

Untersuchungen über das Mesoporphyrin.

Von
J. Zaleski.

Der Akademie der Wissenschaften zu Krakau vorgelegt.

Der Redaction zugegangen am 16. Oktober 1902.)

Vorliegende Arbeit bildet in gewisser Hinsicht die Fortsetzung der Untersuchungen über den Blutfarbstoff, welche von Prof. M. Nencki nach längerer Unterbrechung etwa vor 4 Jahren in seinem Petersburger Laboratorium wieder aufgenommen wurden. Zu diesen Untersuchungen zog mich mein unvergesslicher Lehrer und Meister als Mitarbeiter hinzu. Nach seinem Ableben habe ich die begonnene Arbeit in der von ihm vorgezeichneten Richtung fortgesetzt und halte es nun für angemessen, die gewonnenen Ergebnisse zu veröffentlichen. Ich will hier gleich bemerken, dass eine bedeutende Anzahl der weiter unten zu beschreibenden Versuche und Analysen zu Prof. Nencki's Lebzeiten und unter seiner Anleitung angestellt worden sind. Sämmtliches Thatfachenmaterial, welches ich in der Folgezeit zusammenbringen konnte, widme ich dem Andenken meines Meisters, welcher eher, denn sonst Jemand, im Stande wäre, zur Erklärung desselben beizutragen.

Darstellung und Zusammensetzung des salzsauren Mesoporphyrins.¹⁾ Zur Darstellung des Mesoporphyrins durch Reduction von Hämin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid kann ich folgendes Verfahren, dessen Anwendung mir die verhältnissmässig erfolgreichste Ausbeute an Mesoporphyrin ergab, empfehlen. Da selbst unbedeutende Abweichungen bei

¹⁾ Nencki u. Zaleski, Reductionsproducte des Hämins. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 34. S. 997 (1901).

Ausführung sämtlicher Reactionen mit Derivaten des Blutfarbstoffes den chemischen Charakter der erhaltenen Producte entschieden beeinflussen, will ich das Verfahren aufs Genaueste beschreiben.

5 g des mittelst Essigsäure gewonnenen Hämins werden in kleinen Kölbchen auf dem kochenden Wasserbade mit 75 ccm Eisessig und 15—20 ccm HJ (vom specifischen Gewicht 1.96) erwärmt. Nach einer Viertelstunde etwa, sobald sämtliche Häminkrystalle in Lösung übergegangen sind, wird der Kölbcheninhalt mit 6—10 ccm Wasser versetzt: nun wird die Flamme unter dem Wasserbade verkleinert, bis die Temperatur desselben auf 70° heruntergeht, und dann Phosphoniumjodid in kleinen Stückchen unter energischem Umrühren eingetragen. Man stellt hierbei das Kölbchen lieber so lange nicht auf das Wasserbad, bis sich die eingetragene Portion Phosphoniumjodid vollständig aufgelöst hat. Im Ganzen werden ca. 5—8 g PH_4J eingetragen, was etwa 20 Minuten in Anspruch nimmt; hiernach wird das Kölbchen noch auf eine halbe Stunde auf dem warmen Wasserbade belassen, dann sein Inhalt mit dem 2—3fachen Volumen Wasser versetzt und in einen Ueberschuss von 2—3 Litern Wasser hineingegossen. Mit Natronlauge wird jetzt das Gemenge auf eine schwach saure Reaction gebracht, dann der hierbei entstehende reichliche Niederschlag auf dem Filter aufgefangen und noch 2 Mal mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat riecht deutlich nach Hämopyrrol: es ist Anfangs schwach gelb gefärbt, in offenen Gefässen an der Luft aber nimmt es bald eine braunrothe Färbung an: durch Zusatz von ammoniakalischer Zinklösung kann Urobilin in ihr nachgewiesen werden. Nachdem alles Wasser abgelaufen ist, wird der Niederschlag am besten mit dem Filter zusammen in einen geräumigen Kolben gebracht, mit 1—1½ Liter 0.7%iger Salzsäurelösung übergossen und fast bis zum Sieden erhitzt. Jetzt werden dazu noch ca. 30 ccm Salzsäure (specifisches Gewicht 1.124) zugesetzt, die Flüssigkeit heftig umgerührt und durch ein Faltfilter in eine Porzellanschale filtrirt. Unter diesen Bedingungen geht der Farbstoff in Lösung über, ein verhältnissmässig nur unbedeutender Theil desselben bleibt

auf dem Filter zurück. Die Schale mit der Lösung lässt man 2 Stunden auf dem warmen Wasserbade stehen, wobei an der Oberfläche der Lösung sich eine aus Krystallen von salzsaurem Mesoporphyrin bestehende Kruste bildet. Später, nachdem die Flüssigkeit genügend abgekühlt ist, setzt man noch ca. 100 ccm HCl (spezifisches Gewicht 1,19) zu und lässt dann die Lösung zwecks vollständiger Krystallisation ein paar Tage an einem kalten Orte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nun abfiltrirt und mit 6%iger Salzsäurelösung nachgewaschen. Die Menge des erhaltenen Productes schwankt zwischen 1,5 und 2 g, das Maximum der Ausbeute beträgt also nur 40% des zur Bearbeitung angewandten Hämins. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle noch mit amorphen dunklen Körnern vermischt. Nach dem Abtrocknen auf Fliesspapier werden die Krystalle in folgender Weise zum zweiten Male umkrystallisirt.

Etwa 2—3 g der Substanz werden in einem geräumigen Becherglase aufs Innigste mit einer geringen Menge 0,7%iger Salzsäurelösung vermischt. Von derselben Salzsäurelösung wird in einem anderen Gefässe eine gewisse Menge bis zum Sieden erhitzt und dann von ihr so viel zu der Mesoporphyrinemulsion hinzugegossen, dass etwa 500—700 ccm derselben auf 1 g Mesoporphyrin kommen. Die Krystalle gehen hierbei sofort leicht in Lösung über: die durch ein Faltenfilter in ein Becherglas filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten schon nach einigen Minuten wiederum Krystalle von salzsaurem Mesoporphyrin aus. Nach 15 Minuten, sobald die Lösung etwas abgekühlt ist, werden auf 1 Liter derselben ca. 100 ccm HCl (spezifisches Gewicht 1,19) nachgefüllt und dann das Ganze auf einige Tage zum Krystallisiren hingestellt. Die Krystalle werden auf einem Filter aus gehärtetem Papier aufgefangen, mit 6% HCl nachgewaschen. Nach dieser zweiten Bearbeitung sind die Krystalle bedeutend besser entwickelt; die Substanz erscheint ganz homogen und unter dem Mikroskop durchaus ohne Beimengungen. Nach dieser Procedur erhält man etwa 60—80% des zur Krystallisation verwandten Mesoporphyrins wieder. Zuweilen bilden sich an der Oberfläche der eben filtrirten Flüssigkeit aus amorphen Körnern bestehende Krusten, die man manchmal

entfernen kann, wenn man sofort durch ein neues Filter filtrirt, ehe noch Mesoporphyrinkrystalle in der Lösung selbst zur Ausscheidung gekommen sind.

Wird das Präparat nochmals umkrystallisirt, so geschieht das genau nach derselben Vorschrift. Zu Elementaranalysen, sowie zur Darstellung weiterer Mesoporphyrinverbindungen verwandte ich 3 Mal umkrystallisirte Präparate, welche im Vacuum über H_2SO_4 und Natronstückchen bis zu constantem Gewicht getrocknet worden waren. Es versteht sich von selbst, dass diese Präparate alle weder Jod, noch Eisen, noch auch Phosphor enthielten.

Ich habe mich bemüht, die von mir in Anwendung gebrachte Methode der Darstellung und Krystallisation des salzsauren Mesoporphyrins aufs Genaueste wiederzugeben, und betone nochmals, dass selbst unbedeutende Abweichungen von derselben die chemische Beschaffenheit des Productes verändern können; nur hierdurch kann ich mir die Schwankungen in den Zahlenergebnissen der Analysen erklären.

Was die Ausführung der Analysen anbetrifft, so muss bemerkt werden, dass ich bei den Verbrennungen für C und H die Cl-haltigen Verbindungen mit einer gewissen Quantität Bleichromat vermischte; bei den Stickstoffbestimmungen dieser Präparate wurde eine Silberspirale in das vordere Ende der Röhre eingebracht, die Substanz selbst aber mit pulverigem Kupferoxyd innig vermischt; das Volumen des N-Gases wurde im Apparate von Schiff über Kalilauge (30 g KOH auf 100 ccm Wasser) abgelesen.

Die Elementaranalysen von drei in ganz übereinstimmender Weise nach oben beschriebenen Vorschriften hergestellten Präparaten, von denen eins 4 Mal umkrystallisirt worden war, ergaben folgende Zahlen:

Präparat A.

0.2033 g Subst.: 0,4737 g CO_2 , 0,1191 g H_2O = 63,54% C, 6,51% H.
 0.2399 g Subst.: 0,5613 g CO_2 , 0,1399 g H_2O = 63,80% C, 6,48% H.
 0.2379 g Subst.: 18,2 ccm N-Gas (bei 20°, 762,8 mm) = 8,82% N.
 0.3428 g Subst.: 0,1518 g AgCl = 10,95% Cl.

Präparat B.

0,2431 g Subst.: 0,5670 g CO_2 , 0,1407 g H_2O = 63,60% C, 6,43% H.

0,2314 g Subst.: 18,05 ccm N-Gas (bei 22,2°, 753,8 mm) = 8,80% N.

0,4915 g Subst.: 0,2182 g AgCl = 10,97% Cl.

Präparat C (4 Mal umkrystallisirt).

0,2178 g Subst.: 0,5098 g CO_2 , 0,1265 g H_2O = 63,83% C, 6,45% H.

Die Zahlen stimmen ganz gut überein. Da sie jedoch mit denjenigen Zahlen, welche ich bei Analysen anderer Mesoporphyrinpräparate erhalten habe, nicht ganz übereinstimmen, so halte ich es am zweckmässigsten, die Endergebnisse aller von mir ausgeführten Analysen dieser Substanz in einer Tabelle zusammenzustellen.

	C	H	N	Cl	N : C
Präparat Nr. 1.	64,18	6,51	8,81	—	2 : 17,0
2.	63,16	6,38	8,87	—	2 : 16,7
3.	63,51	6,43	—	—	2 : 16,8
	63,39	6,25	—	—	
4.	64,19	7,69	—	—	2 : 17,0
5 ¹⁾	63,04	6,39	8,82	11,26	2 : 16,7
	62,92	6,19	8,83	—	
6.	63,46	6,40	—	—	2 : 16,8
7.	63,84	6,29	8,65	—	2 : 16,9
8.	62,88	6,38	8,87	—	2 : 16,7
	63,40	6,39	—	—	
9.	63,60	6,55	—	—	2 : 16,8
A	63,54	6,51	8,82	10,95	2 : 16,9
	63,80	6,48	—	—	
B	63,60	6,43	8,80	10,97	2 : 16,8
C	63,83	6,45	—	—	2 : 16,9

Die Darstellung und Krystallisation der ersten neun Präparate wich vielleicht in durchaus unbedeutenden Einzelheiten

1) Die Zahlen dieser Analyse finden sich in einer früheren Arbeit: Nencki u. Zaleski, Reductionsproducte des Hämins. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 34, S. 999.

von der oben beschriebenen Methode ab. So wurde z. B. Präparat Nr. 8 beim Umkrystallisiren zwecks vollkommener Lösung mit 5%iger HCl aufgeköcht: ich will jedoch nicht behaupten, dass gerade dieser und nicht ein anderer Umstand es war, welcher den verminderten Kohlenstoffgehalt dieses Präparates bedingte.

In der letzten Colonne habe ich das Atomverhältniss von N : C angegeben, indem ich für N das Mittel aus sämtlichen Bestimmungen = 8,81% annehme. Besagtes Verhältniss kommt wohl dem Zahlenverhältniss 2 N : 17 C am nächsten. Hierbei muss im Auge behalten werden, dass bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen in den Fällen, wo vollständige Verbrennung der Substanz stattgefunden hat, die erhaltenen Zahlenwerthe gewöhnlich grösser sind, als wie sie thatsächlich sein müssten, was dadurch zu erklären ist, dass reine Kohlensäure ohne irgend welche Beimengungen sehr schwer zu erhalten ist.

Zum Vergleich der Ergebnisse meiner Analysen gebe ich hier die berechneten Zahlenwerte, welche folgenden Formeln entsprechen.

$C_{16}H_{19}O_2N_2Cl$	62.65	6.20	9.14	11.58
$C_{17}H_{19}O_2N_2Cl$	64.04	5.97	8.79	11.14
$C_{17}H_{20}O_2N_2Cl$	63.84	6.26	8.76	11.11
$C_{17}H_{21}O_2N_2Cl$	63.65	6.55	8.74	11.08

Zieht man vornehmlich die Zahlen für C und H in Betracht, so erfährt man, dass unser Präparat der Formel $C_{17}H_{20}O_2N_2Cl$ am ehesten entspricht.

Verhältniss des salzsauren Mesoporphyrins zum salzsauren Hämatoporphyrin. Die Ergebnisse der Analysen des Mesoporphyrins bewogen mich, salzsaures Hämatoporphyrin darzustellen und des Vergleichs wegen diese beiden Körper parallel zu untersuchen. Ich stellte salzsaures Hämatoporphyrin nach der Methode von Prof. M. Nencki und N. Sieber¹⁾ dar. Umkrystallisirt wurde das Präparat von mir in der Weise, dass ich es in möglichst geringer Menge 0,7%iger

¹⁾ Vergl. Wiener Monatshefte f. Chem., Bd. 9, S. 115 und diese Zeitschr., Bd. XXX, S. 423.

Salzsäure unter Erwärmen auf 75° auflöste, dann die filtrirte Lösung mit $\frac{1}{10}$ Volumen concentrirter HCl (spec. Gew. 1,19) versetzte und mehrere Tage lang im Vacuumexsiccator über H_2SO_4 stehen liess. Die Krystalle wurden dann auf dem Filter mit 6%iger HCl nachgewaschen. Zur Analyse verwandte ich dreimal umkrystallisirte, im Vacuum über H_2SO_4 und Natronstückchen bis zu constantem Gewicht getrocknete Präparate.

Ich muss im Allgemeinen die zwischen den salzsauren Verbindungen des Meso- und Hämato-Porphyrins bestehende Aehnlichkeit hervorheben. Ihre Krystalle bilden dünne Nadeln, deren maximale Breite kaum 0,01 mm beträgt. Die Nadeln des Hämatorporphyrins sind gewöhnlich länger als wie diejenigen des Mesoporphyrins. Die Krystalle liegen entweder vereinzelt, oder sie lagern sich sternförmig (was hauptsächlich in Mesoporphyrinpräparaten der Fall ist) oder endlich in Büscheln parallel zu einander (charakteristisch für Hämatorporphyrin). Mineraloge Dr. Józef Morozewicz hatte die Liebenswürdigkeit, zahlreiche meiner Präparate krystallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Ueber die salzsauren Porphyrine berichtete er mir Folgendes: In krystallographischer Hinsicht bieten diese Körper durchaus keinen Unterschied. Die Krystalle beider Präparate bewirken bei gekreuzten Nicol gerade Auslöschung. Sie zeigen sehr starken Pleochroismus, wie überhaupt alle aus dem Blutfarbstoffe dargestellten Körper; in der Längsrichtung ist die Farbe dunkelbraun, in der Querrichtung braungelb. Optische Orientirung: $c = \alpha$, $b = \gamma$, $a = \beta$. Sie gehören aller Wahrscheinlichkeit nach dem rhombischen System an, doch konnte die Ebene der optischen Axen wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht genau bestimmt werden.

In Bezug auf ihre chemische Beschaffenheit sind beide Porphyrine identisch oder sehr nahe verwandt, sie verhalten sich gegenüber vielen Lösungsmitteln identisch und können unter gleichen Bedingungen aus ihren Lösungen ausgefällt werden: beide sind in schwachen Salzsäurelösungen leicht löslich, ihre Löslichkeit nimmt mit steigender Concentration der Säure ab: übrigens ist die Löslichkeit des Hämatorporphyrins

in HCl eine viel bedeutendere (0,70 g in 100 cem 7,5% HCl) als wie die des Mesoporphyrins (nur 0,03 g in 100 cem 6% HCl). Deshalb muss auch beim Krystallisiren des salzsauren Hämatoporphyrins das Product in einer möglichst kleinen Menge von Flüssigkeit aufgelöst werden, und selbst dann krystallisirt diese Verbindung sehr schwer oder auch gar nicht, wenn die Lösung nicht in den Vacuumexsiccator gestellt wird.

In trockenem Zustande zeichnet sich das salzsaure Mesoporphyrin durch seine hellere Färbung mit einem Stich ins Ziegelroth aus. Es nimmt ebenso wie das Hämatoporphyrin bei längerem Stehen am Lichte eine bräunliche Färbung an; deshalb wird es lieber im Dunkel aufbewahrt. Beide Körper geben, bei 100° getrocknet, ihr Chlor ab (in einem solchen der Mesoporphyrinpräparate fand ich 1% Cl). Endlich zeigen sowohl saure als auch alkalische, alkoholische wie auch wässerige Lösungen beider Producte bei spectroscopischer Untersuchung eine gleiche Vertheilung der Absorptionsstreifen, und nur bei gleichzeitiger Betrachtung solcher Lösungen bemerkt man beim Mesoporphyrin eine unbedeutende Verschiebung sämtlicher Absorptionsstreifen nach dem violetten Ende des Spectrums. (Beobachtung von L. Marchlewski, Anz. Acad. Wiss., Krakau 1902, April.) Der hauptsächlichliche Unterschied offenbart sich bei den Elementaranalysen beider Porphyrine. Zwei ganz identisch dargestellte Präparate des salzsauren Hämatoporphyrins gaben folgende Zahlen.

Präparat Nr. 1.

0,3111 g Subst.:	0,6943 g CO ₂ , 0,1691 g H ₂ O	= 60,87% C, 6,04% H
0,2613 g Subst.:	0,5820 g CO ₂ , 0,1430 g H ₂ O	= 60,74% C, 6,08% H
0,2433 g Subst.:	17,7 cem N-Gas (bei 14,4°, 753,9 mm)	= 8,50% N
0,3144 g Subst.:	23,0 cem N-Gas (bei 19,9°, 761,8 mm)	= 8,43% N
0,2951 g Subst.:	0,1238 g AgCl	= 10,37% Cl

Präparat Nr. 2.

0,3050 g Subst.:	0,6814 g CO ₂ , 0,1701 g H ₂ O	= 60,92% C, 6,19% H
0,2721 g Subst.:	20,0 cem N-Gas (bei 17,9°, 758,3 mm)	= 8,51% N
0,2563 g Subst.:	18,7 cem N-Gas (bei 19,7°, 764,6 mm)	= 8,45% N
0,6632 g Subst.:	0,2838 g AgCl	= 10,58% Cl

Da die Unterschiede in den Zahlenwerthen der einzelnen Analysen unbedeutend sind, nehme ich ihr arithmetisches Mittel, welches ergibt: 60,84% C, 6,10% H, 8,47% N und 10,48% Cl. Das Atomverhältniss von N : C beträgt 2 : 16,8. Die Formel $C_{17}H_{20}O_3N_2Cl$ verlangt: 60,81% C, 5,96% H, 8,35% N und 10,58% Cl.

Die Aether des Mesoporphyrins. Eine chemische Verschiedenheit beider Porphyrine äussert sich nur in ihren Aetherificirungsproducten. Aehnlich wie das früher mit dem Hämatoporphyrin geschah,¹⁾ wurden einzelne Portionen (1—3 g) von salzsaurem Mesoporphyrin in kleinen Kölbchen am Rückflusskühler längere Zeit (4—9 Stunden) im siedenden Wasserbade mit 5—12% HCl enthaltendem Methyl- oder Aethylalkohol erwärmt. Auf 1 g Substanz kamen ungefähr 60—100 ccm angesäuerten Alkohols. Der Kolbeninhalt wurde dann in einen Ueberschuss von Wasser eingegossen, wobei das Aetherificirungsproduct des Mesoporphyrins in Aethylalkohol sofort ausgeschieden wurde und dann von der schwach gefärbten Lösung leicht abfiltrirt werden konnte; war das Mesoporphyrin mit angesäuertem Methylalkohol versetzt worden, so musste das Wasser auf 70—80° vorgewärmt werden, denn nur in diesem Falle fand ausgiebige Ausscheidung des Farbstoffes statt. Beide in besagter Weise dargestellten Producte konnten leicht mit Wasser ausgewaschen werden; sie wurden schliesslich in Wasser suspendirt, nochmals abfiltrirt und bis zum Verschwinden der Cl-Reaction gewaschen.

Es erwies sich, dass diese Körper, nachdem sie auf Fliesspapier ein wenig trocken geworden sind, in aufgewärmten Alkoholen löslich sind und beim Erkalten in Krystallform ausgeschieden werden; es sind dies, wie spätere Analysen nachwiesen, der Methyl- und der Aethyläther des Mesoporphyrins, welche auf 17 Kohlenstoffatome eine Alkylgruppe enthalten.

Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, unterscheiden sich besagte Körper durchaus von den analogen Producten, welche bei Aetherificirung des Hämatoporphyrins gewonnen

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXX, S. 427 u. ff.

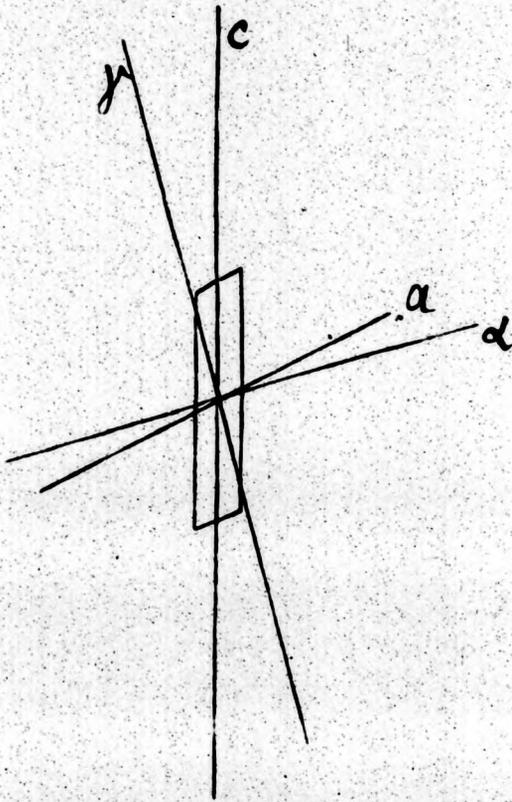
werden können: letztere sind nur sehr schwer abzufiltrieren und konnten trotz zahlreicher diesbezüglicher Versuchen nicht in Krystallform dargestellt werden.

Das abfiltrirte, sorgsam ausgewaschene und auf Fliesspapier getrocknete amorphe Aetherificirungsproduct des Mesoporphyrins in Methylalkohol löst sich verhältnissmässig schwer in siedendem Methylalkohol, im Verhältniss von ca. 0,2 g auf 1 l (bei Zimmertemperatur lösen sich nur 0,04 g in 1 l). Aus diesem Grunde bietet die Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers einige technische Schwierigkeiten. Die Krystalle sind klein, besitzen die Form von platten Nadeln, eine mittlere Länge von ca. 0,1 mm und eine Breite von 0,01 mm; sie lagern sich häufig sternförmig. Ihr Auslöschungswinkel beträgt ungefähr 42° . Beim Erhitzen in Capillarröhrchen beginnt die Substanz bei über 190° zu sintern und schmilzt bei $213\text{--}214^\circ$ (uncorr.). Das analoge Product des Hämatoporphyrins schmilzt bereits bei 85° (vergl. l. c. S. 429).

0,1912 g Substanz ergaben beim Erhitzen mit HJ bis auf 140° nach der Methode von Zeisel (l. c. S. 388) 0,1687 g AgJ, was 5,63% CH_3 entspricht. Die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 + (\text{CH}_3)$ verlangt 5,05% CH_3 .

Da, wie erwähnt, dieses Product in Krystallform sehr schwer zu beschaffen ist, wandte ich mein Hauptaugenmerk auf das mittelst Aethylalkohol dargestellte Product. Dieses letztere löst sich, sorgsam gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, sehr leicht in siedendem 96% igen Alkohol; zur Auflösung der nach Bearbeitung von 1 g salzsauren Mesoporphyrins erhaltenen Menge dieser Substanz bedarf man 500 bis 700 cem Alkohol. Beim Erkalten werden in ausgiebiger Menge Krystalle ausgeschieden: bei 16° enthält die alkoholische Lösung nur noch 0,02 g der Substanz auf 100 cem.

Die Krystalle besitzen die Form von sehr dünnen Plättchen, deren Seitenfläche gewöhnlich ein Parallelogramm ist (siehe die Abbildung). Die mittlere Länge beträgt 0,1 mm, die Breite 0,025 mm. Bei langsamer Krystallisation aber, besonders aus schwachen Lösungen, erhält man fast makroskopische, bis zu 1 mm lange und 0,2 mm breite Formen. Die Krystalle sind



sehr stark lichtbrechend, mit violetter, metallischem Abglanz. Dr. Morozewicz theilte mir über die krystallographische Orientirung dieser Krystalle Folgendes mit. Pleochroismus: in der γ -Richtung sind die Krystalle fast undurchsichtig, in der α -Richtung braunroth. Der Winkel zwischen (101) und (110) beträgt ungefähr 66° . Spaltbarkeit der Fläche (010) parallel. Im convergenten polarisirten Lichte geben die Platten keine Interferenz-

bilder, weshalb angenommen werden muss, dass die Ebene der optischen Axen mit der Krystallfläche (010) zusammenfällt. Alles dieses spricht dafür, dass diese Gebilde dem monoklinen System angehören, doch können wegen übermässiger Dünne der Plättchen zur Fläche (010) perpendikuläre Durchschnitte nicht untersucht werden.

Beim Erhitzen in Capillarröhrchen fangen sämtliche Präparate des Aethyläthers des Mesoporphyrins bei ungefähr $202\text{--}203^\circ$ (uncorr.) zu schmelzen an und gegen 205° bildet sich ein klarer Tropfen, während der entsprechende Aether des Hämatoporphyrins bereits bei Temperaturen unter 100° schmilzt (vergl. l. c. S. 429).

Die Präparate wurden vor der Analyse bis zu constantem Gewicht im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet, einige von ihnen verloren bei darauffolgendem Trocknen bei 105° noch ca. $0.5\text{--}0.3\%$ ihres Gewichtes: sie enthielten kein Cl. Ich lasse jetzt Genaueres über die Darstellung dieser Präparate und die Zahlenergebnisse ihrer Analysen folgen.

Präparat. Nr. 1. 1 g salzsaures Mesoporphyrin im Laufe von 6 Stunden mit 5% HCl enthaltendem Alkohol erwärmt. Das Product wird einmal aus 96% igem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab: 72.91% C, 7.76% H, 73.08% C, 7.45% H, 9.36% N.

Präparat Nr. 2. Ebenso dargestellt: aus alkoholischer Lösung zweimal krystallisirt: 72,69% C, 7,67% H, 9,60% N.

Präparat Nr. 3 aus 3 g salzsauren Mesoporphyrins durch Erwärmen mit 200 ccm 5% HCl enthaltenden Alkohols dargestellt; zweimal umkrystallisirt: 72,73% C, 7,44% H, 9,23% N; 8,90% C₂H₅.

Präparat Nr. 4. 2 g salzsauren Mesoporphyrins im Laufe von 8 Stunden mit 250 ccm 7% HCl enthaltenden Alkohols erwärmt; einmal krystallisirt. Die Analysen ergaben: 72,69% C, 7,45% H.

Präparat A. Das Präparat Nr. 3 zum zweiten Male in 7% HCl enthaltendem Alkohol ätherificirt.

0,2171 g Subst.: 0,5812 g CO₂, 0,1464 g H₂O = 73,00% C, 7,49% H.

0,2299 g Subst.: 18,4 ccm N-Gas (bei 18,1°, 753,4 mm) = 9,19% N.

0,2130 g Subst.: 0,1784 AgJ = 10,34% C₂H₅.

Präparat B, entspricht dem im Laufe von 8 Stunden in 12% HCl enthaltendem Alkohole zum zweiten Male ätherificirten Präparate Nr. 4; sodann wurde es aus alkoholischer Lösung zweimal umkrystallisirt.

0,2588 g Subst.: 0,6943 g CO₂, 0,1752 g H₂O = 73,16% C, 7,52% H.

0,1683 g Subst.: 13,4 ccm N-Gas (bei 17,0°, 761,1 mm) = 9,29% N.

0,2157 g Subst.: 0,1719 AgJ = 9,83% C₂H₅.

Präparat Nr. 5. 3 g salzsauren Mesoporphyrins im Laufe von 7 Stunden mit 300 ccm 6,5% HCl enthaltenden Alkohols erhitzt; einmal krystallisirt. Die Analyse ergab: 73,05% C, 7,53% H; 9,22% N.

Präparat C. Der Rest des vorhergehenden Präparat in 200 ccm des nämlichen Alkohols zum zweiten Male ätherificirt; einmal krystallisirt.

0,2529 g Subst.: 0,6791 g CO₂, 0,1730 g H₂O = 73,24% C, 7,60% H.

0,2130 g Subst.: 17,1 ccm N-Gas (bei 19,7, 764,4 mm) = 9,29% N.

In nachstehender Tabelle sind die Mittelwerthe der bei Analysen von einmal und zweimal ätherificirten Präparaten erhaltenen Zahlenwerthe zusammengestellt und zum Vergleich die Zahlenwerthe, welche einigen Formeln entsprechen, angegeben.

Einmal ätherificirte Präparate	C	H	N	C ₂ H ₅
gaben im Mittel	72,86	7,55	9,35	8,90
Zweimal ätherificirte Präparate				
gaben im Mittel	73,13	7,54	9,26	10,08
C ₁₆ H ₁₇ O ₂ N ₂ (C ₂ H ₅) verlangt	72,49	7,38	9,40	9,74
C ₁₇ H ₁₇ O ₂ N ₂ (C ₂ H ₅)	73,53	7,10	9,03	9,35
C ₁₇ H ₁₈ O ₂ N ₂ (C ₂ H ₅)	73,30	7,39	9,00	9,32
C ₁₇ H ₁₉ O ₂ N ₂ (C ₂ H ₅)	73,07	7,69	8,97	9,29

Wie aus Betrachtung dieser Tabelle erhellt, geht die Aetherification des Mesoporphyrins nach der von mir ange-

wandten Methode ziemlich langsam von Statten: die zweimal ätherificirten Präparate zeigen doch einen etwas höheren Procentgehalt an Kohlenstoff. Nimmt man nun zugleich die für H erhaltenen Zahlenwerthe in Betracht, so muss man zugeben, dass die chemische Zusammensetzung des Aethyläthers des Mesoporphyrins der Formel $C_{17}H_{18}O_2N_2(C_2H_5)$ am ehesten entspricht. Uebrigens konnte ich niemals Werthe für C, welche genau 73.30% betragen, wie das die Formel verlangt, oder grösser waren, ermitteln. Der bedeutende Unterschied zwischen den Werten für C und N, welche die Analysen ergaben und welche der Formel $C_{16}H_{17}O_2N_2(C_2H_5)$ entsprechen, lässt diese letztere unwahrscheinlich erscheinen. Hierbei muss noch folgender Umstand erwähnt werden. Bei volumetrischen N-Bestimmungen in salzsauren Porphyrinen entweichen die letzten Gasportionen selbst bei stärkstem Glühen der Röhre nur mit Mühe und sehr langsam im Laufe von mehreren Stunden; in dieser Hinsicht gleichen diese Körper vollständig den Häminen (vergl. die cit. Arb. in d. Zeitschr., Bd. XXX, S. 387). Dahingegen verbrennen die Aether und das weiter unten beschriebene freie Mesoporphyrin verhältnissmässig viel leichter, und bei Ausführung der Analyse tritt bei ihnen ziemlich rasch jener Moment ein, wo die Gasausscheidung streckt und das Quecksilber im Schiff'schen Apparate zurücksteigt. Aus diesem Grunde können bei diesen Präparaten die gefundenen Stickstoffmengen in keinem Falle geringer sein, als wie die thatsächlichen.

Eine in chemischer Beziehung äusserst charakteristische Eigenschaft der Aether des Mesoporphyrins bildet ihre absolute Unlöslichkeit in wässrigen Alkalienlösungen: selbst energisches Kochen in 20% KOH, NaOH oder starkem Ammoniak bewirkt keinen Einfluss. Andererseits aber lösen sich diese Körper leicht in Aether, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig, weniger leicht in Essigsäurelösungen und Petroleumäther. Von ihrer Löslichkeit in Alkoholen war oben die Rede. Die alkoholischen Lösungen zeigen bei spectroscopischer Untersuchung dieselben Absorptionsstreifen, wie die Lösungen des salzsauren Mesoporphyrins im alkalischen Alkohol. In nicht zu stark

verdünnten Mineralsäuren lösen sich die erwähnten Substanzen nur beim Erhitzen.

Grössere Mengen des Aethyläthers, nämlich 2 g, konnte ich nur in 750 ccm siedender 9%iger Salzsäure auflösen. In der filtrirten Lösung kamen nach einigen Stunden Krystalle zur Ausscheidung, welche durch Analysen als salzsaures Mesoporphyrin erkannt wurden. Die Krystallform dieses Productes war die nämliche, wie jene, obwohl sich sehr kleine Krystalle bildeten. Beim Erhitzen auf 140° mit HJ gab es in alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag mehr, was auf die Abwesenheit der an Sauerstoff gebundenen Alkylgruppen deutete. Endlich bei den Elementaranalysen dieses Productes konnten folgende Zahlen ermittelt werden:

0.2469 g Subst.: 0.5717 g CO₂, 0.1430 g H₂O = 63.14% C, 6.44% H.
0.2572 g Subst.: 19.7 ccm N-Gas (bei 20.4°, 751.5 mm) = 8.69% N.

Die ziemlich bedeutende Abnahme des Kohlenstoffgehaltes erkläre ich mir durch Einwirkung des Siedens in 9%iger Salzsäure, auf welche ich bereits oben hingewiesen habe.

In ganz ähnlicher Weise wirkt auf den Aether des Mesoporphyrins 5%ige Salpetersäure ein: der Farbstoff wird sodann aus den Lösungen in Form von kleinsten Krystallen ausgeschieden. Ich habe diesen neuen Körper noch nicht näher untersucht, habe mich jedoch nur überzeugen können, dass er keine Alkylgruppe mehr enthält. Entsprechend den oben erwähnten Befunden kann man also annehmen, dass es sich hier um salpetersaures Mesoporphyrin handelt. Die Versuche, krystallinische Aetherverbindungen mit Säuren darzustellen, waren also nicht von Erfolg gekrönt.

An dieser Stelle will ich noch die Umwandlung von Hämatoporphyrin in Mesoporphyrin unter Einwirkung von HJ und PH₄J erwähnen. 5 g salzsauren Hämatoporphyrins wurden genau ebenso verarbeitet, wie das zur Darstellung von Mesoporphyrin aus Hämin geschah. Schon die Eigenschaften des bei der ersten Krystallisation erkalteten Productes, wie z. B. die Verminderung der Löslichkeit, die sternförmige Lagerung der Krystalle, liessen vermuthen, dass wir es bereits mit Mesoporphyrin zu thun hatten. Das Product wurde um-

krystallisirt und ätherificirt. Die Form der nun erhaltenen Krystalle und ihr Schmelzpunkt entsprachen dem Aethyläther des Mesoporphyrins.

Die Salze des Mesoporphyrins. Sowohl salzsaures, als auch freies Mesoporphyrin lösen sich leicht in starker Essigsäure, in Alkohol und in Gemischen von Alkohol und Essigsäure. Unter freiem Mesoporphyrin verstehe ich hier das amorphe Product, welches durch Auflösung der salzsauren Verbindung in schwacher Alkalilösung und durch darauffolgende Ausfällung mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäure erhalten worden ist. Wirkt man nun auf die oben erwähnten Lösungen des Farbstoffes mit essigsauren Salzen verschiedener Metalle, welche gleichfalls in Essigsäure, Alkohol oder Gemischen dieser beiden gelöst sind, ein, so erhält man krystallinische Mesoporphyrinverbindungen der entsprechenden Metalle. Solche Verbindungen d. h. Salze des Mesoporphyrins erhielten wir mit NH_3 , K, Na, Ca, Ba, Mg, Zn, Cu, Ag, und es kann ihre Zahl wahrscheinlich auch noch vergrössert werden.

In krystallographischer Beziehung bieten diese Verbindungen mannigfaltige Verschiedenheiten. So krystallisirt z. B. das Ammoniumsalz in Form von kleinen Nadeln, dünnen Stäbchen; zuweilen trifft man jedoch auch kurze symmetrische Rhomben, welche dem monoklinen Systeme angehören, hellgelbe und dunkelbraune Axenfarben zeigen. Das Kalisalz stellt sehr dünne Plättchen mit stark ausgeprägtem Pleochroismus (ziegelroth und durchsichtig farblos), starker Doppelbrechung, welche dem triklinischen Systeme angehören, dar. Das Zink-, Kupfer- und Silbersalz bilden krystallographisch unbestimmte Trychyten und Trychytkugeln.

In chemischer Beziehung zeichnen sich sämmtliche Salze durch ihre geringe Löslichkeit aus: Alkohol, Benzol, Toluol werden sehr schwach angefärbt; Chloroform, Aether, Essigäther, Aceton etwas stärker. Eisessig löst, namentlich beim Erhitzen, das Ammonium-, Kalium-, Natriumsalz leicht, das Silbersalz schwerer, das Zink- und Kupfersalz nur in sehr geringer Menge. Bei der Spectralanalyse zeigen die Salze des Mesoporphyrins verschiedene Absorptionsstreifen, in Abhängig-

keit von der Lösung (Alkohol, Aether, Eisessig) und von dem Metalle der Verbindung.

Ich beabsichtige, diese interessanten Verbindungen einer genaueren Untersuchung zu unterziehen: fürs Erste aber beschränke ich mich auf das oben Gesagte und will hier nur die Darstellung einiger derselben, welche ich in grösseren Quantitäten gewonnen habe, genauer beschreiben und die Ergebnisse ihrer Analysen wiedergeben.

Das Ammoniumsalz. 1 g salzsaures Mesoporphyrin wurde in 200 ccm absoluten Alkohols aufgelöst: die auf 50° erwärmte Flüssigkeit in eine Lösung von 5 g essigsauren Ammoniums in 700 ccm Alkohol hineinfltrirt, welche gleichfalls vorgewärmt war. Am nächsten Tage wurden die Krystalle abfiltrirt, doch war das Präparat zu Analysen unbrauchbar, weil es beim Trocknen über H_2SO_4 fortwährend an Gewicht abnahm.

Das Zinksalz. 3 g essigsaures Zink in 400 ccm Eisessig aufgelöst, hierzu mit 1 l 96%igen Alkohols nachgefüllt: das Gemisch wurde bis über 80° erhitzt und mit einer ebenso vorgewärmten Lösung von 1,5 g salzsauren Mesoporphyrins in 300 ccm. Alkohol versetzt. Die Krystalle begannen sich erst nach einigen Stunden auszuschcheiden. Am 3. Tage wurden sie abfiltrirt, dann erst mit 96%igem, hierauf mit 80%igem Alkohol gewaschen, im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,2636 g Subst. : 0,6278 g CO_2 , 0,1459 g H_2O = 64,95% C, 6,15% H.

0,1486 g Subst. : 0,0187 g ZnO = 10,11% Zn.

Die Formel $2(C_{17}H_{18}O_2N_2)Zn$ verlangt: 64,82% C, 5,72% H, 10,39% Zn.

Das analysirte Präparat enthielt weder Cl, noch mit Sauerstoff verbundene Alkylgruppen.

Das Kupfersalz. 2 g salzsauren Mesoporphyrins in einem Gemisch von 200 ccm. Eisessig und 200 ccm. 85%igen Alkohols gelöst. Sodann 2 g essigsaures Kupfer in 500 ccm. Eisessig gelöst. Beim Vermengen beider auf 40° erwärmten Lösungen findet sofort Ausscheidung von Krystallen, welche abfiltrirt, in 95%igem Alkohol suspendirt, nochmals abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen werden, statt. Das Präparat enthält kein Chlor.

0,3181 g Subst. : 0,7550 g CO₂, 0,1659 g H₂O = 64,73% C, 5,80% H.

0,2464 g Subst. : 0,5880 g CO₂, 0,1339 g H₂O = 65,09% C, 6,04% H.

0,1894 g Subst. : 15,0 ccm. N-Gas (bei 20,1°, 767,2 mm.) = 9,18% N.

0,3007 g Subst. : 0,0362 g CuO = 9,62% Cu.

Die Formel 2(C₁₇H₁₈O₂N₂) Cu verlangt: 65,07% C, 5,74% H, 8,93% N, 10,05% Cu.

Die Salze der Aether des Mesoporphyrins. Ich bemerkte mit einigem Erstaunen, dass, wenn ich den Lösungen des Methyl- oder Aethyläthers des Mesoporphyrins in Essigsäure, Alkohol oder in einem Gemische beider ebensolche Lösungen obenerwähnter Metalle hinzusetzte, ebenfalls krystalinische Verbindungen, Salze der Aether des Mesoporphyrins zur Ausfällung kamen. Es erweist sich also, dass das Mesoporphyrin nach der Aetherification seinen sauren Charakter nicht einbüsst.

In grösserer Menge stellte ich mir das Kupfersalz des Aethyläthers, zu welchem Zwecke ich ein zweimal ätherificirtes Präparat verwandte, dar. Das Verfahren gleicht bis ins Einzelne genau demjenigen, welches zur Darstellung des Kupfersalzes des Mesoporphyrins zur Anwendung kam. Auch in diesem Falle waren die Krystalle für krystallographische Untersuchungen ungeeignet: es waren dies haarförmig gebogene Nadeln, welche nur an Grösse die des Mesoporphyrinsalzes bedeutend übertrafen. Das Präparat wurde abfiltrirt, mit 95%igem Alkohol ausgewaschen, im Vacuum über H₂SO₄ getrocknet: es enthält kein Chlor. Die Analysen ergaben:

0,3092 g Subst. : 0,7547 g CO₂, 0,1810 g H₂O = 66,56% C, 6,50% H.

0,2222 g Subst. : 16,4 ccm. N-Gas (bei 19,7°, 751,2 mm.) = 8,39% N.

0,2072 g Subst. gaben beim Erwärmen bis zu 140° mit HJ 0,1377 g AgJ = 8,20% C₂H₅.

Die Formel 2(C₁₉H₂₂O₂N₂) Cu verlangt: 66,76% C, 6,44% H, 8,20% N, 8,49% C₂H₅.

Das getrocknete Präparat unterschied sich von dem entsprechenden Mesoporphyrinsalze durch seine intensive helle Färbung und auch dadurch, dass es in Alkohol, Aether, Essigäther, namentlich aber in Chloroform, Benzol und Toluol viel leichter löslich war. Aus Aetherlösung krystallisirt es von Neuem nur in kleineren Formen. Andererseits aber wechselte

es weder seine Farbe, noch färbte es die Lösung beim Kochen mit 20%iger Kalilauge an, während bereits schwächere Alkalilösungen bei Zimmertemperatur das entsprechende Salz des Mesoporphyrins zersetzen. Endlich schmolz dieses Präparat beim Erhitzen in Capillarröhrchen bei 211° (uncorr.); das Kupfersalz des Mesoporphyrins aber verändert nur seine hellrothe Färbung in dunkelbraune bei Temperaturen über 250°, schmilzt jedoch selbst bei 310° nicht.

Ausser dem Kupfersalze gelang es mir, krystallinische Verbindungen beider Aether des Mesoporphyrins mit NH_3 , K, Ca, Mg darzustellen. In Betreff derselben will ich nur bemerken, dass im Allgemeinen die Salze der Aether in grösseren Formen krystallisiren und dass diese letzteren unter dem Mikroskope ganz homogen erscheinen, während man in einigen Salzen des Mesoporphyrins (Ca, Ba, Mg) zwischen den Krystallen der betreffenden Art vereinzelt solche findet, welche an Krystalle des freien Mesoporphyrins erinnern. Zur Beschreibung dieses letzteren will ich nun übergehen.

Das freie Mesoporphyrin. Es wurde reines, zweimal umkrystallisirtes salzsaures Mesoporphyrin in sehr schwacher Natronlauge aufgelöst und dann in der abfiltrirten Lösung der Farbstoff mit einem geringen Ueberschuss an Essigsäure ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction sorgfältig ausgewaschen. Auf Fliesspapier ein wenig abgetrocknet, wurde er unter gelindem Erwärmen in 80—85%iger Essigsäure aufgelöst, wobei auf 1 g des in Bearbeitung genommenen Mesoporphyrins 300—500 cem. Säure verwandt wurden. Aus einer solchen Lösung scheidet sich der Farbstoff selbst nach längerem Stehen und in der Kälte in keiner Form aus, und erst ein Zusatz des annähernd gleichen Volumens von 75—80%igem Alkohol hat die Ausfällung eines krystallinischen Körpers zur Folge. Gewöhnlich erhält man kleine Krystalle, welche eine Combination von Prisma (110) und dem Doma (101) darstellen, starken Pleochroismus, in der Richtung c dunkelbraun, fast schwarz, in der Querriechtung hellgelb, zeigen. Optische Orientirung: $c = \gamma$, $b = \alpha$, $a = \beta$. Rhombisches System. Zuweilen

jedoch, namentlich beim Krystallisiren aus erwärmten Lösungen, erhält man dünne, mehr oder weniger durchsichtige Plättchen mit metallischem Glanz. Die krystallinische Form des gewonnenen Productes hängt augenscheinlich auch von der Concentration des Mesoporphyrins und von dem gegenseitigen quantitativen Verhältniss der in Mischung tretenden Lösungen ab. Für die Elementaranalysen wurden zwei Präparate in ganz identischer Weise dargestellt: es wurde die Essigsäurelösung des Farbstoffes mit Alkohol bei Zimmertemperatur versetzt. Nach einigen Tagen wurden die Krystalle abfiltrirt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Alkohol ausgewaschen, im Vacuumexsiccator über H_2SO_4 bis zu constantem Gewicht getrocknet. In beiden Fällen erhielt ich sehr kleine Krystalle, welche bei mikroskopischer Untersuchung vollständig homogen erschienen. Bei Erhitzen in Capillarröhrchen sintern die Krystalle gegen 270° , nehmen dunkelbraune Färbung an, schmelzen jedoch selbst bei 310° nicht. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Präparat Nr. 1.

0,2438 g Subst.: 0,6415 g CO_2 , 0,1486 g H_2O = 71,78% C, 6,78% H.
 0,2307 g Subst.: 0,6070 g CO_2 , 0,1401 g H_2O = 71,76% C, 6,75% H.
 0,2195 g Subst.: 19,1 ccm N-Gas (bei $19,0^\circ$, 757,0 mm) = 10,00% N.

Präparat Nr. 2.

0,2341 g Subst.: 0,6161 g CO_2 , 0,1465 g H_2O = 71,78% C, 6,95% H.
 0,2112 g Subst.: 0,5565 g CO_2 , 0,1304 g H_2O = 71,86% C, 6,86% H.
 0,2116 g Subst.: 18,6 ccm N-Gas (bei $21,5^\circ$, 755,0 mm.) = 9,96% N.

Als arithmetisches Mittel beider Analysen ergibt sich: 71,80% C, 6,84% H und 9,98% N. Auch hier entsprechen diese Zahlen am ehesten der Formel $C_{17}H_{19}O_2N_2$, welche 72,07% C, 6,71% H und 9,90% N verlangt.

Nicht ganz wünschenswerth ist hier natürlich das nicht unbeträchtliche Minus an Kohlenstoff in allen Analysen. Ich will daher in Zukunft die Entstehungsbedingungen dieses wichtigen Körpers ganz besonders ins Augenmerk nehmen. Vielleicht krystallisirt unter den oben beschriebenen Bedingungen neben dem freien Mesoporphyrin, übrigens in geringer Menge, auch eine kohlenstoffärmere Essigsäureverbindung desselben, worauf schon die Bildung von zweierlei Krystallen hindeutet.

Das krystallinische freie Mesoporphyrin löst sich leicht in schwachen Laugen und Ammoniak, schwerer und nur beim Erwärmen in Mineralsäuren, ebenso auch in Eisessig; setzt man der letzteren Lösung Alkohol hinzu, so wird das Mesoporphyrin wiederum in krystallinischer Form ausgeschieden. Alkohol und Aceton werden von ihm angefärbt, weniger Aether und Essigäther: Chloroform, Benzol und Toluol bleiben ganz ungefärbt. Alkoholische Lösungen zeigen die nämlichen Spectra wie alkalische Alkohollösungen des salzsauren Mesoporphyrins oder alkoholische Lösungen der Mesoporphyrinäther.

Das Molekulargewicht des Mesoporphyrins. Die Ergebnisse der Analysen bewogen mich, die Einwirkung dieser neuen krystallinischen Körper auf die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen zu untersuchen. Als Lösungsmittel verwandte ich Phenol.

Versuch Nr. 1. 0,2789 g freies Mesoporphyrin und 12,74 g Phenol.
Beobachtete Gefrierpunkte:

- a) vor Zusatz der Substanz: 2,57, 2,565; im Mittel 2,568;
- b) nach Zusatz der Substanz: 2,275, 2,235, 2,225, 2,240, 2,240;
Mittelwerth der vier letzten Beobachtungen 2,235.

Erniedrigung 0,333. Setzt man $\Gamma = 74$, so erhält man für $M = 486,4$. Das Molekulargewicht der Formel $C_{17}H_{19}O_2N_2$ beträgt 283.

Versuch Nr. 2. 0,2175 g Mesoporphyrinäthyläther (Präparat C) und 15,63 g Phenol.

Beobachtete Gefrierpunkte:

- a) vor Zusatz der Substanz: 2,815, 2,825, 2,825; Mittel 2,822;
- b) nach Zusatz der Substanz: 2,655, 2,635, 2,635; Mittel 2,642.

Erniedrigung 0,180. Gefundener Werth für $M = 572,2$, Molekulargewicht der Formel $C_{17}H_{19}O_2N_2(C_2H_5) = 311$.

Versuch Nr. 3. Zweimal ätherificirter Mesoporphyrinäthyläther; das Präparat war nicht analysirt worden. Es wurde in zwei Portionen eingetragen: 1. Portion 0,0791 g, 2. Portion 0,1297 g. Menge des verwandten Phenols 17,01 g.

Beobachtete Gefrierpunkte:

- a) vor Zusatz der Substanz: 2,905, 2,895, 2,900; Mittel 2,900;
- b) nach Zusatz der 1. Portion: 2,840, 2,830, 2,835; Mittel 2,835;
- c) nach Zusatz der 2. Portion: 2,730, 2,725, 2,730; Mittel 2,728.

1. Differenz = 0,065

2. Differenz = 0,107

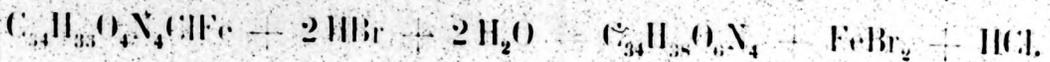
$M_1 = 529,5$.

$M_2 = 527,4$.

Die Ergebnisse sämtlicher Beobachtungen veranlassen uns also, alle oben angeführten Formeln zu verdoppeln und die chemische Zusammensetzung dieser Körper, wie folgt, zu bezeichnen:

$C_{34}H_{38}O_4N_4 \cdot 2HCl$	salzsaures Mesoporphyrin.
$C_{34}H_{35}O_6N_4 \cdot 2HCl$	salzsaures Hämatoporphyrin.
$C_{34}H_{36}O_4N_4(C_2H_5)_2$	Aethyläther des Mesoporphyrins.
$C_{34}H_{36}O_4N_4Zn$	Zink- oder Kupfersalz des Mesoporphyrins.
$C_{34}H_{34}O_4N_4(C_2H_5)_2Cu$	Kupfersalz des Mesoporphyrinäthyläthers.
$C_{34}H_{38}O_4N_4$	(freies) Mesoporphyrin.

Nehmen wir nun für salzsaures Hämin die Formel $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$: zu Gunsten derselben sprechen folgende That- sachen: 1. das sehr zweifelhafte oder sogar negative Ergebniss der Versuche, Essigsäure in umkrystallisirten Häminpräparaten; deren Analysen der obigen Formel entsprachen (cf. Nencki und Zaleski, Diese Zeitschrift, Bd. XXX, S. 396), nachzu- weisen; 2. die Darstellung von Aethern des sogenannten Acet- hämins aus dem nach der Methode von Nencki und Sieber (cf. l. c. S. 407 u. 410) gewonnenen Hämin; 3. die Präparate und Analysen des Hämins von K. A. H. Mörner (Nordisk med. Arkiv, Festband Nr. 1 und 26, 1897). Dann können wir uns die Bildung des Hämatoporphyrins aus Hämin mittelst Bromwasserstoff in folgender Gleichung vergegenwärtigen:



Einen Beweis findet diese Gleichung noch darin, dass bei dreimaliger Untersuchung der Gase, welche bei dieser Reaction ausgeschieden werden, kein Wasserstoff nachgewiesen werden konnte.

Petersburg, September 1902.

(Chemisches Laboratorium des Institutes für experimentelle Medicin.)