

Tabelle 6.

Fraktionierte Adsorption von Trypto-Clupeon mit Fe(OH)_3 bei $\text{pH} = 8.6$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)	$[\alpha]_D$ (für N ber.)
Ausgangslösung	—	—	— 253
Restlösung nach 1-malig. Adsorpt.	1.0	12	— 248
" " 2- " "	1.3	24	— 249
" " 3- " "	1.9	44	— 237
" " 4- " "	3.1	64	— 250
" " 5- " "	6.2	76	— 245

Tabelle 7.

Fraktionierte Adsorption von Trypto-Clupeon mit Fe(OH)_3 bei $\text{pH} = 7.0$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)	$[\alpha]_D$ (für N ber.)	N/NH_2
Ausgangslösung	—	—	— 249	10.2
Restlösung nach 1-malig. Adsorpt.	1.5	16	— 205	10.0
" " 2- " "	2.0	33	— 169	9.5
" " 3- " "	3.0	48	— 146	8.4
" " 4- " "	4.1	71	— 139	8.4

Tabelle 8.

Fraktionierte Adsorption von Trypto-Clupeon mit Fe(OH)_3 bei $\text{pH} = 5.5$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)	$[\alpha]_D$ (für N ber.)	N/NH_2
Ausgangslösung	—	—	— 203	11.0
Restlösung nach 1-malig. Adsorpt.	1.5	14	— 181	10.6
" " 2- " "	2.0	28	— 178	11.0
" " 3- " "	3.3	46	— 133	8.4
" " 4- " "	4.6	65	— 130	8.3

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

213. Richard Kuhn, Ludwig Brann, Carl Seyffert und Max Furter: Über katalytische Hydrierung des Hämins.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 26. März 1927.)

Die Feststellung, daß sehr geringe Veränderungen im Molekül des Hämins von entscheidendem Einfluß auf Katalase- und Peroxydase-Wirkung sind¹⁾, hat die Probleme der Konstitution des Blutfarbstoffs in den Kreis unserer Betrachtungen gerückt.

¹⁾ R. Kuhn und L. Brann, B. **59**, 2370 [1926]. Diese Versuche haben die frühere Annahme (Hsien Wu, Journ. Biochem. Tokio **2**, 173, 181, 189, 195 [1923]), daß zwischen Fe-Gehalt und katalytischer Wirksamkeit Parallelität herrsche, widerlegt.

Es galt insbesondere den Vergleich von Hämin und Meso-hämin auszugestalten und die früheren Befunde mit Präparaten verschiedener Herkunft und verschiedener Darstellungsweise zu überprüfen. Die mit verschiedenen Hämin-Präparaten gewonnenen Ergebnisse teilen wir an anderem Orte mit. Der Versuch, Meso-hämin zum Zwecke des Vergleichs mit nach J. Zaleski²⁾ dargestellten Präparaten durch katalytische Hydrierung von Hämin nach H. Fischer und A. Hahn³⁾ zu gewinnen, nahm einen unerwarteten Verlauf. H. Fischer und A. Hahn haben Hämin in $n/10$ -Natronlauge mit kolloidalem Palladium hydriert. Sie geben die aufgenommene Wasserstoff-Menge nicht an und haben das Hydrierungsprodukt nicht in krystallisierter Form isoliert⁴⁾. Ihr Beweis für die Bildung von Meso-hämin beruht auf der Isolierung kleiner Mengen von Methyl-äthyl-maleinimid unter den Produkten des oxydativen Abbaues.

Wenn man Hämin, in etwas mehr als der berechneten Menge verd. Natronlauge gelöst, mit Palladium-Kohle oder mit Platinoxyd und Wasserstoff schüttelt, so werden nicht 3 bzw. 2 Wasserstoff-Moleküle aufgenommen, wie es die Bildung von Meso-hämin erfordern würde⁵⁾, sondern nur ein einziges. Trotz vieler Mühe gelang es weder die Hydrierung über diesen Punkt hinauszuführen, noch das Hydrierungsprodukt krystallisiert zu erhalten. Letzteres ist nicht verwunderlich, da auch in Natronlauge gelöstes Hämin sich nicht in dieses zurückverwandeln lässt⁶⁾. Entscheidend für die präparative Aufarbeitung war es, das Lösungsmittel zu wechseln. In einem Gemisch von reinem Pyridin und Chloroform übertragen Palladium- und Platin-Kohle ebenfalls genau 1 Mol Wasserstoff auf Hämin. Die hydrierte Verbindung, der wir den Namen Dihydro-hämin geben, wird durch Eingießen in heißen, mit Natriumchlorid gesättigten Eisessig mit einer Ausbeute von über 75 % d. Th. in krystallisierter Form gewonnen. In der elementaren Zusammensetzung ist das Produkt vom Hämin nicht zu unterscheiden, und auch die Absorptionsspektren für Hämin und Dihydro-hämin stimmen außerordentlich nahe überein. Die beiden Verbindungen sind aber scharf unterscheidbar durch ihre katalytische Wirksamkeit und durch den Gehalt an „aktivem Wasserstoff“. Hämin entwickelt, wie wir übereinstimmend mit H. Fischer und J. J. Postowsky⁷⁾ finden, mit Methylmagnesiumjodid eine Gasmenge, die 3 Molen Methan entspricht. Dihydro-hämin gibt unter gleichen Bedingungen 5 Mole Gas. Beide Wasserstoffatome, die bei der Hydrierung aufgenommen wurden, finden wir in aktiver Form wieder.

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **43**, 11 [1904].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **91**, 181 [1914]; vergl. dazu auch H. Fischer und B. Pützner, Ztschr. physiol. Chem. **154**, 39 [1926], und zwar S. 40 f.

⁴⁾ Auch neuere Hydrierungsversuche mit Porphyrinen von A. Papendieck, Ztschr. physiol. Chem. **152**, 212 [1926], entbehren quantitativer Angaben.

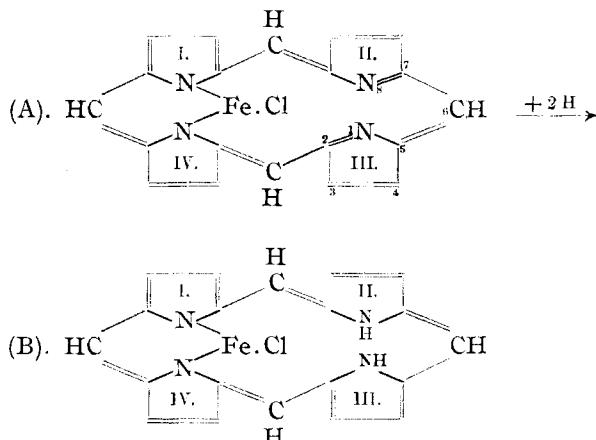
⁵⁾ 3 Mole H_2 entsprechen den neueren Anschauungen W. Küsters (W. Küster und W. Heess, B. **58**, 1022 [1925]) und auch H. Fischers (Ztschr. angew. Chem. **38**, 981 [1925]) 2 Mole H_2 gemäß den früheren Formbildern H. Fischers, Ergebn. d. Physiol. **15**, 227 [1916].

⁶⁾ W. Küster, Ztschr. physiol. Chem. **66**, 212 [1910]. — W. Küster in E. Abderhaldens Handbch. biolog. Arbeitsmeth. I, 8, Berlin und Wien 1922, S. 210 ff.

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. **152**, 300 [1926].

Die Gewinnung eines Dihydro-hämins mit 5 „aktiven Wasserstoffatomen“ scheint uns für die Konstitution des Hämins von unmittelbarer Bedeutung zu sein. Da Hämin und Meso-hämin beide nur 3 „aktive Wasserstoffatome“ besitzen, ist der Dihydrokörper wohl kein Zwischenprodukt der Meso-hämin-Bildung aus Hämin. Warum sollten durch weitere Aufnahme von Wasserstoff 2 aktive Wasserstoffatome wieder verschwinden? Die zweite Frage, die sich erhebt, betrifft die Stellen des Hämin-Moleküls, die den katalytisch erregten Wasserstoff addieren. Die Hydrierung der ungesättigten Seitenketten ist auszuschließen. Wir kennen kein Beispiel dafür, daß die Hydrierung eines Äthylen zum Äthan oder die Halbhydrierung eines Butadiens zum Auftreten von 2 neuen aktiven Wasserstoffatomen führt. Würde der mitunter angenommene Acetylen-Rest dem Wasserstoff Aufnahme gewähren, so sollte umgekehrt der Dihydrokörper 1 aktives H-Atom weniger enthalten als Hämin. Wir stellten nämlich fest, daß Phenyl-acetylen bei der Bestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinooff nahezu 1 Mol Methan entwickelt. Es bleibt somit nur übrig, die Angriffsstelle des Wasserstoffs im Kern zu suchen. Hier geben wir nun unter den verschiedenen Möglichkeiten der Addition an ein konjugiertes System von 2 Pyrrolenen den Vorzug, so daß die beiden aktiven H-Atome an Stickstoff zu sitzen kommen. Dabei können wir uns auf Versuche von R. Kuhn und A. Winterstein⁸⁾ stützen, die den Beweis J. Thieles für die endständige Addition von Wasserstoff auf Verbindungen mit 3 und mehr konjugierten Doppelbindungen erweitern.

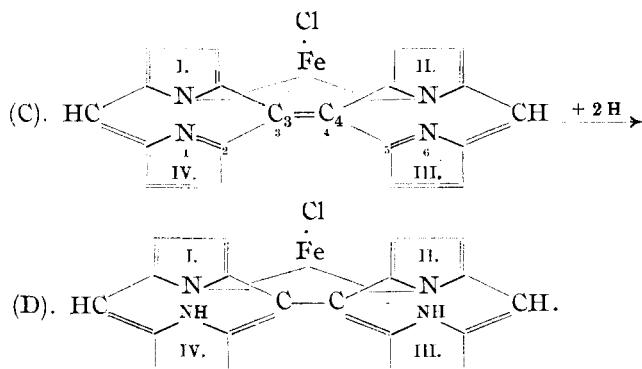
W. Küsters⁹⁾ Hämin-Formel, die unter Weglassung der Seitenketten durch A dargestellt wird, würde für das Dihydro-hämin unter 1,8-Addition zu Formel B führen, wobei die vollständige Konjugation der Doppelbindungen im Molekül erhalten bleibt:



⁸⁾ Helv. chim. Acta (im Druck).

⁹⁾ Aus den zahlreichen Veröffentlichungen heben wir hervor: Ztschr. physiol. Chem. **82**, 463 [1912]. W. Küster in E. Abderhaldens Handbch. biolog. Arbeitsmeth. I, 8, Berlin und Wien 1922, S. 319. — W. Küster, Ztschr. physiol. Chem. **163**, 281 [1927].

Die von H. Fischer¹⁰⁾ befürwortete Formulierung C, die sich zur Hälfte an R. Willstätters¹¹⁾ Hämin-Bild anlehnt, würde eine 1.6-Addition des Wasserstoffs an 2 Stickstoffatome gestatten:



Dabei müßte aber die Äthylen-Brücke und damit die unmittelbare Konjugation zwischen den Kernen I und II verschwinden. Wenn H. Fischer das Porphin bzw. das Hämin mit dem Indigo vergleicht¹²⁾, so wäre das Dihydro-hämin D dem Indigweiß an die Seite zu stellen. Es gelingt uns, wie erwähnt, nicht, Hämin und Dihydro-hämin spektroskopisch zu unterscheiden. W. Küsters Auffassung des Hämins scheint uns daher den neuen Dihydrokörper besser zu erklären.

Der übereinstimmende Spektralbefund bestimmt uns auch, eine 1.6-Addition an zwei Methingruppen auszuschließen. Die entstehenden CH₂-Gruppen könnten wie im Fluoren¹³⁾ mit Methylmagnesiumjodid reagieren. Sie würden aber die Konjugation im Porphin-Skelett vollständig unterbrechen und eine wesentliche Änderung des Farbcharakters bedingen. Aus demselben Grunde ist eine Addition an ein konjugiertes System Methingruppe..... Pyrrolen-Stickstoff sehr wenig wahrscheinlich.

Das dritte „aktive Wasserstoffatom“ des Hämins soll nach H. Fischer und J. J. Postowsky⁷⁾ durch das Chlor-Atom der FeCl-Gruppe vorgetäuscht werden. Sie berufen sich darauf, daß nach B. Oddo¹⁴⁾ Eisen(III)-chlorid mit Methylmagnesiumjodid unter Entwicklung von Chlormethyl reagiert, und auf ihre eigene Beobachtung, daß 1 Mol Triphenyl-chlor-methan nach Zerewitinoff 1/2 Mol Gas liefert. Die Angabe von B. Oddo fanden wir bestätigt. Die Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogenid auf Triphenyl-chlor-methan verläuft aber nicht im Sinne von H. Fischer und J. J. Postowsky. E. Späth¹⁵⁾ hat 95 % d. Th. Methyl-triphenyl-methan erhalten. Wir konnten in Übereinstimmung damit bei der Zerewitinoff-Bestimmung von Triphenyl-chlor-methan auch nicht

¹⁰⁾ H. Fischer und H. Röse, Ztschr. physiol. Chem. **89**, 255 [1914].

¹¹⁾ R. Willstätter und M. Fischer, Ztschr. physiol. Chem. **87**, 423 [1913]; A. **400**, 182 [1913]; R. Willstätter und A. Stoll, Unters. üb. Chlorophyll, Berlin 1913, S. 42.

¹²⁾ H. Fischer und P. Halbig, A. **448**, 193 [1926].

¹³⁾ V. Grignard und Ch. Courtot, Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1493, C. **1911**, II 48. — Die von H. Fischer und J. J. Postowsky (a. a. O. 7) untersuchten Dipyrrol-methane reagieren nicht nach Zerewitinoff.

¹⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **44**, II 268 [1914]. ¹⁵⁾ Monatsh. Chem. **34**, 1965 [1913].

spurenweise Gasentwicklung beobachteten. Daß bei der Analyse von Hämin kein Methylchlorid entweicht, haben wir durch Schütteln des Gases mit alkohol. Kalilauge¹⁶⁾ bewiesen. Das bei Einwirkung von Grignard-Lösung auf Eisen(III)-chlorid entweichende Methylchlorid ließ sich im Kontrollversuch mit Silbernitrat spielend nachweisen. Übrigens liefert auch Jod-Hämin ($>\text{Fe.J}$ an Stelle von $>\text{Fe.Cl}$) nach Zerewitinoff 3 Mole Gas. Jodmethyl kann dabei nicht in Erscheinung treten, da es unter den Bedingungen der Volum-Messung (9°) flüssig bzw. im Pyridin gelöst wäre. Ob das Hämin neben den beiden Carboxylgruppen noch ein drittes aktives Wasserstoffatom besitzt, oder ob eine andersartige Reaktion das dritte Volumen Gas liefert, ist damit noch nicht entschieden. Diese Frage wird eingehender zu prüfen sein, weil sie über die Art der Komplexbildung zwischen Metall und Porphyrin Entscheidendes aussagen dürfte.

Ist R. Willstätters¹⁷⁾ Annahme richtig, daß Mg und FeCl_3 in Analogie mit den von H. Ley und von L. Tschugaeff erforschten Metallderivaten der Säure-imide¹⁸⁾ 2 Wasserstoffatome an Stickstoff ersetzen, dann gingen bei der Komplexbildung 2 aktive H-Atome verloren; nähme man z. B. die Einführung von Mg mit $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ nach R. Willstätter¹⁸⁾ vor, so müßten 2 Mole Methan entweichen. Sind dagegen K. Kunz und A. J. Kreß¹⁹⁾ mit ihrer sonderbaren Vermutung im Recht, daß Metall als solches aufgenommen wird bzw. daß im Hämin eine FeCl_3 -Gruppe mit einwertigem Eisen vorliegt, so sollten Metallkomplex und Porphyrin in der Zahl der aktiven Wasserstoffatome übereinstimmen.

Für Meso-porphyrin-Dichlorhydrat fanden wir 5 aktive H-Atome, was mit H. Fischer und J. J. Postowsky²⁰⁾ übereinstimmt, die für Meso-porphyrin-Dimethylester 1 angeben. Auf freies Meso-porphyrin entfallen somit 3. Für das komplexe Kupfersalz dieses Porphyrins fanden wir 3, für Meso-hämin ebenfalls 3. Es könnte scheinen, als wäre damit der Theorie von K. Kunz und A. J. Kreß eine Stütze verliehen. Wir wollen aber unsere Befunde nicht in diesem Sinne gedeutet wissen, bevor nicht weitere Kompleksalze, namentlich von carboxyl-freien Porphyrinen, untersucht sind.

Mit Platinoxyd²⁰⁾ konnten wir in wäßrig-alkalischer Lösung die Hydrierung des Hämins ebenso wie mit den anderen Kontaktmetallen nur bis zur Dihydrostufe durchführen. Wendet man denselben Katalysator in einem Gemisch von Piperidin und Chloroform an, so geht die Wasserstoff-Aufnahme weiter und macht erst nach Absorption von etwa 10 Molen H_2 halt. Dabei findet keine Abspaltung von Fe statt. Das erhaltene „Perhydro-hämin“, das noch nicht in krystallisiertem Zustand vorliegt, gibt noch das charakteristische Hämin-Spektrum. Es ist stark basisch und löst sich leicht in stärkerer Salzsäure im Gegensatz zu den bekannten Häminen. Es ist ferner leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Der Chloroform-Lösung

¹⁶⁾ Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Chlormethyl mit alkoholischer Lauge vergl. P. Petrenko-Kritschenko, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 23 [1925], und zwar S. 29 ff., **116**, 313 [1925].

¹⁷⁾ R. Willstätter und H. Fritzsche, A. **871**, 39 [1909], und zwar S. 49; R. Willstätter und A. Stoll, a. a. O. 11, und zwar S. 9.

¹⁸⁾ R. Willstätter und A. Stoll, a. a. O. 11, S. 328 ff. ¹⁹⁾ B. **60**, 367 [1927].

²⁰⁾ R. Adams und R. J. Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2071 [1923].

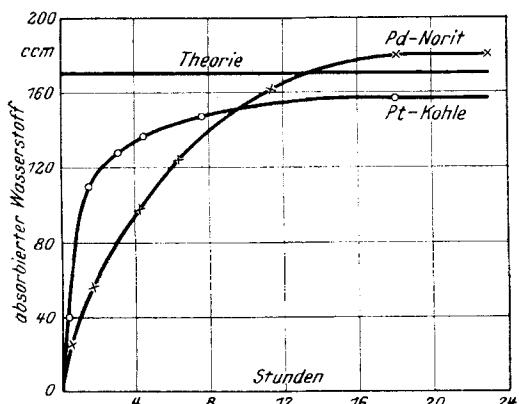
kann es sowohl durch Salzsäure wie durch Alkali entzogen werden. Wir vermuten in ihm ein kompliziertes Gebilde aus mehreren Pyrrolidin-Ringen, dem die farbgebenden Methingruppen erhalten geblieben sind. Die Methingruppen scheinen demnach für den Farbcharakter wichtiger zu sein als die durchgehende Konjugation der Doppelbindungen im Porphin.

Die Fähigkeit, Hydroperoxyd katalytisch zu zersetzen, ist durch die weitgehende Hydrierung erloschen. Wie sehr die quantitative Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit geeignet ist, verschiedene Hämine zu unterscheiden, geht aus der anschließenden Tabelle hervor. Die Wirksamkeit von α -Chlor-Hämin ist in jedem Falle gleich 100 gesetzt. Die starke Abhängigkeit der Reihenfolge von den Versuchs-Bedingungen erörtern wir an anderer Stelle.

Versuchsansatz	t (Min.)	Hämin	Dihydro- hämin	Meso- hämin	„Perhydro- hämin“
Prim. Phosphat mit 0.005-n. Pyridin					
(vergl. experiment. Teil 4 A ¹)	30	100	85	43	—
75-proz. Pyridin (vergl. 4 B 1 ¹)	15	100	314	606	—
75-proz. Pyridin (vergl. 4 B 2 ¹)	5	100	178	200	0

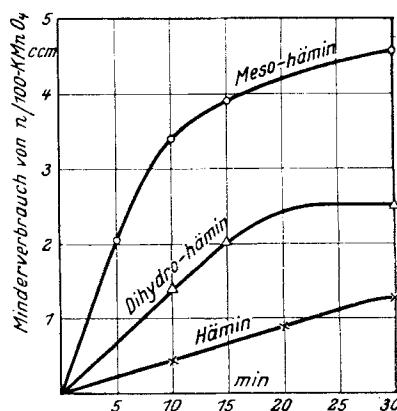
Man erkennt, daß in schwach saurer Lösung ($\text{pH } 5.3$) die Wirksamkeit bei steigender Wasserstoff-Beladung des Moleküls stetig abnimmt²¹). In 75-proz. Pyridin nimmt dagegen die Wirksamkeit von Hämin über Dihydro-hämin zum Meso-hämin sehr stark zu, um erst beim „Perhydro-hämin“ unmeßbar klein zu werden (Fig. 2). Es sind die ersten Anzeichen für das Vorliegen gesetzmäßiger Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und katalytischer Wirksamkeit¹), die hier zutage treten.

Fig. 1.



Hydrierungs-Geschwindigkeiten.

Fig. 2.

 H_2O_2 -Zersetzung durch 0.6 mg Katalysator in 75-proz. Pyridin.

²¹) Unsere frühere Angabe (a. a. O. 1), daß in sek. Natriumphosphat gelöstes Meso-hämin bei $\text{pH } 5$ Hydroperoxyd katalytisch nicht zersetzt, fanden wir bei verschiedenen Präparaten bestätigt. Es gelang nun, die Wirksamkeit des Hämins durch Lösen in verd. Pyridin wesentlich zu steigern, und unter diesen Bedingungen betätigten sich auch Meso-hämin, wenn auch schwächer, katalatisch.

Tabelle I.
Übersicht über die Hydrierungsversuche.

Nr.	Hämim (g)	Lösungsmittel		Katalysator	Hydri- erungs- dauer (Stdn.)	Wasserstoff-Verbrauch		H_2 -Ver- brauch des Kataly- sators (ccm H_2)	Mole H_2 auf 1 Mol Hämim
						t (°)	p (mm)		
1	10.0	310 ccm $n/_{10}$ -NaOH		2 g Pd-Norit	6 $^{1\frac{1}{2}}$	410	16	725	5.0
2	4.5	200 ccm $n/_{10}$ -NaOH		1 g Pd-Norit	1 $\frac{1}{2}$	150	12	720	0.1 ¹⁾
3	10.0	155 ccm $n/_{5}$ -NaOH		0.5 g Platinoxyd	9	560	16	722	1.12
4	4.5	24 ccm Pyridin + 50 ccm Chloroform		1 g Pd-Norit	20	170	13	720	0.1 ¹⁾
5	4.5	20 ccm Pyridin + 50 ccm Chloroform		1.3 g Pd-Norit	15	180	13	715	0.99
6	4.5	20 ccm Pyridin + 40 ccm Chloroform		0.1 g Pt-Kohle	17	172	13	725	1.04

¹⁾ Katalysator vor Zusatz des Hämims mit H_2 gesättigt.

Tabelle 2.
Bestimmungen nach Zerewitinoff.

Nr.	Substanz	Mol.- Gew.	Einwage (mg)	t (°)	p (mm)	Methan		ccm Methan (korrig.)	Aktive H-Atome	
						ber.	gef.		ber.	gef.
1	Chlor-Hämim	651.5	70.25	7.90	9	702	7.20	7.02	3.0	2.92
2	Chlor-Hämim	651.5	71.32	8.17	9	702	7.30	7.24	3.0	2.98
3	Jod-Hämim	743	105.36	10.50	9	702	9.45	9.40	3.0	2.98
4	Dihydro-hämim I	653	104.62	20.01	9	700	17.85	17.85	5.0	5.00
5	Dihydro-hämim II	653	74.70	13.20	0	760	12.71	13.20	5.0	5.19
6	Dihydro-hämim III	653	76.10	13.40	0	760	12.98	13.40	5.0	5.16
7	Meso-hämim I	657	49.79	6.05	II	712	5.08	5.40	3.0	3.18
8	Meso-hämim II	657	30.88	3.50	II	712	3.15	3.15	3.00	3.00
9	Kupfer-Meso-porphyrin	624	51.09	5.62	0	760	5.47	5.62	3.0	3.08
10	Meso-porphyrin-Dichlorhydrat	640	51.85	10.30	II	712	9.05	9.27	5.0	5.12
11	Triphenyl-chlor-methan	278.5	115.225	0	9.3 ¹⁾	0	0	0	0	0
12	Phenyl-acetylén	102	149.0	31.50	I2	712	32.5	28.4	1	0.88

¹⁾ Für 1 Mol. berechnet.

Beschreibung der Versuche.

1. Hydrierung (C. Seyffert).

Über die Menge des in jedem Hydrierungsversuch aufgenommenen Wasserstoffs gibt Tabelle I, über den zeitlichen Verlauf Fig. I Auskunft.

Isolierung des Dihydro-hämins (C. Seyffert).

Nach beendeter Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert und die Pyridin-Chloroform-Lösung von 4.5 g Hämin langsam unter lebhaftem Röhren in 500 ccm heißen, mit Kochsalz gesättigten Eisessigs eingetragen, dem kurz vorher 3—4 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) zugesetzt sind. Man hält die Temperatur noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100—105°. Beim Stehen in der Kälte krystallisieren über Nacht 3.5 g Dihydro-hämin aus. Man wäscht mit etwa 80-proz. Essigsäure, die etwas Salzsäure enthält, dann mit immer stärker verdünnter, etwas HCl enthaltender Essigsäure, zuletzt noch kurz mit kaltem Wasser. Die Krystalle sind im durchfallenden Licht tief braunrot, äußerlich erscheinen sie dunkler als Hämin und zeigen schwächeren Oberflächenschimmer, was aber durch die geringere Größe der Krystalle bedingt sein kann. Die Löslichkeits-Eigenschaften sind denen des Hämins sehr ähnlich. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0.3958 g Sbst., mit Magnesiumperhydrol E. Merck aufgeschlossen, verbrauchten 6.36 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃. — 0.3983 g Sbst., nach demselben Verfahren aufgeschlossen, verbrauchten 11.92 ccm $n/_{20}$ -KMnO₄. — 3.451 mg Sbst.: 0.272 ccm N (20°, 734 mm). C₃₄H₃₂O₄N₄FeCl (651.5). Ber. N 8.60, Cl 5.44, Fe 8.57. Gef. N 8.87, Cl 5.19, Fe 8.35.

Molekulargewichts-Bestimmung nach H. Carlsohn²²⁾: 1.022 mg Sbst. in 71.44 mg Campher: $\Delta = 1.0 \pm 0.2^{\circ}$. — 1.55 mg Sbst. in 80.32 mg Campher: $\Delta = 1.3 \pm 0.2^{\circ}$.

C₃₄H₃₂O₄N₄FeCl. Ber. M.-G. 652. Gef. M.-G. 600 (± 120), 610 (± 90).

2. Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs“ nach Zerevitinoff (M. Furter).

Die Präparate I—III von Dihydro-hämin entsprechen den Darstellungen 4—6 der Tabelle I. Die Meso-hämin-Präparate wurden aus Meso-porphyrin nach J. Zaleski bereitet, ebenso das Cu-Salz des Meso-porphyrins. Das Jod-Hämin wurde aus Rinderblut mit viel Jodnatrium und Eisessig nach dem Vorbilde der Hämin-Darstellung M. Schalfejeffs in prachtvollen, metallglänzenden Krystallen gewonnen.

3. Spektroskopische Befunde (L. Brann und C. Seyffert).

Großer Gitter-Spektrograph, System Zeiß-Formánek²³⁾. Etwa 0.1%ige Lösungen in reinem Pyridin. Wir führen die optischen Schwerpunkte der Absorptionsstreifen an, deren möglicher Fehler $\pm 1 \mu\mu$ beträgt. Die Unterschiede zwischen Hämin und Dihydro-hämin einerseits, zwischen Meso-hämin und Perhydro-hämin andererseits liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Substanz	Wellenlängen in $\mu\mu$		Intensitäten
Hämin	557.0	526.7	annähernd gleich
Dihydro-hämin	557.3	526.7	annähernd gleich
Meso-hämin	546.8	517.9	I stärker als II
„Perhydro-hämin“	548.8	518.9	I stärker als II

²²⁾ B. 60, 473 [1927].

²³⁾ Ausführliche Beschreibung bei H. E. Fierz-David, Künstl. organ. Farbstoffe (J. Springer, Berlin 1926), S. 644 ff.

4. Katalytische Wirkungen (L. Brann).

Mit Benzidin als Acceptor sind in schwach essigsaurer Lösung Dihydro- und Perhydro-hämin sehr stark peroxydatisch wirksam. Ersetzt man das Hydroperoxyd durch Trimethylamin-N-oxyd, so wird, wenn auch langsamer, ebenfalls ein schöner blauer Farbstoff gebildet. Quantitativ wurde die Katalase-Wirkung unter verschiedenen Bedingungen verglichen.

A. In wäßriger Lösung. 3 mg Katalysator, in 3 ccm 2.5-proz. Pyridin kalt gelöst, zu 200 ccm 0.017-n. Hydroperoxyd, das m_{50} -prim.-Kaliumphosphat enthält. Pyridin-Gehalt des Reaktionsgemisches 0.005-n. Die Zahlen geben Hydroperoxyd-Zersetzung in ccm n_{10} -Kaliumpermanganat an. 0°.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro-hämin	Meso-hämin
10	12.4	10.8	1.4
15	15.7	11.5	6.2
30	21.5	18.2	9.2

B1. In 75-proz. Pyridin. 0.6 mg Katalysator in 25 ccm 75-proz. reinstem Pyridin; Hydroperoxyd-Konzentrat. = 0.017-n. Ohne Puffer bei 0°. Nach den angegebenen Zeiten wurden Proben von je 5 ccm entnommen, angesäuert und mit n_{100} -Kaliumpermanganat titriert.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro-hämin	Meso-hämin
5	—	0.25	2.05
10	0.40	1.39	3.38
15	0.60	2.01	3.88

B2. Alle Bedingungen wie im vorstehenden Versuch, aber 1.8 mg Katalysator.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro- hämin	Meso- hämin	Perhydro- hämin
5	3.10	5.78	6.49	—
10	4.22	7.58	7.69	0.05
15	5.02	9.53	8.47	0.15

213. Heinz Ohle und Gertrud Berend: 2-Keto-gluconsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. März 1927.)

Wie wir früher¹⁾ mitgeteilt haben, erhält man durch Oxydation der β -Diaceton-fructose (I) mit Kaliumpermanganat eine noch acetonhaltige Säure $C_{12}H_{18}O_7$ (II), die nach der Hydrolyse eine neue Keto-hexonsäure lieferte. Für diese Säure kommen auf Grund ihrer Genese nur die Formeln einer 2-Keto-gluconsäure (III) oder die einer 5-Ketomannonsäure in Frage. Wir haben seinerzeit ohne nähere Begründung der I. Formulierung den Vorzug gegeben und können nunmehr den Beweis für diese Auffassung erbringen.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten mußte sich durch die Oxydation unserer Säure treffen lassen. Nimmt man sie in saurer Lösung vor, so war zu erwarten, daß 2-Keto-gluconsäure in 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. *d*-Arabonsäure zerfällt, die dann zu *d*-Arabo-trioxy-glutarsäure

1) B. 58, 2577 [1925].