Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs.

VII. Vorläufige Mitteilung.

Von

L. Marchlewski und St. Mostowski.

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.)

(Der Redaktion zugegangen am 3. April 1907.)

In der vorliegenden Mitteilung beabsichtigen wir über einige Versuche zu berichten, die sich auf die Frage nach der Einheitlichkeit des Hämopyrrols beziehen.

Küster ist bekanntlich der Ansicht, daß der durch Reduktion des Hämins mit Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Jodphosphonium entstehende Körper, welcher nach den von dem einen von uns mit seinen Mitarbeitern gelieferten Beweisen tatsächlich als Pyrrolabkömmling zu betrachten ist, ein Gemisch von mindestens zwei Körpern ist, welche sich durch den Grad ihrer Basizität unterscheiden. Diese Ansicht stützt Küster auf folgender Beobachtung.¹⁾ Das aus 5 g Hämin erhaltene Hämopyrrol wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und die saure Lösung ausgeäthert. Dabei wurde eine sehr veränderliche Substanz von Pyrrolcharakter zugleich mit Essigsäure extrahiert. Aus dem alkalisch gemachten Destillat läßt sich nach Küster, dann durch Äther ein scheinbar weniger verändertes Pyrrolderivat isolieren. Beide Körper wurden dann getrennt der Oxydation unterworfen und hierbei zum Teil kristallinische Produkte erhalten. Nach den neuesten Versuchen Küsters, über welche er in der Stuttgarter Naturforscher-Versammlung referierte, sollen beide Körper ein und dasselbe Oxydationsprodukt liefern, nämlich Methyl-Äthylmaleinsäureanhydrid.

Wir haben die Frage nach der Einheitlichkeit oder Zu-

¹⁾ Ann. d. Chemie, Bd. CCCXLVI, S. 9 (Fußnote), 1906.

sammengesetztheit des Hämopyrrols von einem anderen Gesichtspunkte aus geprüft. Wie der eine von uns mit Goldmann und Hetper gezeigt hat, bildet das Hämopyrrol mit Diazoverbindungen sehr gut krystallisierende Farbstoffe. Benzoldiazoniumchlorid liefert hierbei das Chlorhydrat eines Hämopyrrol-disazo-Dibenzols und zwar liefern 5 g Hämin in der Regel ca. 0,55 g des Chlorhydrates.¹⁾ Sollte nun, wie Küster glaubt, Hämopyrrol ein Gemisch sein, welches auf Grund der leichteren Löslichkeit des einen Bestandteils in Säuren getrennt werden kann, so müßte derjenige Anteil, der mit Benzoldiazoniumchlorid das früher beschriebene bei 233° schmelzende Chlorhydrat liefert, jedenfalls in einer der Fraktionen in unveränderter Menge vorhanden und durch die Diazoreaktion nachzuweisen sein.

Es hat sich nun aber gezeigt, daß die Menge des entstehenden Farbstoffs eine Funktion der Säurewirkung ist und zwar derartig, daß die Menge des Körpers, welcher das genannte Chlorhydrat liefert, um so geringer ist, je energischer die Behandlung des Rohdestillates mit Säuren war, und daß bei entsprechender durchgehender Wirkung der Säure die Menge desselben nahezu auf Null herunter gedrückt werden kann. Folgende Versuche werden das Gesagte illustrieren. 5 g Hämin wurden nach der bekannten Methode mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium bei Anwesenheit von Eisessig reduziert, die Säuren durch Zusatz einer entsprechenden Menge Natriumhydrat nahezu abgestumpft und mit Wasserdampf destilliert. Die Destillation wurde, wie üblich, so lange festgesetzt, als die Sublimatprobe noch positiv ausfiel. Sodann wurde das Destillat mit Äther erschöpft und die ätherische Lösung längere Zeit mit 300 ccm 5%iger Schwefelsäure geschüttelt. Die Säure nahm hierbei einen Teil des in Äther gelösten Produktes auf und wurde von der Ätherschicht getrennt. Letztere wurde sodann mit einer kleinen Wassermenge gewaschen und mit 50 ccm einer $\frac{1}{5}$ n-Benzoldiazoniumchloridlösung in Reaktion gebracht. Hierbei wurden alle Vorgänge beobachtet, die früher für die Reaktion zwischen Hämopyrrol und Diazoniumverbindungen beschrieben wurden.

¹⁾ Die Angabe. Band XLV, S. 182, beruht auf einem Druckfehler.

Die Ausbeute der aus der ätherischen Lösung nach einigem Stehen abgeschiedenen Krystalle betrug 0,11 g.

Ein zweiter Versuch, unter ganz denselben Bedingungen ausgeführt, ergab 0,14 g. Die Mutterlaugen beider Darstellungen gaben bei weiterer Konzentration noch 0,19 g, so daß im ganzen aus 10 g Hämin nur 0,44 g des Chlorhydrates des Azokörpers erhältlich waren, also weniger als die Hälfte derjenigen Menge, welche aus 10 g Hämin unter gewöhnlichen Umständen erhältlich sind. Die sauren, wie oben beschrieben erhaltenen Extrakte wurden sodann durch Natriumcarbonat neutralisiert, wobei die Menge des letzteren sich genau nach der Menge der angewandten Säure richtete, und mit Äther extrahiert. Der Äther nahm einen Körper auf, der sich mit Benzoldiazoniumchlorid ebenfalls kuppeln ließ. Der entstehende Azokörper krystallisiert aus der ätherischen Lösung in orangen Nadeln aus, die jedoch sehr leicht löslich sind und wahrscheinlich auch ein Chlorhydrat repräsentieren.

Bei einem dritten Versuch wurde das aus 5 g Hämin erhaltene Hämopyrrol in Äther aufgenommen und mit 600 ccm einer 2 $\frac{1}{2}$ %igen Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde sodann nach dem Abtrennen der Säureschicht mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Hierbei wurde im ganzen 0,3 g des Chlorhydrates des Azokörpers gewonnen.

Bei dem vierten Versuch wurde das aus 5 g Hämin erhaltliche Hämopyrrol direkt in 100 ccm einer 15%igen Schwefelsäure hinüberdestilliert und nach dem Extrahieren mit Äther mit Diazoniumchlorid gekuppelt, wobei 0,17 g des krystallisierten Chlorhydrates gewonnen wurden.

Beim letzten Versuch wurde die Menge der Schwefelsäure noch bedeutend vergrößert. Das aus 5 g Hämin dargestellte Hämopyrrol wurde in Äther aufgenommen und mit 600 ccm 15%iger Schwefelsäure geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde sodann mit einer kleinen Menge sehr verdünnter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und in üblicher Weise mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Die Ausbeute an Krystallen des Chlorhydrates vom Schmelzpunkt 233° war in diesem Falle verschwindend klein.

Die sauren Fraktionen gaben in allen Fällen mit Benzoldiazoniumchlorid dieselbe Substanz, deren Reinisolierung bis jetzt jedoch noch nicht gelang. Wie bereits oben erwähnt, krystallisiert sie, wahrscheinlich in Form eines Chlorhydrates, in orange gefärbten Nadeln, die in kaltem Äther schwerer löslich sind, in Alkohol hingegen sehr leicht. Der Schmelzpunkt liegt sehr niedrig, bei ca. 30° . Die Lösungen sind orange gefärbt und verursachen im weniger gebrochenen Spektrum keine Absorptionsbänder, sondern nur eine sogenannte Endabsorption, die mit Hilfe des Spektrographen noch zu untersuchen ist.

Auf Grund obiger Versuche erscheint der Schluß zulässig, daß die Behandlung des Hämopyrrols mit Säuren nicht zu einer Trennung desselben in zwei verschiedene Körper führt, die vorher als Gemisch vorlagen, sondern vielmehr auf der chemischen Umwandlung des Hämopyrrols beruht. Dieser Körper scheint gegenüber Säuren sich ähnlich zu verhalten wie manche Pyrrolabkömmlinge und Pyrrol selbst, d. h. sich zu polymerisieren, und können die Küsterschen Versuche unserer Ansicht nach vorderhand nicht gegen die Einheitlichkeit des Hämopyrrols sprechen. Auffallend ist es allerdings, daß eine derartige Umwandlung desselben nicht im Reduktionsgemisch selbst zustande kommt, aber es ist gut möglich, daß sie an das Vorhandensein von Sauerstoff oder noch anderer uns unbekannter Bedingungen geknüpft ist.

In unseren weiteren Mitteilungen über diesen Gegenstand hoffen wir die Zusammensetzung und Konstitution des Hämopyrrols an Hand neuer Experimentiermethoden diskutieren zu können.

Krakau, Chem.-mediz. Labor. der Universität.