

Kühl-Vorrichtungen zu schönen Nadelchen krystallisiert werden. In der Schmelz-Capillare schmilzt er bei 70°. Die Ausbeute an rohem, jedoch fast reinem Ester betrug 6.2 g, d. h. 73 % der theoretisch möglichen.

0.1255 g Sbst.: 0.1570 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O. — 0.1235 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 771 mm Hg von 19°).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 34.26, H 6.71, N 13.36.

Gef. » 34.12, » 6.90, » 13.24.

Der Oximido-kohlensäure-methylester verhält sich aussalzenden Mitteln gegenüber ähnlich wie das Äthylderivat. Er hat einen charakteristischen, an Kohlensäure-dimethylester erinnernden Geruch. Gegen Lackmus reagiert seine wäßrige Lösung neutral. Mit wäßrigen Mineralsäuren zersetzt er sich schon in der Kälte in Dimethylcarbonat und Hydroxylamin.

### 317. Hans Fischer und Heinrich Röse: Über Tetrachlor-mesoporphyrin.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 11. Juli 1913.)

Nencki und Zaleski<sup>1)</sup> haben beobachtet, daß, wenn mau Mesoporphyrin in Salzsäure löst, und mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd versetzt, man einen in grünen Nadeln krystallisierenden chlorhaltigen Farbstoff erhält. Sie sahen den Körper im wesentlichen für ein Oxydationsprodukt an, eine Ansicht, die auch Willstätter<sup>2)</sup> scheinbar vertritt, der beim Alloporphyrin eine ähnliche Reaktion beobachtete.

Durch zweckmäßige Modifikation der Bedingungen haben wir den Nenckischen Körper auch unter dem Mikroskop absolut einheitlich krystallisiert erhalten können, und es unterliegt keinem Zweifel, daß Chlorierung<sup>3)</sup> stattgefunden hat, und zwar sind vier Chloratome eingetreten, von denen eines sehr labil ist. (Näheres im experimentellen Teil.)

<sup>1)</sup> B. 34, 1000 [1901].

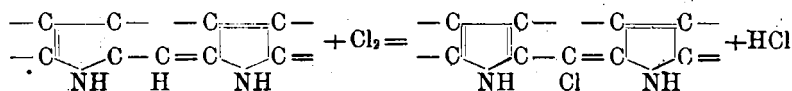
<sup>2)</sup> Willstätter und Pfannenstiel, A. 358, 247.

<sup>3)</sup> In ganz analoger Weise erhielt ich mit Hrn. Dr. Hahn einen in derben makroskopischen Prismen krystallisierenden, violett gefärbten Bromkörper. Dieser ist interessant deshalb, weil er im Gegensatz zum Chlorkörper schon beim Behandeln mit stark verdünnter Natronlauge alles Brom abgibt.

H. Fischer.

Es war nun möglich, daß nebenher eine weitgehende Zersetzung stattgefunden hatte; dies ist nicht der Fall, denn bei der Reduktion mit Natriumamalgam konnte in guter Ausbeute Porphyrinogen erhalten werden, ebenso entstand beim Erhitzen mit Natrium-methylat auf 220—230° Mesoporphyrin. Somit konnte kein tief greifender Abbau eingetreten sein, und es handelte sich darum, ob eine Substitution durch Chlor vorliegt, oder eine Addition von Salzsäure an Doppelbindungen.

Letzteres war an sich so gut wie ausgeschlossen, weil der erhaltene Körper dann gerade so gut wie das durch Addition von Wasserstoff an Mesoporphyrin entstehende Porphyrinogen farblos sein müßte; auch die Analysenresultate sind mit einer Addition nicht vereinbar. Daß Substitution vorliegt, entsprechend dem angeführten Schema



geht daraus hervor, daß beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung des Mesoporphyrins massenhaft Salzsäure frei wird unter Bildung des grünen Körpers. Einwandfrei bewiesen ist sie dadurch, daß die Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff Mesoporphyrin und nicht Porphyrinogen ergab. Die Tatsache, daß vier Chloratome eintreten, steht im besten Einklang mit dem Vorhandensein von vier Methingruppen, die die Pyrrolkerne miteinander im Mesoporphyrin verknüpfen, für deren Existenz wir schon früher<sup>1)</sup> experimentelles Material beigebracht haben. Auffallend ist nur, daß gerade ein Chloratom leicht austauschbar ist.

Es ist selbstverständlich, daß die Untersuchung fortgesetzt und insbesondere auch auf das Hämatoporphyrin und Bilirubin übertragen wird.

#### Tetrachlor-mesoporphyrin-Chlorhydrat.

2 g Mesoporphyrin wurden in 80 ccm Eisessig heiß gelöst. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde ein Gemisch von 86 ccm rauchender Salzsäure und 14 ccm 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd nicht allzu schnell zugegeben. Schon nach kurzer Zeit beobachteten man Farbumschlag nach Grün und die rote Farbe verschwindet allmählich vollständig. Nach ca. 4 Stunden war sie rein grasgrün, und es wurde durch einen Überschuß von Wasser das salzsaure Salz des neuen Farbstoffs in grünen, einheitlich krystallisierenden

<sup>1)</sup> H. 84, 262.

Nadeln abgeschieden. Bei den ersten Darstellungen war die Abscheidung amorph. Seitdem wir aber im Besitz von Krystallen sind, gelingt es durch Impfen stets den Farbstoff sofort krystallisiert zu erhalten. Er wurde abgesaugt und mit 2½-prozentiger Salzsäure ausgewaschen. Ausbeute 2 g. Zum Umkrystallisieren wurden 2 g Farbstoff in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 30 ccm 25-prozentiger Salzsäure versetzt, filtriert, und zunächst ca. 50 ccm Wasser zugegeben. Auch hier ist Impfen sehr zweckmäßig. Hat die Krystallisation einmal begonnen, so kann der weitere Zusatz des Wassers bis zur totalen Ausfällung erfolgen ohne daß amorphe Abscheidung erfolgt. Zur Analyse wurde über Chlorcalcium und Ätzkali zur Konstanz getrocknet, die nach ca. 8 Tagen erreicht wurde. Der Körper ist äußerst hygroskopisch.

0.3007 g Sbst.: 0.5783 g CO<sub>2</sub>, 0.1450 g H<sub>2</sub>O. — 0.2654 g Sbst.: 17.3 ccm N (17°, 715 mm). — 0.2420 g Sbst.: 0.2355 g AgCl.

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> (777.09). Ber. C 52.50, H 4.67, N 7.21, Cl 23.38. .  
Gef. » 52.45, » 5.40, » 7.13, » 24.07.

Löst man das salzsaure Salz in Alkohol, so zeigt die grüne Lösung im Spektroskop einen ganz schwachen Streifen im Gelb, auf Zusatz von wenig Salzsäure verschwindet er nahezu und statt dessen macht sich im Rot ein ganz feiner Streifen bemerkbar. Der spektroskopische Befund beweist, daß sicher kein unverändertes Mesoporphyrin mehr vorhanden ist, da das Spektrum einer salzsauren Lösung von Mesoporphyrin nicht zu verkennen ist. Andererseits sind die Streifen so schwach ausgebildet, daß sie möglicherweise durch sekundäre Zersetzung hervorgerufen sein können. Interessanterweise zeigt dagegen der oben kurz erwähnte vermutlich analog zusammengesetzte Bromkörper ein äußerst charakteristisches Absorptionsspektrum, und zwar noch in den stärksten Verdünnungen.

### Überführung von Tetrachlor-mesoporphyrin-Chlorhydrat in den freien Farbstoff.

Das salzsaure Salz wurde in stark verdünnter Natronlauge gelöst, wobei die grüne Farbe nach dunkelgrün umschlägt. Tritt ein rötlich-brauner Ton ein, so ist der Körper nicht rein. Bei Zusatz eines Überschusses von Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz des Körpers ab. Ein Überschuß von Natronlauge ist daher zu vermeiden. Die klare dunkelgrüne filtrierte Lösung wird durch Zusatz von Essigsäure gefällt, der erhaltene grüne Niederschlag abgesaugt und chlorfrei gewaschen. Derselbe Turnus, lösen in Natronlauge usw., wurde nochmals wiederholt, und der so erhaltene Farbstoff nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz analysiert. Auch er ist äußerst hygroskopisch.

0.2364 g Sbst.: 0.5013 g CO<sub>2</sub>, 0.1230 g H<sub>2</sub>O. — 0.2322 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 720 mm). — 0.2670 g Sbst.: 0.1900 g AgCl. — 0.2055 g Sbst.: 0.1449 g AgCl.

C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>. Ber. C 60.92, H 5.72, N 8.37, Cl 15.88.

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>. » » 57.94, » 4.87, » 7.96, » 20.14.

C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>. » » 59.50, » 5.15, » 8.17, » 15.51.

Gef. » 57.83, » 5.82, » 8.07, » 17.60, 17.44.

Aus den Analysenwerten geht hervor, daß ein Austausch von Chlor gegen Hydroxyl eingetreten sein muß, denn die gefundene Chlorzahl liegt zwar näher an Trichlor-mesoporphyrin, ist aber immer noch um ca. 1% zu hoch. Wenn aber die Substanz zum größten Teil aus Trichlor-mesoporphyrin bestehen würde, so müßte der Kohlenstoffwert ein erheblich höherer sein als tatsächlich gefunden.

Trocknet man das salzsaure Salz des Tetrachlor-mesoporphyrins im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz (2–3 Tage), so verliert der Körper ziemlich genau ein Chloratom bzw. ein Mol. Salzsäure. Zu den Analysen ist zu bemerken, daß Substanz I und II in der oben angegebenen Weise umkrystallisiert waren; III ist Rohprodukt (unter dem Mikroskop absolut einheitlich krystallisiert).

I. 0.1950 g Sbst.: 0.3795 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O. — 0.1383 g Sbst.: 8.7 ccm N (24°, 717 mm). — 0.1962 g Sbst.: 0.1915 g AgCl.

II. 0.1897 g Sbst.: 0.3720 g CO<sub>2</sub>, 0.0943 g H<sub>2</sub>O. — 0.2600 g Sbst.: 17.6 ccm N (20°, 719 mm). — 0.2100 g Sbst.: 0.2025 g AgCl.

III. 0.1585 g Sbst.: 0.3166 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O. — 0.1797 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 718 mm). — 0.1685 g Sbst.: 0.1542 g AgCl.

C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>. Ber. C 54.94, H 5.02, N 7.55, Cl 23.87.

Gef. I. » 53.08, » 5.62, » 6.69, » 24.15.

» II. » 53.48, » 5.56, » 7.35, » 23.86.

» III. » 54.48, » 6.18, » 7.36, » 22.64.

Trocknet man das oben analysierte Präparat bei 100° im Vakuum weiter zur Gewichtskonstanz, so geht wiederum ein Chlor verloren wie die Analyse lehrt.

0.2892 g Sbst.: 0.5797 g CO<sub>2</sub>, 0.1363 g H<sub>2</sub>O. — 0.3073 g Sbst.: 21.6 ccm N (17°, 713 mm). — 0.3025 g Sbst.: 0.2577 g AgCl.

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (706.17). Ber. C 57.78, H 5.14, N 7.94, Cl 20.09.

Gef. » 54.67, » 5.27, » 7.66, » 21.07.

In dem bei 100° getrockneten Chlorkörper sind jetzt zwei Chlor in dissoziierbarer Form vorhanden, denn nach dem Lösen von 0.7 g Farbstoff in verdünnter Natronlauge (braunstichige Farbe) und Fällen mit Essigsäure konnten im Filtrat 0.288 g Silberchlorid erhalten werden.

Ber. Cl 9.96. Gef. Cl 10.18.

### Reduktion von Tetrachlor-mesoporphyrin zu Mesoporphyrin.

2 g Tetrachlor-mesoporphyrinchlorhydrat wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 4 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) 3 g Phosphor

und 6 ccm Wasser  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht. Sehr schnell erfolgte der Umschlag der anfangs grünen Lösung in die schön rote der Porphyrine. Nach der angegebenen Zeit wurde vom Phosphor abgesaugt, in Wasser gegossen, und mit 33-prozentiger Natronlauge die Reaktion auf Kongo zum Verschwinden gebracht. Der voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, in stark verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und durch Zusatz von wenig Natronlauge das Natriumsalz des vermutlichen Mesoporphyrins ausgefällt.

Durch Umlösen aus heißer 2.5-prozentiger Salzsäure wurde 1 g der für das Mesoporphyrin so charakteristischen feinen Nadelchen erhalten und die Analyse bestätigte, daß salzsaures Mesoporphyrin vorlag.

0.1750 g Sbst.: 0.4045 g  $\text{CO}_2$ , 0.1095 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Ber. C 63.84, H 6.26.  
 Gef. » 63.04, » 7.0.

#### Einwirkung von Natrium-methylat.

2 g Tetrachlor-mesoporphyrin wurden mit einer 3.5 g Natrium enthaltenden, gesättigten, methylalkoholischen Lösung 5 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf  $220-230^\circ$  erhitzt. Hiernach war der Inhalt der Röhre dunkelrot, beim Öffnen war mäßiger Druck vorhanden. Durch Wasserdampf-Destillation wurde eine geringe Menge Öl abgetrieben, dann von dem abgeschiedenen Natriumsalz abfiltriert.

Durch Umkrystallisieren aus heißer 2.5-prozentiger Salzsäure in bekannter Weise wurde 0.3 g reines, krystallisiertes salzsaures Mesoporphyrin erhalten.

0.1180 g Sbst.: 9.3 ccm N ( $19^\circ$ , 720 mm).  
 $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Ber. N 8.76. Gef. N 8.61.

Aus der Mutterlange wurde durch Ansäuern eine voluminöse rotbraune Farbstoff-Fällung erzielt, die chlorfrei war und da amorph nicht näher untersucht wurde. Durch Ausäthern des Filtrates erhält man eine geringe Menge eines öligen Rückstandes entsprechend der oben erwähnten Basenfraktion.

#### Reduktion mit Natrium-amalgam.

1.1 g Tetrachlor-mesoporphyrin wurden in 70 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge gelöst und mit 70 ccm Wasser und 40 g ca. 3-prozentigem Natriumamalgam 5 Stunden lang auf der Maschine geschüttet. Nach dieser Zeit war die anfangs dunkelgrüne Lösung nahezu entfärbt. Es wurde vom Quecksilber getrennt und nach Ansäuern mit Essigsäure in der üblichen Weise durch Ausschütteln mit Chloroform usw. auf krystallisiertes Porphyrinogen verarbeitet. (Die bei dieser Verarbeitung als Nebenprodukte erhaltenen amorphen Abscheidungen wurden ebensowenig wie früher analysiert.)

Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde 0.3 g reines krystallisiertes Porphyrinogen erhalten. Schmp.  $196-197^\circ$ .

0.1271 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.3312 g CO<sub>2</sub>, 0.0994 g H<sub>2</sub>O. —  
0.1692 g Subst.: 15.5 ccm N (18°, 721 mm).

C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 71.53, H 7.42, N 9.83.

Gef. » 71.07, » 8.75, » 10.05.

### Zur Mesoporphyrin-Darstellung.

Das Mesoporphyrin wurde von Nencki und Zaleski entdeckt; mit Hilfe der von diesen Autoren angegebenen Methode erhält man nach einiger Übung nicht allzu schwierig reines Mesoporphyrin. Der Nachteil der Methode besteht darin, daß fast immer größere Mengen von Hämopyrrol und Phonopyrrol-carbonsäure entstehen, die bei der weiteren Verarbeitung hinderlich sind, da die genannten Pyrrole die unangenehme Eigenschaft besitzen, sich äußerst hartnäckig in die Farbstoff-Niederschläge hineinzusetzen. Piloty vermied zuerst diese Klippe, indem er eine Eisessig-Jodwasserstoff-Konzentration anwandte, bei der in der Tat auch nach vielstündigem Kochen die genannten Pyrrole nicht, oder höchstens in minimalen Spuren abgespalten werden. Zeitraubend und lästig ist jedoch die weitere Verarbeitung nach seiner Methode, weil nun zum Lösen der Farbstoff-Niederschläge relativ große Mengen von Salzsäure nötig sind und diese natürlich nicht nur Mesoporphyrin, sondern auch die andren Farbstoffe mitlöst. Durch unsere Methode der direkten Abscheidung des Mesoporphyrins als Natriumsalz<sup>1)</sup> wird dieser Übelstand nun gänzlich vermieden.

Denn das Natriumsalz löst sich nun leicht und praktisch restlos in 2.5-prozentiger heißer Salzsäure auf und nach der Filtration krystallisiert sofort das salzsaure Mesoporphyrin aus. Die einzige Schwierigkeit ist die, daß wenn nicht außerordentlich schnell gearbeitet wird, schon auf dem Filter die Krystallisation beginnt, weshalb wir prinzipiell die Filter noch einmal mit sehr stark verdünnter Natronlauge behandeln, filtrieren, durch Zusatz von Natronlauge wiederum das praktisch unlösliche Natriumsalz des Mesoporphyrins abscheiden usw.

Die stark gefärbte Mutterlauge des Natriumsalzes enthält die Farbstoffe, die als Nebenprodukte (ca. 50%, Pilotys »Phonoporphyrin«, B. 46, 2020 [1913]) entstehen und diese werden von uns seit langer Zeit, nachdem sie sich zur Gewinnung von Mesoporphyrin und Porphyrinogen als wertlos erwiesen hatten, zur präparativen Gewinnung von Roh-hämopyrrol und Phonopyrrol-carbonsäure benützt.

In ähnlicher Weise scheiden wir auch bei der Hämatorphyrin-Darstellung dieses zuerst als Natriumsalz ab, wobei zu bemerken ist, daß das Hämatorphyrin-Natrium erst bei bedeutend stärkerer

<sup>1)</sup> Vergl. H. 84, 278; vorteilhafter ist es, das Rohprodukt statt in verdünnter Natronlauge in schwachem Ammoniak zu lösen und dann, nach der Filtration, mit Natronlauge das Natriumsalz zu fällen.

Konzentration der Natronlauge (wie beim Mesoporphyrin) ausfällt. Aus kalter 2,5-prozentiger Salzsäure krystallisiert dann das salzsaure Salz des Hämatoporphyrins sofort. Die Ausbeute an reinem Material beträgt ca. 40%. Es erscheint dies bemerkenswert deshalb, weil die Ausbeuten der bisherigen Autoren an Hämatoporphyrin (90%) sich nicht auf krystallisiertes Salz, sondern auf freies amorphes Porphyrin beziehen.

### 318. H. Staudinger, R. Endle und J. Herold: Über die pyrogene Zersetzung von Butadien-Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 12. Juli 1913.)

Da Butadien-Kohlenwasserstoffe nach einer Reihe von Verfahren auf pyrogenem Wege gewonnen werden<sup>2)</sup>, so bot es Interesse, das Verhalten dieser Körper bei höherer Temperatur kennen zu lernen.

Einige Resultate seien im Folgenden mitgeteilt, um bei der intensiven Bearbeitung dieses Gebietes die ungestörte Weiterarbeit zu sichern.

Bisher wurde hauptsächlich das Verhalten von Isopren bei höherer Temperatur untersucht, und das interessanteste Ergebnis war die Beobachtung, daß sich Isopren beim Durchleiten durch eine auf 750° erhitzte Röhre zu 45—55% in einen Teer verwandelt, der nach Aussehen und Zusammensetzung ganz dem Steinkohlenteer gleicht. In dem Teer lassen sich nachweisen: Benzol, Toluol, Naphthalin,  $\alpha$ -Methyl-naphthalin, Anthracen und höher molekulare Kohlenwasserstoffe, so Chrysen. Der Rest des Isoprens wird in leichtflüchtige Bestandteile: Butadien, und in Gase: Wasserstoff, Methan und Äthylen verwandelt, ferner entsteht Retortenkohle.

Um die Zwischenprodukte bei der Umwandlung kennen zu lernen, wurde die Zersetzung des Isoprens sowohl im Vakuum vorgenommen, als auch bei tieferer Temperatur.

Bei 400—500° und bei Atmosphärendruck ist Isopren zum Teil noch beständig, zum Teil wird es zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen

<sup>1)</sup> Ein Teil der Versuche ist von Hrn. Dipl.-Ing. Herold im Chemischen Institut Karlsruhe ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Staudinger und H. W. Klever, Darstellung von Isopren, B. 44, 2212 [1911]; Harries und Gottlob, A. 388, 228; ferner Elberfelder Farbwerke, D. R.-P. 241895; C. 1912, I, 175.