophyllin und Rhodophyllin), dann zwei magnesiumhaltige Monocarbonsäuren (Pyrro- und Phyllophyllin von der Zusammensetzung C₃₂H₃₄O₂N₄Mg). Diese zwei- und einbasischen Phylline bilden Salze¹⁾ und Ester: ihre Carboxyle stehen in keiner Beziehung zum komplex gebundenen Metall.

Das Magnesium im Chlorophyll und die Gruppe FeCl im Blutfarbstoff sind gleichartig gebunden²⁾: Rhodophyllin und Hämin sind analoge Dicarbonsäuren. Hämin ist eine Verbindung von beträchtlich saurer Natur, darauf gründen sich die Methoden des Umkrystallisierens mit Hilfe organischer Basen. Nach der Bildung der Häminester³⁾ von M. Nencki und S. Zaleski⁴⁾ und nach der Salz- und Esterbildung der Porphyrine, namentlich des Mesoporphyrins⁵⁾, konnte die Anwesenheit zweier Carboxyle im Hämin nicht zweifelhaft sein.

In einer soeben erschienenen Abhandlung leiten O. Piloty und S. Merzbacher⁶⁾ aus dem Nachweis der Carboxyle im Hämin folgende Annahme ab hinsichtlich der Bindung des Eisens:

¹⁾ Über Magnesium- und Kaliumsalz des Rhodophyllins siehe Ann. d. Chem. **358**, 239 [1907].

²⁾ R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Ann. d. Chem. **358**, 212 u. f. [1907].

³⁾ Nencki hat die Alkylderivate als Äther aufgefaßt, aber nach Bildung und Verhalten ist es selbstverständlich, daß Carbonsäureester vorliegen.

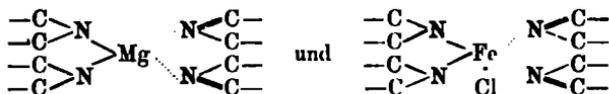
⁴⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **30**, 384 [1900].

⁵⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **37**, 54 [1902].

⁶⁾ Diese Berichte **42**, 3253 [1909].

»Es ist nach der Entdeckung der Hämopyrrolcarbonsäure nichts natürlicher, als anzunehmen, daß das Eisenatom im Häm in und im Hämatin eben an diese beiden Carboxylgruppen gebunden ist, wobei man annehmen kann, daß die vier Stickstoffgruppen der vier Pyrrolringe das Metallatom in eine komplexe Sphäre ziehen, so daß nur noch eine Affinität des komplex gewordenen dreiwertigen Eisenatoms als ionisierbare Affinität wirken kann.«

Diese Schlußfolgerung ist nicht zutreffend. Häm in ist nicht das Eisensalz einer Carbonsäure, sondern eine freie Säure. Wie schon nach der Fähigkeit der Mesoporphyrinester zur Bildung von Metallsalzen anzunehmen war, und wie in meiner Arbeit über den Abbau des Chlorophylls durch Alkalien eingehender gezeigt wird, ist das Metall im Chlorophyll und im Häm in nur an den Stickstoff gebunden. W. Küster ¹⁾ hat auch bereits die Chlorferrigruppe als Substituenten der Iminogruppen von zwei Isoindolkernen angenommen; seine Auffassung erfordert aber in einer Hinsicht eine Ergänzung. Hier liegen nicht einfache Imidsalze vor, sondern das Metall ist komplex gebunden. Diese Vorstellung ²⁾ findet in Übereinstimmung mit den Ansichten von A. Werner ³⁾ über die Konstitution der komplexen Metallverbindungen und in Analogie mit den von H. Ley ⁴⁾ und von L. Tschugaeff ⁵⁾ erforschten Metallderivaten der Säureimide, des Biurets und des Dicyandiamidins folgenden Ausdruck:



579. Emil Diepolder: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

In meiner Abhandlung über »Derivate des 1.2-Dimethyl-benzols« ⁶⁾ habe ich leider übersehen anzugeben, daß das 5-Nitro-4-amido-1.2-dimethylbenzol schon früher von E. Nölting, A. Braun und G. Thesmar (diese Berichte **34**, 2248 [1901]) und E. Nölting und G. Thesmar (diese Berichte **35**, 631 [1902]) auf anderem Wege erhalten wurde.

¹⁾ F. Lacour, Beiträge zur Kenntnis des Hämamins, Inaug.-Diss. 1907, 6. In der Häminformel von Lacour sind die Valenzstriche des Eisens nur durch Druckfehler an den Kohlenstoff gekommen. — Ferner W. Küster und K. Fuchs, diese Berichte **40**, 2021 [1907].

²⁾ Vergl. Fußnote 2, S. 3985.

³⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, II. Auflage, Braunschweig 1909.

⁴⁾ H. Ley und F. Werner, diese Berichte **40**, 705 [1907].

⁵⁾ Diese Berichte **40**, 1973 [1907]. ⁶⁾ Diese Berichte **42**, 2916 [1909].