

guter Ausbeute in Form eines schön orangerothern Krystallpulvers abgeschieden. Zur Analyse wurde es genau wie die Hydroxylverbindung behandelt.

0.1168 g Subst.: 17 ccm N (21.5°, 757.5 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$ . Ber. N 16.22. Gef. N 16.51.

Die Substanz sintert beim Erhitzen im Capillarrohr bei 270° und schmilzt unter Zersetzung bei 282° (uncorr.). Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem spurenweise, sehr schwer in Alkohol und Aceton löslich. Beim Uebergiessen mit kalter, verdünnter Salzsäure erleidet sie keine sichtliche Veränderung; beim Erwärmen damit geht sie in Lösung, aus welcher sich beim Erkalten in reichlicher Menge orangegefärbte, sternförmig gruppirte Nadelchen, wohl das Hydrochlorat, ausscheiden. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Verbindung indess in ihre Componenten hydrolysiert. Mit kalter verdünnter Natronlauge übergossen, geht sie allmählich, ebenfalls orange gefärbt, in Lösung. Die Letztere entfärbt sich jedoch bald beim Stehen unter Abscheidung farblosen *p*-Dimethylamidobenzaldehyds, was fast momentan beim Erwärmen mit Natronlauge stattfindet.

## 259. M. Nencki und L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls. Abbau des Phyllocyanins zum Hämapyrrol.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 28. Mai 1901.)

Wie der Eine von uns (M. Nencki) kürzlich gemeinschaftlich mit J. Zaleski gezeigt hat<sup>1)</sup>, lässt sich Hämatoporphyrin durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Jodphosphonium zu einem Körper von der empirischen Formel  $C_8H_{13}N$  reduciren, der mit dem Namen »Hämapyrrol« bezeichnet wurde und welcher höchstwahrscheinlich ein Isobutylpyrrol oder Methylpropylpyrrol darstellt. Auf Grund dieses Ergebnisses konnten bereits jetzt schon Vermuthungen bezüglich der Constitution des Hämatoporphyrins und Hämins geäußert werden, Vermuthungen, die mit den Küster'schen Oxydationsergebnissen des Hämatoporphyrins sehr gut in Einklang zu bringen waren.

Die Bildung des Hämapyrrols unter den angedeuteten Bedingungen war aber nicht allein für die Constitutionsbestimmung des Blutfarbstoffes von grosser Bedeutung, sie konnte auch sofort auf ein anderes, nicht minder wichtiges Gebiet, nämlich das des Chlorophylls, übertragen werden, da bekanntlich nach den von dem Anderen von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 997 [1901].

uns (L. M.) gemeinschaftlich mit Eduard Schunck<sup>1)</sup> und später mit C. A. Schunck<sup>2)</sup> gelieferten Beweisen Hämatorporphyrin und Phylloporphyrin nahe verwandte Körper sind. Um nun die behauptete Verwandtschaft noch an Hand weiterer Versuche zu erörtern, war es erforderlich, von beiden genannten Körpern ausgehend, zu einem wenn möglich identischen Abbauprodukt zu gelangen. Die früher in dieser Richtung ausgeführten Versuche lieferten das immerhin interessante Resultat, dass bei der trocknen Destillation Hämatorporphyrin wie auch Phylloporphyrin Pyrrol, bezw. Homologe desselben liefern, welches jedoch als absoluter Beweis des Vorhandenseins gemeinschaftlicher Kerne in den studirten Substanzen nicht betrachtet werden konnte. Viel beweisender musste die eventuelle Identität der Reductionsproducte des Hämatorporphyrins und Phylloporphyrins unter dem Einfluss von Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Jodphosphonium sein, da die Reaction im Falle des Hämatorporphyrins erfahrungsgemäss verhältnissmässig sehr glatt verlief und überdies nicht zu allzu energischen Eingriffen zu zählen war. Da uns Phylloporphyrin in genügenden Mengen nicht zur Verfügung stand, so versuchten wir es durch eine seiner Muttersubstanzen, nämlich das Phyllocyanin, zu ersetzen, welches nach den Versuchen von E. Schunck gegen reducirende Agentien sehr empfindlich ist. Unsere Erwartungen haben sich vollauf bestätigt; Phyllocyanin lässt sich in Form seines Doppelsalzes mit Kupferacetat sehr leicht zu Hämopyrrol reduciren, welches sich in Form seiner Quecksilberchloriddoppelverbindung leicht isoliren lässt.

Bezüglich der Darstellung des Phyllocyanindoppelsalzes wird es genügen zu erwähnen, dass es nach einer Methode erhalten war, die im Wesentlichen mit der Schunck'schen übereinstimmte<sup>3)</sup>. Das hierzu benutzte Phyllocyanin wurde aber durch ein durch Säuren leicht spaltbares Phyllocyaninzinkcarbonatdoppelsalz gereinigt, ein Verfahren, das später genauer beschrieben werden soll. Trotzdem war das verwendete Kupfersalz nicht absolut einheitlich; es enthielt vielmehr, allerdings nur in sehr kleinen Mengen, ausser Essigsäure, irgend eine höhere Pflanzensäure. Das Kupfer ist in derartigen Doppelverbindungen des Phyllocyanins nicht als Ion vorhanden, lässt sich also durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen und spielt demnach hier eine ähnliche Rolle wie das Eisen im Hämin, dabei aber, wie es scheint, dem Molekül noch stärker anhaftend als das Eisen in letzterem Falle. Es war demnach etwas überraschend zu finden,

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. 59, 233 [1896].

<sup>2)</sup> Bulletin de la Academie des Sciences de Cracovie 1900.

<sup>3)</sup> Vergl. L. Marchlewski. Die Chemie des Chlorophylls. Hamburg u. Leipzig 1895, S. 33.

dass Phyllocyaninkupferacetat durch reducirende Agentien sehr leicht angegriffen wird; so z. B. wird seine eisessigsäure Lösung durch Zinkstaub sehr bald farblos — a priori musste demnach die Reduction mit Jodwasserstoffsäure noch leichter verlaufen. Letztere geschah wie folgt:

2 g des Phyllocyaninkupferacetats wurden mit 35 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 und 35 g Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 15 Minuten ging alles Kupfersalz in Lösung über, worauf Jodphosphonium in kleinen Stückchen zu der warmen Lösung zugegeben wurde. Nach 30 Minuten, als schon 8 g  $\text{PH}_4\text{J}$  verbraucht waren, gab eine herausgenommene Probe nach Wasserzusatz einen gelben, amorphem Niederschlag, weshalb das Eintragen von  $\text{PH}_4\text{J}$  noch weiter fortgesetzt wurde. Als nach weiteren 15 Minuten und Zusatz von noch 4 g  $\text{PH}_4\text{J}$  eine herausgenommene Probe nach Wasserzusatz den gleichen Niederschlag und in ziemlich der gleichen Menge ergab, wurde die Reduction als beendet betrachtet und die noch warme Lösung mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt. Von dem entstandenen gelben Niederschlage wurde abfiltrirt und das Filtrat in 2 Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Kalilauge übersättigt und destillirt. Schon mit dem ersten Tropfen des Destillates ging ein wenig gefärbtes Oel von dem charakteristischen Hämopyrrolgeruch über, und als eine Probe des Destillates, mit Sublimatlösung versetzt, einen weissen, amorphem Niederschlag gab — eine für Hämopyrrol charakteristische Reaction — wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Destillat durch Quecksilberchlorid nicht mehr getrübt wurde. Das Gesamtdestillat wurde von geringen Mengen amorpher, auf der Oberfläche schwimmender Flocken abfiltrirt und mit Quecksilberchloridlösung ausgefällt. Der von überschüssigem Quecksilberchlorid durch Waschen mit Wasser befreite Niederschlag, auf Fliesspapier, sodann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wog 0.2620 g. Die Quecksilberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2436 g Sbst.: 0.1845 g  $\text{HgS}$ , entsprechend 65.29 pCt. Hg. — Hämopyrrolquecksilberdoppelsalz,  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_2\text{Hg}(\text{HgCl}_2)_4$ , enthält 65.44 pCt. Hg.

Die andere Hälfte des Filtrats wurde zur Darstellung des Urobilins verwendet. Sie wurde ebenfalls mit Kalilauge übersättigt und der Destillation unterworfen. Das Destillat gab auch hier einige ölige Tropfen von dem charakteristischen Geruch und färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth. An der Luft färbte sich alsbald das Destillat rosaroth, und schon am dritten Tage war in der im offenen Kolben bei Zimmertemperatur aufbewahrten Flüssigkeit ein geringer, rother Bodensatz vorhanden, der, abfiltrirt und in alkoholischem Ammoniak gelöst, mit alkoholisch-ammoniakalischer Zinklösung die charakteristische grüne Fluorescenz und den Absorptionsstreifen zwischen b u. F zeigte. Wir liessen jedoch,

um grössere Mengen des Farbstoffes zu erhalten, die Lösung 8 Tage im offenen Kolben stehen und filtrirten erst dann den entstandenen rothen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wurde in Alkohol gelöst; ein Theil der Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, ein anderer ammoniakalisch gemacht und mit alkoholisch-ammoniakalischer Chlorzinklösung versetzt, worauf die gelbe alkalische Lösung rosa mit grüner Fluorescenz wurde. Sowohl die alkoholische salzsaure Lösung, als auch die zinkhaltige ammoniakalische gab beim Vergleich mit den entsprechenden Lösungen des Urobilins aus Bilirubin im Spectrum identische Absorptionsbänder. Es ist somit erwiesen, dass Phyllocyanin durch Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid in eisessigsaurer Lösung zu Hämopyrrol reducirt wird; und es ist interessant, dass, von einem der nächsten Derivate des Chlorophylls ausgehend, wir jetzt diejenige Substanz darstellen können, die nach Blutergüssen und Blutextravasaten im Thierkörper entsteht und in den Harn übergeht. Zur Darstellung der Pikrinsäureverbindung reichte das vorhandene Material nicht aus.

Die als zweites Reductionsproduct des Phyllocyanins erhaltene, gelbe, amorphe Substanz soll später näher untersucht werden.

Wie Phyllocyanin, so werden sich selbstverständlich auch sämtliche anderen bis jetzt bekannten Chlorophyllderivate verhalten; die einschlägigen Experimente sollen, sobald das nöthige Material vorhanden ist, zur Ausführung kommen.

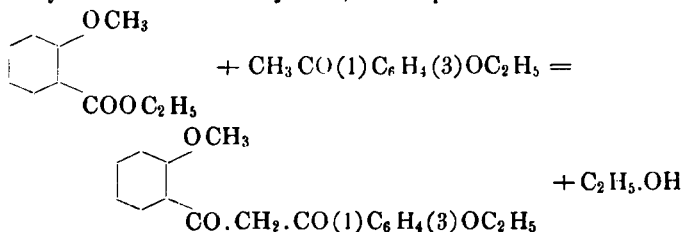
Krakau u. St. Petersburg, im Mai 1901.

## 260. St. v. Kostanecki und J. Tambor:

### Ueber das 3'-Oxyflavon.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Von den theoretisch möglichen, 8 isomeren Monooxyflavonen sind bereits drei dargestellt worden, das 3-Oxyflavon<sup>1)</sup>, das 2-Oxyflavon<sup>2)</sup> und das 4'-Oxyflavon<sup>3)</sup>. Ein viertes Monooxyflavon haben wir zusammen mit Herrn J. Bongartz erhalten, als wir Methylsalicylsäureäthylester mit 3-Aethoxyacetophenon paarten:



<sup>1)</sup> Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte **31**, 696 [1898].

<sup>2)</sup> Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte **32**, 328.

<sup>3)</sup> Grossmann und Kostanecki, diese Berichte **33**, 2515.