

Quecksilber-naphthylbromid ist sehr leicht löslich in Anilin, woraus größere Mengen am zweckmäßigsten umkrystallisiert werden.

Diese Methode ist also zur Darstellung von Quecksilber-naphthylbromid sehr geeignet. Ohne Zweifel würde sich durch längeres Erhitzen die Ausbeute noch steigern lassen¹⁾.

207. J. Zaleski: Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Die Magnesium-Verbindung des Mesoporphyrins.

[Aus dem Chem. Labor. des Medizin. Instituts für Frauen in St. Petersburg.]

(Eingegangen am 28. April 1913.)

Die Abhandlung von R. Willstätter und Forsén: Über Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls²⁾, veranlaßt mich, die Resultate meiner noch nicht vollkommen abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen, die fast dieselbe Frage betreffen. Ich war bestrebt, in die aus Blutfarbstoff erhaltenen Porphyrine Magnesium einzuführen; da von den beiden gegenwärtig bekannten Porphyrinen, dem Hämato- und Mesoporphyrin, das letztere eine ausgeprägtere Krystallisationsfähigkeit besitzt, die sich an seinen Estern und Metallverbindungen offenbart, so habe ich meine Versuche mit Mesoporphyrin angestellt. Alle Verfahren, vermittels welcher Mesoporphyrin oder seine Ester mit Metallen, wie Zink, Kupfer, Eisen und Mangan in Verbindung gebracht werden, geben für Magnesium keine positiven Resultate, so daß ich unter dem Einfluß der Arbeiten von B. Oddo³⁾ für den gegebenen Zweck die Grignardsche Reaktion benutzte. Da salzsaures und freies Mesoporphyrin in Äther unlöslich ist, so kamen für mich die Ester, oder richtiger gesagt, nur die Äthylester in Betracht, da der Methylester in Äther auch sehr wenig löslich ist. Die Darstellung erfolgte in folgender Weise.

In einem kleinen Kolben mit Rückflußkühler wurde ein Gemisch von 1 g Blutfarbstoff mit 1 g Magnesiumspänen und 8—10 g Jodmethyl bezw. -äthyl in 150—200 ccm absolutem Äther erwärmt. Zum Einleiten der Reaktion kann ein kleines Stückchen Jod zugesetzt werden. Schon nach 10 Minuten ist eine Farbenänderung des Kolbeninhalts bemerkbar; an den Kolbenwänden beginnen sich geringe Mengen von Krystallen einer jodhaltigen Verbindung abzusetzen. Die Ätherlösung,

¹⁾ Bei neuerlichen Versuchen haben wir die Ausbeute an Reinprodukt auf 88 % der Theorie steigern können.

²⁾ A. 396, 180 [1913].

³⁾ Seine Referate im Chem. Zentralbl.

die ursprünglich das charakteristische Spektrum des basischen Porphyrins mit 4 Bändern gibt, weist nun das Spektrum des metallischen Porphyrins mit zwei dunklen und einem helleren Bande auf, das letztere ist nur bei stärkeren Konzentrationen wahrzunehmen. Die Reaktion galt als abgeschlossen, sobald das ursprüngliche Spektrum ganz verschwunden war, was sich mit Leichtigkeit am äußersten linken Bande im Rot (λ 625—622) verfolgen läßt. Gewöhnlich trat dies 20—40 Minuten nach Beginn der Reaktion ein. Die überschüssige Magnesiumverbindung wird sodann durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol und dann Wasser zerstört, und alles in einen Scheidetrichter übergeführt. Die ätherische Schicht wird mit einer schwachen Chlorammoniumlösung und darauf mehrfach mit Wasser gewaschen. Getrocknet wird vermittlels Natriumsulfat, auf ein Volumen von 80—100 ccm eingengt und unter Erwärmen solange Ligroin hinzugefügt, bis an der Flüssigkeitsoberfläche und den Becherglaswänden eine Krystallausscheidung beginnt. Man läßt 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen, die Krystalle werden auf dem Filter gesammelt und mit destilliertem Ligroin gewaschen. Die Krystalle sind sehr klein, sie lassen sich krystallographisch nicht untersuchen; sie zeichnen sich durch starken Pleochroismus aus.

Zur Darstellung des Präparats kann auch folgender Weg beschritten werden. Die Ätherlösung wird nach dem Auswaschen mit Wasser filtriert, nahezu mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und bei schwachem Kochen mit Siedestäbchen warmes Wasser in geringen Mengen bis zur beginnenden Krystallausscheidung hinzugefügt. Hierbei werden sogar größere Krystalle erhalten, die an schnell ausgeschiedene Chlorammonium-Krystalle erinnern; da jedoch bei mikroskopischer Untersuchung neben den Krystallen auch amorphe Bildungen bemerkt wurden, so wurde das erste Darstellungsverfahren vorgezogen.

Der erhaltene Körper ist nicht besonders hygroskopisch; über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet verliert er bei halbstündigem Trocknen bei 110° etwa 0.4 %, bei längerem Trocknen ca. 0.8 % seines ursprünglichen Gewichts. Er löst sich sehr leicht in starkem Spiritus sowie in Methylalkohol; ein wenig schwerer in Äther und Aceton, sehr wenig in Benzol, Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht in Pyridin. Der Stoff schmilzt bei 335° (unkorr.).

Die ätherische Lösung des Körpers gibt bei der Spektraluntersuchung 3 Bänder; das dritte Band — zwischen E und F — ist schwächer und verschwindet bei größerer Verdünnung. Folgende Tabelle enthält die Resultate der Wellenlängen-Messungen für eine Schichtdicke von 10 mm und für drei verschiedene Konzentrationen, die etwa 2, 10 und 25 mg Substanz in 100 ccm Äther entsprechen. Die Be-

zeichnungsweise ist dieselbe, deren sich R. Willstätter in seinen Arbeiten bedient.

Konzentrationen	schwach	mittel	stark
Band I	588—577	589—576	591—573
Band II	549—536	560—552—532	562—528
Band III	—	511 . . . 497	513—494

Diese Zahlen sind sehr ähnlich, ja fast identisch mit den von R. Willstätter für das Spektrum des Rhodophyllins in alkalischer Alkohollösung gegebenen Daten¹⁾.

Der erhaltene Stoff spaltet leicht Magnesium ab und ist in dieser Hinsicht dem Rhodophyllin von Willstätter sehr ähnlich²⁾. Die alkoholischen oder ätherischen Lösungen verwandeln bei Einwirkung solcher, sogar schwacher Salzsäure-Lösungen ihr Metallspektrum in das Spektrum des sauren Porphyrins; ganz ebenso wirkt Essigsäure. Bei Einwirkung schwacher wäßriger Salzsäure auf die ätherischen Lösungen ist die Eliminierung des Magnesiums keine schnell verlaufende Reaktion und nur konzentriertere, ca. 12-prozentige Lösungen ziehen den Farbstoff leicht aus dem Äther.

Das nach Eliminierung des Magnesiums erhaltene Porphyrin stellt nicht mehr den zur Reaktion benutzten Mesoporphyrin-äthylester vor. Es krystallisiert schwer und gibt auch keine Verbindung mit Salzsäure. Es kann in feinen Krystallen erhalten werden, indem zur Lösung in Essigsäure das gleiche Volumen 40-prozentigen Alkohols hinzugefügt und darauf bei schwachem Sieden heißes Wasser in kleinen Portionen bis zur beginnenden Bildung eines Krystallhäutchens hinzugefügt wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 288°.

Die Elementaranalysen der Magnesiumverbindung sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Zur Analyse wurde die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz noch eine halbe Stunde einer Temperatur von 110° ausgesetzt.

Präparate, mit Mg und C₂H₅J dargestellt:

Nr. 1. 0.2029 g Sbst.: 0.5510 g CO₂, 0.1535 g H₂O. — 0.1727 g Sbst.: 12.7 ccm N (16.7°, 766 mm). — 0.2056 g Sbst.: 0.0116 g MgO.

Nr. 2. 0.1783 g Sbst.: 0.4809 g CO₂, 0.1342 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 0.0098 g MgO.

Nr. 3. 0.1934 g Sbst.: 0.5126 g CO₂, 0.1408 g H₂O. — 0.1985 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 751.4 mm). — 0.1715 g Sbst.: 0.0102 g MgO. — 0.1663 g Sbst. (nach Zeisel): 0.0240 g AgJ.

¹⁾ A. 358, 255 [1908].

²⁾ l. c. S. 229.

	C	Gefunden:		Mg	C ₂ H ₅
		H	N		
Nr. 1.	74.06	8.41	8.60	3.40	—
Nr. 2.	73.55	8.36	—	3.76	—
Nr. 3.	72.28	8.09	8.24	3.59	1.78

Präparate, mit Mg und CH₃J dargestellt.

Nr. 4. 0.1835 g Sbst.: 0.4898 g CO₂, 0.1463 g H₂O. — 0.1970 g Sbst.: 14.5 ccm N (19.4°, 767.6 mm). — 0.1315 g Sbst.: 0.0079 g MgO.

Nr. 5. 0.1795 g Sbst.: 0.4766 g CO₂, 0.1302 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 0.0113 g MgO.

Nr. 6. 0.1974 g Sbst.: 0.5218 g CO₂, 0.1386 g H₂O. — 0.1729 g Sbst.: 13.3 ccm N (18.4°, 767.9 mm). — 0.1418 g Sbst.: 0.0092 g MgO. — 0.1481 g Sbst. (nach Zeisel): 0.0404 g AgJ.

Nr. 7. 0.2136 g Sbst.: 0.5701 g CO₂, 0.1548 g H₂O.

Nr. 8. 0.2229 g Sbst.: 0.5957 g CO₂. — 0.1623 g Sbst. gaben nach Zeisel keinen Niederschlag.

Nr. 9. 0.2263 g Sbst.: 0.6061 g CO₂, 0.1560 g H₂O. — 0.2460 g Sbst. gaben nach Zeisel keinen Niederschlag.

Nr. 10. 0.2454 g Sbst.: 0.6596 g CO₂, 0.1773 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.0096 g MgO.

	C	Gefunden:		Mg	C ₂ H ₅
		H	N		
Nr. 4.	72.78	(8.86)	8.51	3.63	—
Nr. 5.	72.40	8.06	—	3.57	—
Nr. 6.	72.07	7.80	8.94	3.92	3.37
Nr. 7.	72.80	8.05	—	—	—
Nr. 8.	72.88	—	—	—	0
Nr. 9.	73.05	7.66	—	—	0
Nr. 10.	73.30	8.02	—	3.81	—

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, daß auf 4 Atome Stickstoff 1 Atom Magnesium kommt. Betreffs des Kohlenstoffs wäre zu bemerken, daß die einzelnen Präparate große Schwankungen aufweisen, und zwar die in Gegenwart von Äthyljodid hergestellten größere als die Präparate, die vermittleis Methyljodid dargestellt sind. Ferner wäre darauf hinzuweisen, daß die Präparate Nr. 5, 6 und 7 bei spektraler Untersuchung eine schwache Andeutung des oben erwähnten Bandes in Rot (λ 625—622) ergaben, was auf geringe Magnesiumabspaltung bei der weiteren Behandlung des Produktes hinweist. Die Bestimmungen der Alkoxy!-Gruppen nach Zeisel geben für sie nur sehr geringe Zahlenwerte oder weisen auf ihre Abwesenheit hin, so daß diese Gruppen offenbar bei der Grignardschen Reaktion sich ändern. Werden für die mit Methyljodid erhaltenen Präparate die Mittelwerte aller analytischen Bestimmungen angenommen, und zwar:

für C 72.8, N 8.78 und Mg 3.76 %, so kommen diesen Daten am nächsten folgende empirischen Formeln:

$C_{38}H_{46}O_3N_4Mg$ [C 72.40, H 7.30, N 8.89, Mg 3.81] oder

$C_{39}H_{48}O_3N_4Mg$ [C 72.66, H 7.45, N 8.70, Mg 3.72].

St. Petersburg, 25. April 1913.

208. A. Binz und K. R. Lange: Indigo-monimin.

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin¹⁾].

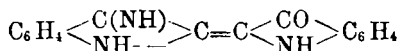
(Eingegangen am 9. Mai 1913.)

Der Reduktion des Indigos in der Küpe geht die Bildung von Kalk-Indigo oder Natron-Indigo voraus, die dann unter Abgabe von Sauerstoff zu den entsprechenden Indigweißsalzen werden²⁾. Es erscheint denkbar, daß Kalk- oder Natron-Indigo in der Zinkstaub-Küpe zum Teil mit dem dort entstehenden Zinkhydroxyd reagieren und so den grünen Küpenschlamm verursachen, dessen Natur noch unaufgeklärt ist. Zur Prüfung dieser Annahme verrührten wir Alkali-Additionsprodukte des Indigos mit Zinkhydroxyd. Dabei ergab sich zwar kein Aufschluß über die Natur des Küpenschlammes, wohl aber, als bei einem der Versuche das Zinkhydroxyd in Ammoniak gelöst wurde, ein anderes Resultat: eine reichliche Bildung von Indigo-monimin, dessen Menge sich durch Zugabe von alkoholischem Ammoniak verstärken ließ.

Die Substanz ist ein neuer Beleg dafür, daß Indigo vorzugsweise mit der einen Hälfte des Moleküls reagiert³⁾.

Thiele und Picard⁴⁾ haben versucht, durch Reduktion von Indigo-monoxim zum Imin zu gelangen und erhielten eine Substanz, von der sie sagen, sie sei sehr zersetzlich und entwickle Ammoniak. Diese Zersetzung erklärt sich aus der großen Reaktionsfähigkeit des Imins und seiner Empfindlichkeit gegen zu starke Reduktionsmittel. Unter gewöhnlichen Umständen ist die Substanz vollkommen beständig und wohlcharakterisiert.

Die Konstitution des Indigo-monimins könnte man durch die naheliegende Formel



¹⁾ 23. Mitteilung über Indigo-Verküpfung.

²⁾ Die vorige Mitteilung s. Binz und Schädel, B. 45, 586 [1912].

³⁾ Vergl. M. Claasz, B. 45, 1015 [1912]. ⁴⁾ B. 31, 1253 [1898].