

Einwirkung von Alkoholaten auf Hämin und seine Derivate.

I. Mitteilung.

Über Aufspaltung des Hämins durch Kaliumalkoholat und eine neue Bildungsweise des Mesoporphyrins.

Von

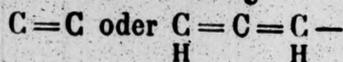
Hans Fischer und Heinrich Röse.

(Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.)

(Der Redaktion zugegangen am 11. Juli 1913.)

Wir haben früher mitgeteilt, daß Bilirubin durch Natriummethylat aufgespalten wird unter Bildung von Trimethylpyrrolpropionsäure und Xanthobilirubinsäure (Dehydrobilirubinsäure?). Eine tetrasubstituierte Base wurde bis jetzt nicht erhalten. Ein analoges Verhalten gegen Natriummethylat zeigten bimolekulare Pyrrole, die durch Kohlenstoffatome in α - oder β -Stellung miteinander verknüpft waren.

Erst hierdurch und den Nachweis, daß derartige und ähnlich konstituierte Pyrrole durch Eisessigjodwasserstoff analog Blut- und Gallenfarbstoff zerfallen, war ein experimenteller Anhaltspunkt gegeben für die Verknüpfung von Pyrrolkernen durch je ein Kohlenstoffatom in α -Stellung im Blutfarbstoff. Eine Bindung



zwischen 2 Pyrrolkernen z. B. erklärte genau so gut die Entstehung der Hämatinsäure bei der Oxydation wie bei der Reduktion die Bildung α -methylierter Pyrrole. Die Isolierung des Porphyrinogens und die Feststellung seiner reversiblen Beziehungen zum Mesoporphyrin gaben erst einen tatsächlichen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Methingruppen als Bindegliedern zwischen den Pyrrolkernen.

Es war nun sehr auffällig, daß beim Hämin und seinen Derivaten eine entsprechende Aufspaltung nicht erzielt werden konnte. Erst das Porphyrinogen erwies sich gegen Natriummethylat hinfällig, indem hier Phyllopyrrol gefaßt werden konnte. Diese relative Hinfalligkeit des Porphyrinogens gegen Natriummethylat steht in Analogie mit der gegen verdünnte Jodwasserstoffsäure, denn auch durch letzteres Reagens wird das Porphyrinogen aufgespalten.

Auffällig war nun, daß die tetrasubstituierte Säure nicht erhalten werden konnte, es erschien nicht ausgeschlossen, daß die Säuren im Hämin und seinen Derivaten in anderer Bindungsform enthalten seien als im Bilirubin und den oben erwähnten synthetischen Pyrrolen. Wir nahmen die Versuche daher wieder auf und ersetzten zunächst das Natrium durch das reaktionsfähigere Kalium. Zu den zahllosen Vorversuchen benützten wir gläserne Röhren, machten aber bei den Temperaturen, bei denen man gezwungen war zu arbeiten, sehr schlechte Erfahrungen. 75% der Röhren hielten dem Druck nicht stand und wir benützten daher zu den weiteren Versuchen einen eisernen Autoklaven mit Manometer. Der Druck stieg bei den Versuchen bis auf 100 Atmosphären und so war der Mißerfolg mit den gläsernen Röhren erklärlich. Ab 220° trat beim Hämin durch Kaliummethylat in bezug auf die Basenfraction vollkommene Aufspaltung ein, indem aus 25 g Hämin gegen 8 g Phyllopyrrol erhalten wurde, eine Ausbeute, die der Basenfraction bei der Aufspaltung mittels Jodwasserstoffsäure nahezu entspricht. Interessant ist das Auftreten des Phyllopyrrols, es beweist, daß das Natriummethylat hier die gleiche Reduktionswirkung erzielt wie die Jodwasserstoffsäure durch Bildung der Äthylgruppen, während das Natriumamalgam ja wenigstens beim Hämin und Hämatoporphyrin diese Reduktion nicht zu bewirken imstande ist. Neben Phyllopyrrol konnte jetzt auch Trimethylpyrrolpropionsäure isoliert werden, wenn auch in schlechter Ausbeute, und es steht daher noch immer der Beweis aus, daß beide Säuren im Blutfarbstoff in α -Stellung durch Methingruppen verbunden sind.

Kaliumäthylat erwies sich überraschenderweise als erheblich reaktionsfähiger wie Kaliummethylat; schon bei 225° wurde ein Druck von 100 Atmosphären erreicht, sodaß nicht über diese Temperatur hinausgegangen wurde. Die Basenfraction bestand hier aus Dimethyldiäthylpyrrol,¹⁾ und zwar lag offenbar ein Gemisch der beiden Pyrrole

¹⁾ Die experimentellen Daten erfolgen in der II. Mitteilung über diesen Gegenstand.

kommene Bestätigung des von Fischer und Hahn¹⁾ geführten Beweises, daß Hämin und Mesoporphyrin gleiche Molekulargröße besitzen.

Die eben geschilderte Entstehungsart des Mesoporphyrins ist in Analogie zu setzen mit der Bildungsweise der Porphyrine des Chlorophylls, die aus den magnesiumhaltigen Phyllinen durch Abspaltung des Metalles durch Säuren entstehen. Gerade so entsteht hier aus der eisenhaltigen Muttersubstanz, die das Häminspektrum noch gibt, Mesoporphyrin. Diese eisenhaltige Muttersubstanz in krystallisiertem Zustand zu gewinnen, ist das Ziel weiterer Untersuchungen. Ebenso wird der Abbau des Hämins und seiner Derivate mit Kaliummethylat unter den verschiedensten Bedingungen fortgeführt. Übrigens ist auch bei der Alkylierung der Pyrrole nach der von Fischer und Bartholomäus entdeckten Methode mittels Alkoholaten die Anwendung des Kaliums statt Natrium vorteilhafter. Die Ausbeuten erreichen nahezu den theoretischen Wert, wenigstens bei der Gewinnung von Tetramethylpyrrol, aus 2-4-5-Trimethylpyrrol.

Wir ergreifen die Gelegenheit, um auf die in dieser Zeitschrift 82 S. 397 mitgeteilte Beobachtung, daß das alkoholische Extrakt vieler Pflanzenprodukte die Ehrlichsche Reaktion intensiv zeigt, zurückzukommen. Schon Ehrlich hat beobachtet, daß Phlorogluzin²⁾ in der Kälte mit Dimethylamidobenzaldehyd unter Rotfärbung reagiert, Pyrrogallol, Orcin, Resorcin geben die Reaktion gleichfalls, allerdings erst in der Hitze. Hieraus folgt, daß die l. c. ausgesprochene Vermutung, daß es sich bei den alkoholischen Pflanzenextrakten um «Pyrrolleukobasen» handelt, unsicher ist.

Versuch I u. II.

50 g Kalium wurden in 200 g Methylalkohol (abs.) gelöst und in einen eisernen Autoklaven von ca. 1 l Inhalt eingefüllt. 25 g fein gepulvertes Hämin wurden in diese Lösung eingetragen, durchgerührt und der Autoklav verschlossen. Die Temperatur wurde sowohl im Innern des Autoklaven gemessen, als

¹⁾ Ber., Bd. 46, Heft 11.

²⁾ Pfloroglucin gibt auch die Fichtenspanreaktion. A. Baeyer, ges. Werke, I, S. 903.

auch in dem zur Heizung dienenden Ölbad. Nach ca. 3 Stunden war 250° Innentemperatur erreicht und 74 Atmosphären Druck. Innerhalb weiterer 4 Stunden stieg der Druck bis auf 103 Atmosphären, nach dem Erkalten waren am nächsten Tag noch 27 Atmosphären Druck vorhanden. Offenbar bildet sich in erheblicher Menge ein Gas, wahrscheinlich Wasserstoff. Der hellgelblich gefärbte Inhalt wurde nun ausgeschöpft und mit Dampf destilliert. Schon im Kühler schieden sich reichliche Mengen von Phyllopyrrol in krystallisiertem Zustand ab. Unbekümmert um diese Krystallisation wurde die Gesamtmenge der flüchtigen Basen mit Dampf abgetrieben, darnach in Äther gelöst und im Vacuum zur Trockene eingedampft. Der vollständig krystallisierte Rückstand wog 8 g und bestand zum allergrößten Teil aus Phyllopyrrol. Es mag sein, daß auch noch etwas Tetramethylpyrrol vorhanden war, dessen Auftreten nach den früheren Versuchen ja sehr wahrscheinlich ist. Für das Vorhandensein einer Verunreinigung spricht auch der Umstand, daß bei der Umwandlung in das Pikrat der richtige Schmelzpunkt des Phyllopyrrolpikrates nicht erreicht werden konnte. Das Präparat schmolz bei 103–104°, gab jedoch bei der Analyse auf Phyllopyrrolpikrat stimmende Zahlen, sodaß es sich jedenfalls nur um Spuren von Verunreinigungen handeln kann.

0,2375 g Substanz gaben 33,6 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{15}H_{15}O_7N_4$. Berechnet: N = 15,30%. Gefunden: N = 15,43.

Aus der Mutterlauge des Phyllopyrrolpikrates schied sich beim längeren Stehen eine geringe Menge eines Pikrates vom Schmelzpunkt 138° ab. Aldehydreaktion negativ.

Die mit Dampf destillierte Mutterlauge wurde alkalisch ausgeäthert nach erst erfolgter Filtration vom Eisenhydroxyd. Bemerkenswert ist, daß dieser Ätherextrakt, aus dem wir direkt kein Phyllopyrrol gewinnen konnten, nach der Reduktion mit Eisessigjodwasserstoff nicht unbeträchtliche Mengen von Phyllopyrrol ergab.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit Salzsäure angesäuert und dann erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb eine beträchtliche Menge eines stark nach Fettsäuren riechenden Sirups, der keine Pyrrolreaktion

gab. Bei Versuch I wurde der Sirup mit Eisessigjodwasserstoff und Jodphosphonium in der schon oft beschriebenen Weise behandelt, und darnach gelang es, neben einer geringen Menge von Basen ca. 4 g Pikrat einer Pyrrolsäure zu erhalten; durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde 1 g reines Pikrat vom Schmelzpunkt 125–126° erhalten und die Analyse bestätigte, daß das Pikrat der Trimethyl-pyrrol-propionsäure vorlag.

0,2222 g Substanz gaben 0,3815 g CO₂ und 0,0974 g H₂O.

0,2137 > > > 27,4 ccm N (23°, 717 mm).

C₁₆H₁₈O₉N₄. Berechnet: C = 46,81% H = 4,42% N = 13,66%.

Gefunden: C = 46,83% H = 4,91% N = 13,70%.

Ein zweiter Versuch verlief ganz analog. Erhalten wurden 8,2 g krystallisierte Basenfraktion, und diesmal gelang es nun auch direkt, ohne vorher gegangene Behandlung mit Eisessigjodwasserstoff die tetrasubstituierte Säure zu fassen. Der wie oben gewonnene Ätherextrakt wurde im Vakuum eingedampft, im siedenden Wasserbad die Fettsäuren abdestilliert und der 7,1 g wiegende zurückbleibende Sirup zweimal mit siedendem Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung wurde nach dem Erkalten filtriert und der durch dreimaliges Ausäthern erhaltene Extrakt im Vakuum völlig eingedampft. Beim Übergießen mit 45 ccm 10%iger Pikrinsäurelösung in feuchtem Äther ging der Sirup schnell unter Dunkelfärbung in Lösung und nach ca. 2 stündigem Stehen in Eis hatten sich 3,8 g Rohpikrat abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 1,6 g reines Pikrat der Trimethyl-pyrrol-propionsäure erhalten. Schmelzpunkt 125–126°.

0,2258 g Substanz gaben 28,4 ccm N (20°, 718 mm).

C₁₆H₁₈O₉N₄. Berechnet: N = 13,66%. Gefunden: N = 13,63%.

Versuch III.

Wie aus der beigelegten Druckkurve von Versuch II hervorgeht, liegt die Hauptreaktion zwischen 220 und 230°, und wir setzten daher noch einen besonderen Versuch an, bei dem nicht über 230° hinausgegangen wurde und die Zeitdauer des Erhitzens auf 3 Stunden abgekürzt war. Der Druck stieg nicht über 54 Atmosphären und auch hier war bereits völlige Aufspaltung eingetreten. Die Basenfraktion wog 7,8 g, das Roh-

pikrat der tetrasubstituierten Säure 2,5 g, aus denen durch Umkrystallisieren aus Alkohol 1 g reines Pikrat vom Schmelzpunkt 124—125° erhalten wurde.

Aufspaltung von Porphyrinogen durch verdünnten Eisessigjodwasserstoff.

Im Gegensatz zu Hämin, Hämatoporphyrin und Mesoporphyrin wird das Porphyrinogen unter folgenden Bedingungen vollständig aufgespalten: 1 g Porphyrinogen wurde mit 15 ccm Eisessig, 2 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96), 1,5 g Phosphor und 3 g Wasser 1½ Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Soda alkalisch gemacht und die Basen durch Ausäthern gewonnen. Das erhaltene Hämopyrrolpikrat schmolz bei 114°. Aus der sodaalkalischen Mutterlauge wurden durch Ansäuern, Ausäthern usw. die Säuren in üblicher Weise isoliert. Das Pikrat der Phonopyrrolcarbonsäure zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 156°, war also noch nicht völlig rein.

Einwirkung von Kaliummetholat auf Hämin bei 190°.

25 g Hämin wurden mit 50 g Kalium, gelöst in 200 g Methylalkohol, 3 Stunden auf 190° erhitzt. Die Reaktion verlief sehr gleichmäßig und der Druck stieg nicht über 17 Atmosphären. Druck war nach dem Erkalten nicht mehr vorhanden. Der Bombeninhalte wurde zunächst der Dampfdestillation unterworfen, aber nur Spuren von dampfflüchtigem Öl erhalten. Die alkalische Mutterlauge wurde von einem relativ geringen eisenhaltigen Rückstand durch Filtration getrennt und mit Salzsäure angesäuert. Der voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol in der Reibschale angerieben und 12 Stunden lang mit 2 l Alkohol auf der Maschine geschüttelt. Jetzt wurde filtriert, der in Alkohol unlösliche blaugraue eisenhaltige Rückstand wog 15 g. Über den alkohollöslichen Teil wird später berichtet werden. Mit dem Rückstand wurde nun, um zu beweisen, daß in der Tat die Reduktion der ungesättigten Seitenkette zur Äthylgruppe eingetreten war, zunächst eine Probe mit Bleisuperoxyd oxydiert und in der Tat Methyläthylmaleinimid neben Hämatinsäure erhalten.

3 g des Rückstandes wurden in 150 ccm 1/10-Normal-

natronlauge gelöst und innerhalb mehrerer Stunden unter heftigem Turbinieren in eine Suspension von 60 g Bleisuperoxyd in 150 ccm 50%iger Schwefelsäure eingetropf. Nach Stehen über Nacht wurde vom Bleischlamm abgesaugt und das Filtrat erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherextrakt wurde nach dem Eindampfen in der üblichen Weise in eine indifferente und saure Fraktion getrennt. Die indifferente Fraktion enthielt das Methyläthylmaleinimid (0,3 g), das nach Umkrystallisieren aus heißem, wenige Tropfen Alkohol enthaltendem Wasser rein erhalten wurde. Schmelzpunkt 65—66°. Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

0,1539 g Substanz gaben 13,9 ccm N (17°, 721 mm).

$C_7H_9O_2N$ (139,08). Berechnet: N = 10,07%. Gefunden: N = 9,96%.

Die Hämatinsäure schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 109—110°.

Einwirkung von Eisessigbromwasserstoff. 2,5 g des Rückstandes wurden fein gepulvert in 50 g Eisessigbromwasserstoff (bei 0° gesättigt) eingetragen. Nach 15stündigem Schütteln auf der Maschine wurde in Wasser gegossen, von dem nicht unbeträchtlichen Rückstand abfiltriert, und das klare Filtrat mit Natronlauge bis zum Verschwinden der Kongoreaktion versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde abgesaugt ausgewaschen, in stark verdünnter Natronlauge gelöst und durch Zusatz konzentrierter Natronlauge ein schwer lösliches Natronsalz abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus heißer 2,5%iger Salzsäure wurden 0,6 g durchaus einheitlich krystallisiertes Porphyrin erhalten, das spektroskopisch sich in nichts vom Mesoporphyrin unterschied. Auch die Krystallform war die gleiche und die Analyse bestätigt, daß salzsaures Mesoporphyrin vorlag.

0,1885 g Substanz gaben 0,4370 g CO_2 und 0,1225 g H_2O .

0,1399 g „ „ „ 0,0637 g AgCl.

$C_{34}H_{40}O_4N_4Cl_2$. Berechnet: C = 63,84% H = 6,26% Cl = 11,11%.

Gefunden: C = 63,24% H = 7,27% Cl = 11,26%.

Überführung von 2-4-5-Trimethylpyrrol in 2-3-4-5-Tetramethylpyrrol.

29 g Trimethylpyrrol wurden mit 50 g Kalium in 200 g Methylalkohol 5 Stunden lang auf 220—225° erhitzt. Der

Druck stieg nicht über 33 Atmosphären und nach dem Erkalten war nur wenig Druck vorhanden. In der früher angegebenen Weise¹⁾ wurde das Tetramethylpyrrol isoliert. Ausbeute 29 g, also nahezu quantitativ, während wir früher beim Erhitzen mit Natriummethylat nur 50% Ausbeute erhalten hatten.

Blinde Versuche mit Kaliummethylat und Äthylat.

Schon beim Bilirubin hatten wir festgestellt, daß Natriummethylat eine oxydierende Wirkung ausüben kann, während die des Natriumäthylats ganz in den Hintergrund tritt, denn wir konnten aus Bilirubinsäure nur durch Natriummethylat die Xanthobilirubinsäure (Dehydrobilirubinsäure?) erhalten und auch beim Porphyrinogen machten wir ähnliche Erfahrungen. Es wurden deshalb mit beiden Alkoholaten vergleichende Versuche angestellt und das Resultat war ein durchaus verschiedenes. Beim Versuch mit Kaliumäthylat (Einzelheiten in der Tabelle) stieg der Druck bis auf 99 Atmosphären, und am nächsten Morgen nach dem Erkalten waren noch 32 Atmosphären Druck vorhanden. Ein Gas, das in der Kälte noch einen derartigen Druck zeigt, kann hier außer Äthan nur Wasserstoff²⁾ sein, und dieser Wasserstoff ist auf Kosten des Äthylats entstanden. In der Tat konnten bei der Verarbeitung gegen 7 g eines scharf nach höheren Fettsäuren riechenden Gemisches isoliert werden. (Angewandt waren 50 g Kalium in 287 g Äthylalkohol.) Nach der Titration mit Natronlauge wären ca. 3 g Säure als Essigsäure berechnet vorhanden gewesen. Daneben wurde noch eine ziemliche Menge eines esterartigen nach Birnen riechenden Öles beobachtet. Näher untersucht wurde das Gemisch nicht. Total anders verlief der Versuch mit Kaliummethylat bei der gleichen Temperatur. (Vergleiche die Tabelle.) Der Druck stieg nicht oder kaum über die Spannung des Methylalkohols bei der gleichen Temperatur hinaus. Nach dem Erkalten war kein nennenswerter Druck

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 80, S. 12.

²⁾ Daß Wasserstoff vorlag, wenigstens zum allergrößten Teil, wurde durch Analyse festgestellt.

vorhanden und bei der Verarbeitung konnten Säuren höchstens in Spuren wahrgenommen werden.

Nach diesem Ergebnis ist es äußerst wahrscheinlich, daß die Reduktionswirkung des Kalium- wie Natriummethylats nicht auf eigenes Konto, sondern auf das der zu reduzierenden Substanz erfolgt, d. h. bei der Einwirkung dieser beiden Reagenzien auf zugesetzte Substanzen ist neben Reduktionsprodukten das Auftreten von Oxydationsprodukten zu erwarten. Anders beim Kalium- bzw. Natriumäthylat. Hier tritt bei der gleichen Temperatur starke H_2 -Entwicklung ein, aber auf Kosten des Äthylats selbst, das dabei oxydiert wird. Hier ist daher kaum eine Oxydation der zugesetzten Körper zu erwarten, sondern die Reduktion tritt weitaus in den Vordergrund.

So erklärt es sich auch, daß durch Natriummethylat aus Porphyrinogen Mesoporphyrin und aus Bilirubinsäure Xanthobilirubinsäure (Dehydrobilirubinsäure?) erhalten wird, während bei Anwendung von Natriumäthylat bei gleicher Temperatur die Oxydationswirkung völlig in den Hintergrund tritt.

Versuch I (identisch mit II):

Hämin mit Kaliummethylat bei 250°.

Zeit	Temp.	Druck	Ölbad	Zeit	Temp.	Druck	Ölbad
8 30	180°	18	280°	11 45	250°	86	304°
8 35	190°	21	283°	12	250°	89	303°
8 37	200°	23	286°	12 15	250°	92	302°
8 40	210°	26	290°	12 30	250°	93	302°
8 48	220°	30	293°	12 45	250°	95	302°
9	230°	37	297°	1	250°	97	302°
9 15	240°	47	300°	1 15	250°	98	302°
9 45	245°	56	300°	1 30	249°	99	304°
10	247°	62	301°	1 45	249°	100	302°
10 15	248°	67	301°	2	249°	100	302°
10 45	249°	74	300°	2 15	249°	101	303°
11	249°	78	302°	2 30	249°	102	304°
11 15	250°	81	302°	2 45	249°	102	303°
11 30	250°	83	303°	3	249°	103	303°

Versuch III:

Hämin mit Kaliummethylat bei 230°.

Zeit	Temp.	Druck	Ölbad	Zeit	Temp.	Druck	Ölbad
8 15	140°	8	250°	10 30	232°	46	273°
8 20	150°	10	256°	10 45	232°	48	274°
8 30	160°	12	263°	11	231°	48	267°
8 34	170°	15	270°	11 15	229°	48	273°
8 40	180°	18	271°	11 30	230°	48	272°
8 45	190°	20	271°	11 45	230°	49	273°
8 50	200°	23	272°	12	230°	51	273°
9	210°	25	272°	12 15	230°	52	273°
9 15	220°	30	275°	12 30	230°	52	273°
9 37	225°	37	274°	12 45	230°	53	273°
10	230°	41	280°	1	230°	54	273°
10 15	231°	45	280°				

Versuch IV.

Hämin mit Kaliummethylat bei 190°.

Zeit	Temp.	Druck	Ölbad	Zeit	Temp.	Druck	Ölbad
8 30	150°	10	245°	10 30	190°	17	227°
8 45	171°	13	246°	10 45	190°	17	227°
9	183°	15	235°	11	190°	17	227°
9 15	190°	17	241°	11 15	190°	17	227°
9 30	191°	17	231°	11 30	190°	17	227°
9 45	190°	17	229°	11 45	190°	17	227°
10	190°	17	227°	12	190°	17	227°
10 15	190°	17	227°	12 15	190°	17	227°

Versuch V.

Überführung von Trimethylpyrrol in Tetramethylpyrrol durch Kaliummethylat.

Zeit	Temp.	Druck	Ölbad	Zeit	Temp.	Druck	Ölbad
11 30	130°	5	230°	2 45	223°	25 ¹ / ₂	260°
11 45	156°	7 ¹ / ₂	251°	3	223°	26	262°
12	190°	13	270°	3 15	223°	26	261°
12 15	211°	19	280°	3 30	223°	27	261°
12 30	220°	22	275°	3 45	223°	27	261°
12 45	223°	23	265°	4	224°	27 ¹ / ₂	264°
1	223°	23	261°	4 15	224°	28	264°
1 15	223°	23	261°	4 30	224°	28 ¹ / ₂	264°
1 30	223°	24	260°	4 45	225°	29 ¹ / ₂	265°
1 45	223°	24	260°	5	225°	31	267°
2	223°	24 ¹ / ₂	260°	5 15	226°	32	266°
2 15	223°	24 ¹ / ₂	260°	5 30	226°	33	266°
2 30	223°	25	262°				

Versuch VI:

Kaliumäthylat allein bei 225°.

Zeit	Temp.	Druck	Ölbad	Zeit	Temp.	Druck	Ölbad
10 30	155°	6	250°	1	225°	69	267°
10 45	180°	10	265°	1 15	225°	74	267°
11	200°	15	275°	1 30	225°	79	268°
11 15	209°	20	272°	1 45	225°	83	267°
11 30	219°	26	275°	2	225°	86	267°
11 45	222°	33	268°	2 15	225°	90	267°
12	224°	42	268°	2 30	225°	94	268°
12 15	225°	49	268°	2 45	225°	97	267°
12 30	225°	56	268°	3	225°	99	268°
12 45	225°	63	267°				

Versuch VII:
Kaliummethylat allein bei 225°.

Zeit	Temp.	Druck	Ölbad	Zeit	Temp.	Druck	Ölbad
10	140°	7	225°	1 15	225°	30	265°
10 15	160°	11	260°	1 30	225°	30	265°
10 30	193°	16	271°	1 45	225°	30 1/2	266°
10 45	212°	20 1/2	275°	2	225°	32	266°
11	224°	26	270°	2 15	225°	32	266°
11 15	224°	26	268°	2 30	225°	32 1/2	266°
11 30	224°	26	270°	2 45	225°	32 1/2	265°
11 45	225°	27	268°	3	225°	33 1/2	266°
12	225°	28	267°	3 15	225°	34	266°
12 15	225°	28	267°	3 30	225°	34 1/2	266°
12 30	225°	29	266°	3 45	224°	34 1/2	266°
12 45	225°	29	266°	4	224°	35	266°
1	225°	29	266°	4 07	224 1/2°	35 1/2	270°