

dabingehenden, unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel und vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen eingeleiteten Versuche führten aber immer zu einer Abspaltung der NO-Gruppe<sup>1).</sup>

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

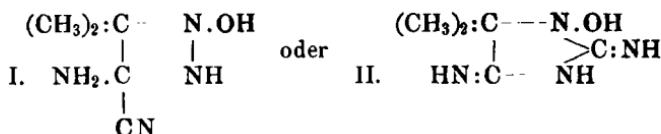
363. O. Piloty und B. Graf Schwerin: Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs.

(II. Mittheilung.)

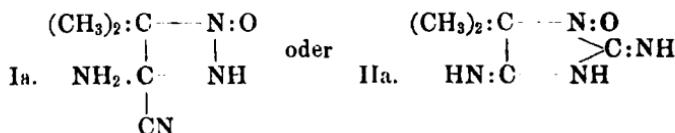
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Wie in der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte 34, 1884) angedeutet wurde, lässt sich die Oxydation der Base  $C_5H_{10}N_4O$ , für welche wir vorläufig die Formeln



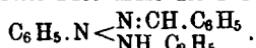
aufgestellt, und welche wir mit dem Namen Porphyrexin belegt haben, noch weiterführen als bis zu der rothen Säure von der empirischen Zusammensetzung  $C_5H_9N_4O$ . Dieser Substanz, welche wir Porphyr-exid nannten, kommt bei Zugrundelegung von Formel I oder II entweder die Formel



zu. In dieser Verbindung haben wir ein vierwerthiges Stickstoffatom angenommen von der Form  $=NO$ .

Wählt man an Stelle des Ferricyankaliums als Oxydationsmittel gasförmiges Chlor oder unterchlorigsaure Salze, so bilden sowohl das Porphyrexin als auch das Porphyr-exid die Ausgangspunkte für Substanzen von ausserordentlich merkwürdigen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Berichtigung. Seite 2489 muss die Formel lauten:



Lässt man beispielsweise Chlor auf das Porphyrexin einwirken, so kann man je nach der Dauer der Einwirkung zwei verschiedene Substanzen erhalten, von denen die eine ein Chloratom, die andere zwei Chloratome enthält. Die Aufnahme des Chlors erfolgt in beiden Verbindungen unter Substitution von Wasserstoff, und gleichzeitig findet an dem mit Sauerstoff verbundenen Stickstoffatom dieselbe Oxydation statt, wie bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf Porphyrexin.

Die Substitution von Wasserstoff durch Chlor in dieser Verbindung liess sich durch die Analyse nicht mit der gewünschten Schärfe nachweisen, sie folgt aber mit Bestimmtheit aus dem Verhalten der Chlorderivate gegen Jodwasserstoff, wie später erörtert werden soll.

Diese beiden Chlorderivate sind ebenso, wie das Porphyrexid' selbst, intensiv gefärbte Substanzen und entstehen mit gleicher Leichtigkeit aus dem Porphyrexin, wie aus dem Porphyrexid. Bei der Bildung aus dem letzteren werden von den beiden Chloratomen zwei Wasserstoffatome, bei der Bildung aus ersterem drei Wasserstoffatome eliminiert. Man kann daher annehmen, dass das Porphyrexin durch das Chlor zunächst zu Porphyrexid oxydiert wird und dann in das Molekül des Letzteren ein oder zwei Chloratome eintreten.

Es sind demnach die beiden chlorhaltigen Substanzen  $C_5H_8N_4OCl$  und  $C_5H_7N_4OCl_2$ , deren Bildung und Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden sollen, als directe Derivate des Porphyreids zu betrachten; an dem Molekül dieser Verbindung wird durch die Chlorirung ausser der Wasserstoffsubstitution nichts verändert.

Dasjenige Wasserstoffatom, welches dem Porphyrexid sauren Charakter verleiht, ist bei der Einwirkung des Chlors intact geblieben; denn beide Substanzen sind noch Säuren und bilden mit Basen charakteristische Salze. Dagegen scheint diejenige Gruppe, mittels welcher das Porphyrexid mit Säuren Salze zu bilden im Stande ist, durch die Einwirkung des Chlors ihren basischen Charakter ganz oder theilweise einzubüßen; denn mit Säuren vermag das Monochlorderivat, wie es scheint, nur noch sehr labile, das Dichlorderivat gar keine Verbindungen mehr einzugehen.

Das Monochlor- und Dichlor-Porphyrexid sind ebenso wie die Säure selbst starke Oxydationsmittel. Die beiden Verbindungen verlieren ihr Chlor ziemlich leicht; besonders das Dichlorderivat verwandelt sich schnell, beispielsweise beim Erwärmen in Lösungsmitteln oder beim Liegen an feuchter Luft, in das Monochlorderivat.

Um so erstaunlicher ist es, dass die Verbindungen selbst mit starken Basen, wie mit Natronhydrat oder Ammoniak, ja selbst mit Silbernitrat unter Bildung der betreffenden Salze reagiren, ohne dass Chlor, beispielsweise unter Bildung von Chlornatrium oder Chlor-silber, aus dem Molekül austritt.

Das Verhalten des Chlors in diesen beiden Porphyrexiden erinnert auf das lebhafteste an die Widerstandsfähigkeit der Halogene in halogenisirten Imiden, beispielsweise an das Verhalten des Succinimidchlorids.

Es ist demnach wahrscheinlich, dass die beiden Chloratome den Wasserstoff zweier Imidgruppen substituiert haben. Jedoch wir möchten auf diesen Punkt hier nicht näher eingehen, weil derselbe zu denjenigen Constitutionsbetrachtungen gehört, welche aus denselben Gründen, die wir in der vorigen Mittheilung andeuteten, noch nicht reif zur Discussion sind.

Die Metallsalze der beiden Chlorporphyrexide sind theilweise ziemlich beständig, alle ausgezeichnet durch unvergleichlich schöne Farbentöne. Während die Salzlösungen der Monochlorverbindungen die Farbe des concentrirten Kirschsaftes haben, sind diejenigen des Dichlorderivates tief blauviolett gefärbt. Unter den Salzen des Letzteren möchten wir das Ammoniumsalz hervorheben, das durch seine relative Schwerlöslichkeit, durch das eigenthümliche Farbenspiel seiner Krystalle und durch die prächtige Farbe seiner Lösungen ausgezeichnet ist.

#### Monochlorporphyrexid, $C_5H_8N_4OCl$ .

Diese Substanz entsteht durch gemässigte Chlorirung sowohl des Porphyrexins  $C_5H_{10}N_4O$  als auch des Porphyrexids  $C_5H_9N_4O$ , wenn man in die Lösung resp. Suspension dieser beiden Verbindungen unter lebhaftem Schütteln Chlor einleitet; in ersterem Falle ist jedoch das Auftreten eines weissen Nebenproductes vom Schmp. ca. 156° kaum zu vermeiden, in beiden Fällen der Endpunkt der Reaction schwer zu erkennen. Schiesst man mit der Einwirkung des Chlors über das Ziel hinaus, so giebt dies zur Entstehung des Eingangs erwähnten Dichlorderivates Veranlassung. Ein Gemenge beider Substanzen ist aber bei weitem zersetlicher als jede der beiden reinen Verbindungen. Es sind deshalb beide Darstellungsmethoden zur Gewinnung des Monochlorderivats ungeeignet.

Zur Darstellung desselben verfährt man am besten folgendermaassen:

In die Suspension von 2 g Porphyrexid wird bei 0° unter beständigem Schütteln eine concentrirte, klare Chlorkalklösung einge tragen, wobei die rothe Säure sich vollkommen löst und die Lösung eine tief kirschrothe Farbe annimmt. Beim Eintragen der letzten Portionen Chlorkalklösung nimmt die Flüssigkeit eine tief violette Farbe an, die aber beim Schütteln wieder in kirschrot zurückschlägt; sobald die Flüssigkeit, auch nach längerem Schütteln, einen Stich ins Violette beibehält, wird der Zusatz von Chlorkalk unterbrochen. Nach der Filtration wird das Filtrat mit verdünnter Essigsäure schwach sauer

gemacht, wobei die Farbe der Lösung in ein tiefes Rothbraun umschlägt. Es beginnt allmähliche Krystallisation des Monochlorderivates, welche erst nach einigen Stunden beendigt ist. Die auf Thon getrocknete, schwarz violette Krystallmasse wird rasch aus Methylalkohol oder Chloroform umkrystallisiert.

Die Substanz ist von grosser Beständigkeit, hält sich monate-lang unverändert und schmilzt bei ca. 152° unter lebhafter Zersetzung.

0.1622 g Sbst.: 0.2028 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.1750 g Sbst.: 51 ccm N (17°, 715 mm). — 0.1630 g Sbst.: 0.1311 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub>Cl. Ber. C 34.18, H 4.56, N 31.91, Cl 20.22.  
Gef. » 34.10, » 5.06, » 31.79, » 19.89.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der Substanz in Eisessig ergab den Werth 170, statt der auf die Formel C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>ClO berechneten Molekulargrösse 175.5.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser und zersetzt sich beim längeren Kochen in demselben, indem die kirschrothe Farbe der Lösung einer grünlich blauen Platz macht. Sie ist schwer löslich in Aether und Tetrachlorkohlenstoff, etwas leichter in Chloroform, aus welchem sie umkrystallisiert werden kann; erheblich leichter löslich ist sie in Aethyl- und Methyl-Alkohol, auch in diesen Lösungsmitteln findet beim längeren Kochen allmählich Zersetzung der Substanz statt.

Aus Methylalkohol krystallisiert die Substanz, ebenso wie aus Wasser, in rhombischen Täfelchen, welche im durchfallenden Lichte eine weinrothe Farbe besitzen, im auffallenden Lichte einen grün-goldenen, metallisch glänzenden Schimmer zeigen.

In Natronlauge löst sich die Substanz mit tief kirschrother Farbe, desgleichen in Ammoniak, jedoch muss von letzterem Agens ein grosser Ueberschuss angewendet werden, um die ganze Substanz in Lösung zu bringen.

Durch dieses Verhalten gegen Basen charakterisiert sich das Monochlorporphyrexid als ausgesprochene Säure. Der neben der sauren Natur sich documentirende basische Charakter des Porphyrexids selbst, der in der Bildung eines charakteristischen salpetersauren Salzes zum Ausdruck kam, ist durch den Eintritt des einen Chloratoms zwar nicht völlig ausgelöscht, aber doch sehr abgeschwächt worden.

Uebergiesst man das Monochlorporphyrexid mit ganz wenig concentrirter Salpetersäure, so verwandelt sich die schwarzviolette Substanz in eine ockergelb gefärbte blättrig krystallinische Masse, welche wahrscheinlich das salpetersaure Salz des Monochlorporphyrexids darstellt; dasselbe ist aber sehr unbeständig und wird, an der Luft

liegend, schon nach kurzer Zeit, mit Wasser sofort, unter Regenerirung des Monochlorporphyreids zersetzt.

Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Silbernitrat ein charakteristisches Silbersalz gefällt, während wir ein Ammoniumsalz bisher nicht isoliren konnten.

**Silbersalz des Monochlorporphyreids.** Zur Darstellung desselben wurde das eben beschriebene Monochlorderivat mit viel 10-procentigem wässrigem Ammoniak unter kräftigem Schütteln in Lösung gebracht und die kirscharte Flüssigkeit mit Silbernitrat versetzt, wobei ein Silbersalz von carmoisinrother Farbe als voluminöser, anorperer Niederschlag ausfiel, der sich indessen bald als kystallinisches, feines Pulver zusammensetzte; dasselbe wurde auf der Nutsche filtrirt, das ablaufende Filtrat war violet gefärbt. Das Salz wurde mit Wasser solange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Silberreaction mehr zeigte.

Zuerst auf Thon, dann im Vacuumexsiccator getrocknet, stellt das Silbersalz ein prächtig carmoisinroth gefärbtes Pulver dar, das sich bei ca. 170° unter schwacher Verpuffung ohne zu schmelzen zersetze.

0.1802 g Sbst.: 0.1432 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1473 g Sbst.: 28 ccm N (23°, 713.5 mm). — 0.2161 g Sbst.: 0.1075 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>4</sub>ClAg. Ber. C 21.24, H 2.47, N 19.82, Cl 12.67, Ag 38.23.

Gef. » 21.67, » 3.58, » 20.06, » 12.32, » 37.47.

Das Salz ist in Wasser unlöslich, in Ammoniak ausserordentlich schwer löslich, löst sich dagegen in Salpetersäure unter allmählicher Entfärbung; es kann daher nicht weiter gereinigt werden, und aus diesem Umstände erklären sich die kleinen Differenzen zwischen Analysenbefund und Theorie.

Die Analyse zeigt aber mit aller Deutlichkeit, dass nur ein Silberatom in das Molekül aufgenommen wurde, und dass kein Chlor aus dem Molekül verschwunden ist. Das Salz ist lichtempfindlich.

#### Dichlorporphyrid, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.

Sowohl das Porphyrexin als das Porphyreid liefern bei der erschöpfenden Chlorirung mit gasförmigem Chlor schliesslich eine Substanz von der Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.

Indessen stellen sich ähnliche Uebelstände, wie bei der Gewinnung des Monochlorkörpers heraus, wenn man als Ausgangspunkt das Porphyrexin wählt. Quantitativ und ohne lästige Begleiterscheinungen gestaltet sich die Darstellung des Dichlorderivates, wenn man vom Porphyreid ausgeht.

In eine Suspension desselben in Wasser wird ein rascher Strom von gasförmigem Chlor in der Eiskälte eingeleitet. Lösung und Ungelöstes färben sich zunächst braunroth. Das Einleiten von gasförmigem

Chlor wird solange fortgesetzt, bis das Reactionsgemisch eine hochrothe Farbe angenommen hat, und dasselbe auch nach längerem Durchschütteln noch deutlich nach Chlor riecht. Da sich die gebildete Substanz im feuchten Zustand sehr leicht, unter Chlorabgabe, in das Monochlorderivat verwandelt, so muss man das Product in einer Chloratmosphäre rasch filtriren, mit eiskaltem Chlorwasser waschen, den Filterrückstand auf Thon möglichst von Feuchtigkeit befreien und dann im Vacuumexsiccatore über Schwefelsäure völlig trocknen.

Aus dem ziegelroth gefärbten Filtrat lässt sich durch Aether noch eine kleine Quantität desselben Productes extrahiren. Die Ausbeute an Dichlorderivat ist nahezu quantitativ.

Ein Nebenproduct konnte unter diesen Umständen auch nicht in kleinen Quantitäten gefunden werden. Selbst im getrockneten Zustande giebt die Substanz leicht etwas Chlor ab, unter theilweiser Bildung von Monochlorderivat; selbst ein kleiner Gehalt an letzterer Verbindung erniedrigt den Schmelzpunkt der Substanz ziemlich stark<sup>1)</sup>. Eine möglichst reine Probe desselben zeigte den Schmp. ca. 117—118° unter lebhafter Zersetzung.

0.1631 g Sbst.: 0.1709 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O. — 0.1208 g Sbst.: 30.4 ccm N (20°, 722 mm). — 0.1893 g Sbst.: 0.2501 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 28.57, H 3.33, N 26.66 Cl 33.81.

Gef. » 28.50, » 4.11, » 26.70, » 32.60.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab das Molekulargewicht 214 anstatt des für C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub> berechneten 210.

Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Wasser, wenn auch bei weitem leichter, als das Monochlorderivat; beim Stehenlassen oder Erwärmen seiner wässrigen Lösung tritt allmähliche Verwandlung in den Letzteren ein, und schliesslich findet gänzliche Zersetzung unter fast völliger Entfärbung statt. Es fallen dann aus der schwach blau gefärbten Lösung Krystalle vom Schmp. ca. 156° aus, welche in Wasser sehr schwer löslich sind und noch nicht weiter untersucht wurden. Sehr leicht löst sich die Substanz in Aether und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff; beim Kochen in letzterem Lösungsmittel verwandelt es sich ebenfalls zum allergrössten Theil unter Chlorabgabe in das Monochlorderivat.

Auch dieses mit 2 Chloratomen behaftete Product ist eine ausgesprochene Säure, welche mit Basen charakteristische Salze bildet.

<sup>1)</sup> Anmerkung: Zu den Analysen des Dichlorporphyrexids und seiner Derivate muss allgemein bemerkt werden, dass die auftretenden Differenzen beim Chlor und beim Wasserstoff theilweise darauf zurückzuführen sind, dass eine Zersetzung zu Monochlorporphyrexid unter Chlorverlust und Wasserstoffaufnahme selbst beim schnellen Arbeiten niemals ganz zu vermeiden war.

In Natronlauge löst es sich unter Bildung eines Natriumsalzes mit tief blauvioletter Farbe; unter Eintritt der gleichen Farbenerscheinung wirkt verdünntes Ammoniak auf die Verbindung ein, doch scheint neben der Ammoniumsalzbildung noch eine andere Reaction des Dichlorderivates mit Ammoniak einzutreten, wenn man dasselbe in concentrirtem Zustande zur Verwendung bringt.

Mit concentrirtem Ammoniak übergossen verpufft die Substanz wie Schiesspulver, aber ohne Feuererscheinung. Die verdünnte Lösung des Dichlorkörpers oder besser diejenige des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitrat ein ausserordentlich voluminöses amorphes Silbersalz von violetter Farbe aus.

Da die Substanz, wie bei der Beschreibung ihrer Darstellung und ihres Verhaltens gegen Lösungsmittel erwähnt wurde, einen Theil des Chlors so leicht abgibt, wie wenn dasselbe additionell gebunden wäre, so ist es um so erstaunlicher, dass dieselbe selbst beim Erwärmen mit Silberoxyd kein Chlor in Form von Chlorsilber abgibt, sondern lediglich das violette Silbersalz bildet.

Während das Monochlorporphyrrexid noch andeutungsweise basische Eigenschaften zeigt, sind dieselben durch Eintritt des zweiten Chloratoms beim Dichlorporphyrrexid, wie es scheint, völlig verschwunden. Uebergiesst man das Letztere mit wenig concentrirter Salpetersäure, so schlägt die carminrothe Farbe des Gemisches alsbald unter lebhafter Chlorentwicklung in ein dunkles Braun um, und es scheiden sich dabei, beim vorsichtigen Arbeiten, dieselben blättrigen Krystalle von ockergelber Farbe aus, wie beim Monochlorporphyrrexid. Dieselben unterliegen jedoch alsbald der weiteren Zersetzung.

Dichlorporphyrrexidnatrium. Die Lösung von 5 g Dichlorporphyrrexid in einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser wurde im Vacuumexsiccatore über Phosphorpentoxyd auf ca.  $\frac{1}{4}$  seines Volumens eingedampft, es krystallisiert dann ein grosser Theil des Natriumsalzes aus der prachtvoll blauviolet gefärbten Lösung in dicken Krusten, welche nach der Filtration auf Thon gestrichen und an der Luft getrocknet wurden. Die Mutterlauge konnte nicht zur Trockne gebracht werden, ohne dass partielle Zersetzung eintrat.

Das Salz krystallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung in tief veilchenblauen, auch mit blossem Auge erkennbaren rhombischen Tafeln; es ist in Wasser, Alkohol und auch in Essigäther spielend leicht löslich. Selbst in viel siedendem Aethyläther löst sich das Salz vollständig auf. Beim partiellen Verdunsten der letzteren Lösung fällt das Salz in sirupösem Zustande wieder aus. Versuche, dasselbe umzukrystallisiren, scheiterten an seiner Zersetzung besonders im gelösten Zustande.

Gegen Kohlensäure ist das Salz unempfindlich, im Gegensatz zu Porphyridnatrium. Es schmilzt bei  $145^{\circ}$  unter lebhafter Verpuffung.

0.1700 g lufttrockener Sbst.: 0.1488 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O. — 0.1893 g Sbst.: 0.2501 g AgCl. — 0.1167 g lstr. Sbst.: 24.4 ccm N (26°, 722 mm). — 0.2136 g lstr. Sbst.: 0.0607 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 $C_5H_7ON_4Cl_2Na \cdot H_2O$ . Ber. C 24.00, H 3.20, N 22.40, Cl 28.40, Na 9.20.  
 Gef. » 23.80, » 4.22, » 22.00, » 27.20, » 9.20.

Die wässrige Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein hell carminrothes Krystallpulver aus, welches nach Schmelzpunkt und Chlorbestimmung Dichlorporphyrexid ist.

Dichlorporphyrexidammonium. Das Salz wird dargestellt durch Eintragen von soviel verdünntem Ammoniak in die gut durchgeschüttelte Suspension des Dichlorporphyreids in Wasser unter Kühlung, bis das Gemenge stark nach Ammoniak riecht. Wie schon erwähnt, wirkt concentrirtes Ammoniak unter lebhafter Verpuffung und Zersetzung eines Theiles der Substanz ein.

Man erhält so das Ammoniumsalz als in Wasser und verdünntem Ammoniak ziemlich schwer lösliche, wohl ausgebildete Nadelchen. Dieselben besitzen im durchfallenden Lichte tief violette Farbe, im auffallenden Licht zeigt die compacte Krystallmasse eine dunkelbraun violette Färbung und die einzelnen Krystalle einen grünlich schillernden Metallglanz. Sie ähneln nach dem äusseren Ansehen den Murexidkrystallen in so hohem Grade, dass es schwer fällt, die beiden Substanzen von einander zu unterscheiden.

0.1692 g lufttrockene Sbst.: 0.1537 g CO<sub>2</sub>, 0.0807 g H<sub>2</sub>O. — 0.1404 g lufttrockene Sbst.: 37.9 ccm N (25°, 720 mm). — 0.2312 g lufttrockene Sbst.: 0.2634 g AgCl.

$C_5H_7ON_4Cl_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ . Ber. C 24.48, H 4.90, N 28.57, Cl 28.98.  
 Gef. » 24.70, » 5.29, » 28.48, » 27.80.

Das Salz zersetzt sich bei ca. 96° heftig.

Es zersetzt sich im verschlossenen Gefäss nach einiger Zeit unter ziemlich lebhafter Verpuffung, indem es sich in einen gelben zähen Syrup verwandelt.

Seine auffallendsten Eigenschaften sind die intensive Färbekraft — schon ziemlich verdünnte Lösungen sind undurchsichtig und besitzen eine tief blauviolette Farbe — und seine relative Schwerlöslichkeit in Wasser, welche die Ähnlichkeit mit dem Ammoniumsalz der Purpursäure, dem Murexid, vervollständigt.

Aus Wasser kann das Salz indessen nicht umkristallisiert werden, da es sich beim Erwärmen mit diesem Lösungsmittel unter Entwicklung reichlicher Mengen chlorhaltiger Gase zersetzt.

Dichlorporphyrexid silber. Aus der kalt gesättigten Lösung des Ammoniumsalzes wird die Verbindung durch Silbernitrat quantitativ und in völlig reinem Zustande gefällt als ausserordentlich voluminöser, amorpher, dunkel rothviolet gefärbter Niederschlag. Nach der Filtration und dem gründlichen Auswaschen mit Wasser

wurde das Salz über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet; es ist dann völlig wasserfrei und stellt ein ausserordentlich dunkles, beinahe schwarz gefärbtes Pulver dar, welches sich bei 150° unter heftiger Verpuffung zersetzt.

0.1338 g Sbst.: 0.0918 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — 0.1229 g Sbst.: 20.4 ccm N (230, 714 mm). — 0.1487 g Sbst.: 0.0675 g AgCl. — 0.1160 g Sbst.: 0.1011 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub>Ag. Ber. C 18.93, H 1.89, N 17.67, Cl 22.40, Ag 34.07.  
Gef. » 18.71, » 2.80, » 17.55, » 21.55, » 34.17.

Das Salz ist so gut wie unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Ammoniak mit tief violetter Farbe und in Salpetersäure; beim Erwärmen mit letzterem Reagens tritt unter völliger Entfärbung Zersetzung ein, indem sich sämmtliches Silber als Chlorsilber abscheidet.

Das Salz ist, wie es scheint, weder lichtempfindlich, noch zerstetzt es sich von selbst, was um so merkwürdiger ist, als sich locker gebundenes Chlor und Silber in dem Molekül in unmittelbarer Nachbarschaft befinden.

Wie schon Eingangs erwähnt, sind die beiden Chlorderivate des Porphyrexids, ebenso wie dieses selbst, stark oxydirende Substanzen. Alle drei Substanzen entwickeln mit Salzsäure Chlor, setzen aus Jodwasserstoffsäure Jod, aus Schwefelwasserstoff Schwefel in Freiheit, und ihre Lösungen werden von schwefliger Säure momentan entfärbt.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten gegen Wasserstoffsperoxyd; sowohl die Chlorporphyreide als das Porphyrexid selbst entwickeln in saurer Lösung mit diesem Reagens in gelinder Wärme Sauerstoff, in alkalischer Lösung wird das Superoxyd schon in der Kälte unter Sauerstoffentwickelung zersetzt, in beiden Fällen unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit. Gegenüber dem Wasserstoffsperoxyd verhalten sich die Porphyreide ähnlich wie Kaliumpermanganat oxydiren.

Es hat uns speciell interessirt, die Reaction zwischen dem Porphyrexid und seinen beiden Chlorderivaten einerseits und Jodwasserstoff anderseits quantitativ zu verfolgen.

Wir haben zu diesem Zweck die 3 Substanzen mit Jodkaliumlösung übergossen, unter Zusatz von Salzsäure, und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

1. Porphyrexid: 0.1006 g Sbst. setzte aus angesäuertter Jodkaliumlösung 0.0939 g Jod in Freiheit. Theorie für 1 Atom Jod pro Molekül 0.0906 g.

2. Monochlorporphyrexidsilber: 0.1054 g dieses Salzes setzte 0.1429 g Jod in Freiheit. Theorie für 3 Atome Jod pro Molekül dieses Salzes 0.1457 g Jod.

3. Dichlorporphyrexid: a) 0.1073 g Dichlorporphyrexid machten 0.3207 g Jod frei. Theorie für 5 Atome Jod pro Molekül 0.3207 g. b) 0.1088 g Dichlorporphyrexid gaben 0.3271 g Jod. Theorie für 5 Atome Jod 0.3273 g Jod.

Für den Nachweis eines vierwerthigen Stickstoffatoms im Porphyrexid ist es von Wichtigkeit zu erfahren, zu welchem Product dasselbe von verdünnter Jodwasserstoff reducirt wird. Es hat sich herausgestellt, dass diese Substanz mit Jodwasserstoff genau so reagirt, wie das oxsulfazotinsaure Kalium nach den Untersuchungen von Hantzsch und Semple<sup>1)</sup>; dass nämlich der Sauerstoff in ein Hydroxyl verwandelt wird, ein Hydroxylaminderivat resultirt und das Product der Reaction Porphyrexin ist.

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

In 15 ccm einer ungefähr 7-prozentigen Jodwasserstoffsäure wurden 2 g Porphyrexid eingetragen, wobei sich reichliche Mengen von Jod abschieden. Das Reactionsgemisch wurde mit wässriger schwefliger Säure gerade entfärbt und mit Bleicarbonat neutralisiert. Nach der Filtration vom ausgefallenen Bleijodid und Bleisulfat wurde die Lösung genau mit Natriumcarbonat neutralisiert und in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung in den charakteristischen Krystallen des Porphyrexins, welche nach dem Filtriren und Trocknen den Schmp. 248—250° zeigten<sup>2)</sup>.

Die oben angeführten Titrationen ergeben, dass das Porphyrexid pro Molekül aus Jodwasserstoff ein Atom Jod frei macht, und ferner, dass pro Atom Chlor, das in das Porphyrexid eintritt, die entstandene Verbindung die Fähigkeit erhält, aus Jodwasserstoff je zwei Atome Jod mehr in Freiheit zu setzen, als das Porphyrexid selbst. Dieses Verhalten ist vermutlich für die Frage nach der Constitution des Porphyrexins von grosser Bedeutung und soll in dieser Hinsicht später besprochen werden.

Man muss sich den Vorgang nach dem analytischen Befund so vorstellen, dass die beiden Chloratome Wasserstoff substituirt haben, und dass sie bei der Reduction durch Jodwasserstoff wieder durch Wasserstoff ersetzt werden.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, weist auch das Verhalten der beiden Chlorporphyrexide gegenüber dem Jodwasserstoff darauf hin, dass dieselben gechlorten Imide sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2744 [1895].

<sup>2)</sup> Anmerkung: Das Dichlorporphyrexid wurde genau in derselben Weise mit verdünnter Jodwasserstoffsäure behandelt und zur Isolirung des Reductionsproduktes wurde genau ebenso verfahren, wie oben beschrieben. Das aus Wasser umkristallisierte Product war ebenfalls Porphyrexin vom Schmp. 248—250°.

Ueber das vierwerthige Stickstoffatom in den Porphyr-exiden.

I. Der Verlauf der Einwirkung von einem Molekül Ferricyan-kalium auf ein Molekül Porphyr-exin, welche quantitativ zum Porphyr-exid führte, liess mit Schärfe erkennen, dass bei dieser Reaction aus dem Porphyr-exin ein Wasserstoffatom eliminiert wird, ohne dass Sauerstoff vom Molekül aufgenommen wird.

Als Resultat des umgekehrten Vorganges, nämlich der Ein-wirkung von verdünntem Jodwasserstoff auf das Porphyr-exid, konnte nach den oben mitgetheilten Versuchen mit Bestimmtheit ermittelt werden, dass ein Molekül Porphyr-exid aus Jodwasserstoff ein Atom Jod freimacht und ferner, dass die beiden Chlorderivate des Porphyr-exids dieselbe Atomgruppe enthalten, welche diese Einwirkung auf Jodwasserstoff ausübt. Die letztere Thatsache folgt daraus, dass das Monochlorporphyr-exid nicht zwei sondern drei Atome Jod und dass das Dichlorporphyr-exid nicht vier sondern fünf Atome Jod in Frei-heit setzt.

Das dritte Jodatom im einen und das fünfte Jodatom im andern Falle sind auf Rechnung der Stickstoffsauerstoffgruppe zu setzen, welche auch im Porphyr-exid selbst wirksam ist.

II. Das Porphyr-exid besitzt das der Formel  $C_5H_9ON_4$  ent-sprechende einfache Molekulargewicht, d. h. im Molekül Porphyr-exid findet sich nur ein einziges Sauerstoffatom.

Diese Behauptung konnte nicht direct, wohl aber auf indirekte, wie uns scheint ziemlich einwandfreie Weise, experimentell bewiesen werden.

Die einfache Molekulargrösse des Porphyr-exids wurde zunächst geschlossen daraus, dass das salpetersaure Salz desselben die einfache Molekulargrösse zeigte, und zwar in Phenol. Da man aber gegen diese Molekulargewichtsbestimmung einwenden kann, dass die Gefrierpunkterniedrigung dadurch den gefundenen Werth erlangt hat, dass das Nitrat einer bimolekularen Verbindung theilweise in seine Componenten dissociirt ist, so ist diese Molekulargewichtsbestimmung allein nicht beweisend.

Das Monochlor- und Dichlor-Porphyr-exid sind keine Salze, da sie mit Silbernitrat Silbersalze bilden, ohne Chlorsilber zur Abscheidung zu bringen, und auch gegen Alkalilösungen von besonderer Wider-standsfähigkeit sind. Bei den Molekulargewichtsbestimmungen der Chlorporphyr-exide fällt also der Einwand der Dissociation völlig fort, zumal diejenige des Dichlorporphyr-exids in Benzol ausgeführt werden konnte. Diese Molekulargewichtsbestimmungen ergaben ebenfalls die einfachen Molekulargrösse. Ein Rückschluss von diesen auf das Molekulargewicht des Porphyr-exids selbst ist wohl einwandfrei.

Es ist demnach das Porphyrexid ebenfalls monomolekular. Wollte man daran immer noch zweifeln, so gilt jedenfalls die im Folgenden versuchte Beweisführung für das Vorhandensein eines vierwertigen Stickstoffatoms in den Porphyrexiden für das Monochlor- und Dichlor-Porphyrexid, deren einfache Molekulargrösse feststeht.

Würde man für das Porphyrexid die doppelte Molekulargrösse annehmen, so würde sich das Porphyrexid zu den Chlorporphyrexiden so verhalten, wie das Stickstofftetroxyd zum Stickstoffdioxyd. Es ist dies aber auch schon aus dem Grunde nicht glaublich, weil dann das Porphyrexid höchst wahrscheinlich farblos sein müsste.

III. Endlich die dritte These, auf welcher unsere Beweisführung fußt, ist die, dass der Sauerstoff im Porphyrexid am Stickstoff bestigt ist.

Es kann dies keinem Zweifel unterliegen; denn erstens entsteht das Porphyrexid indirect aus einer Nitrosoverbindung, in welcher also schon der Sauerstoff am Stickstoff angekuppelt ist, und das Zwischenprodukt bei dieser Bildung — das Porphyrexin — enthält ebenfalls Sauerstoff; zweitens können die oxydirenden Eigenschaften des Porphyreids überhaupt nur eine Erklärung finden durch die Annahme, dass ein Stickstoffatom mit Sauerstoff behaftet ist, wenn man beispielsweise nur die eine Thatsache ins Auge fasst, dass Porphyrexid aus Salzsäure Chlor entwickelt. Dies kann kein einzelnes am Kohlenstoff gebundenes, sondern nur ein am Stickstoff gebundenes Sauerstoffatom bewirken.

Nimmt man die unter I bis III aufgeführten Thatsachen als richtig an, so sind die Elemente für die Beweisführung, dass im Porphyrexid ein vierwertiges Stickstoffatom vorhanden ist, gegeben, und zwar für eine Beweisführung, welche unabhängig ist von denjenigen Constitutionsbetrachtungen, welche die anderen Atomgruppierungen im Molekül betreffen.

Das Gesetz von den paaren Atomzahlen sagt aus, dass die Summe derjenigen Punkte, von welchen die einzelnen Valenzkräfte der eine Verbindung bildenden Atome ausgehen, eine durch zwei theilbare Zahl sein muss.

Wenn man aus einer Verbindung  $C_5H_{10}N_4O$  durch Oxydation ein Wasserstoffatom wegnimmt, so muss, wenn man wiederum eine monomolekulare Verbindung erhält, nach diesem Gesetz ein Valenzwechsel eines der die Verbindung bildenden Elemente stattfinden.

Ebenso muss in einer Verbindung  $C_5H_9N_4O$ , wenn sie durch Jodwasserstoff reducirt wird und sie dabei ein Atom Jod in Freiheit setzt, unter Aufnahme von einem Wasserstoffatom nach dem oben citirten Gesetz bei diesem Vorgang der Valenzwechsel eines der Elemente stattfinden.

Da bei der Oxydation des Porphyrexins pro Molekül ein Wasserstoffatom ausgeschieden wird, das Porphyrexid aus Jodwasserstoff ein Atom Jod in Freiheit setzt und ein Wasserstoffatom aufnimmt, und da ferner die Reactionen nicht unter Verkuppelung zweier Moleküle stattfinden, so muss bei der Oxydation des Porphyrexins zu Porphyrexid und beim umgekehrten Vorgang ein Wechsel der Valenz eines der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff stattfinden. Und zwar muss dieser Wechsel der Valenz um eine Einheit erfolgen, da nur ein Wasserstoffatom resp. ein Jodatom ausgeschieden wird.

Wollte man annehmen, dass dieser Wechsel der Valenz am Kohlenstoff oder am Sauerstoff oder Wasserstoff stattfände, so müsste man zu so unwahrscheinlichen und experimentell uncontrollirbaren Hypothesen greifen, dass man wohl nicht daran zweifeln kann, dass es der Stickstoff ist, der bei den genannten Vorgängen seine Valenz um eine Einheit ändert, zumal der Stickstoff zu solchen Valenzwechseln ausserordentlich befähigt ist.

Man könnte demnach die Reaction zwischen Porphyrexid und Jodwasserstoff zu erklären versuchen durch einen Uebergang von fünf- zu vierwertigem, von vier- zu dreiwertigem oder endlich von drei- zu zweiwertigem Stickstoff.

Die Erklärung muss in allen drei Fällen der Bedingung genügen, dass sie zum Porphyrexin führt.

Bei der Annahme, dass der Valenzwechsel vom drei- zum zweiwertigen Stickstoff führt, müsste das Porphyrexin die Gruppe  $-N-OH$  enthalten. Abgesehen davon, dass die Eigenschaften des Porphyrexins nicht im mindesten auf das Vorhandensein einer so eigenthümlichen Gruppe schliessen lassen, müsste dieselbe ihre Bildung einer Reduction der Nitrosogruppe im Nitrosoisobutyramidin durch Cyankalium verdanken, und es müssten Oxydationsproducte des Cyankaliums nachgewiesen werden können, was nicht der Fall ist. Eine solche Reduction würde auch zweifellos zur Gruppe  $.NH.OH$  führen. Ausserdem aber müsste das Oxydationsproduct des Porphyrexins, das Porphyrexid, eine Nitrosoverbindung sein. Die Eigenschaften der Nitrosoverbindungen sind aber so markant und so ausserordentlich verschieden von denen der Porphyrexeide, dass man mit Sicherheit sagen kann: die Porphyrexeide sind keine Nitrosoverbindungen.

Sollte die Reduction des Porphyrexsids mit dem Uebergang vom fünf- zum vierwertigen Stickstoff verbunden sein, so müsste das Porphyrexid entweder ein Ammoniumhydroxyd mit der Gruppe  $:N<^H_OH$  oder ein Aminoxyd mit der Gruppe  $:NO$  sein. Die bekannten Vertreter dieser beiden Arten von Verbindungen des fünfwertigen Stick-

stoff sind farblos. Ferner müsste einerseits das Porphyrexid als Ammoniumhydroxyd zwei Wasserstoffatome mehr besitzen als es tatsächlich besitzt und eine starke Base sein, welche bei der Salzbildung mit Säuren ihren Hydroxylsauerstoff verliert, was beides nicht der Fall ist; andererseits werden Aminoxyde von Reduktionsmitteln zu substituierten Aminbasen reduziert. Endlich müsste nach einer solchen Annahme das Reduktionsprodukt, das Porphyrexin, ein vierwertiges Stickstoffatom von der Form : N—OH besitzen. Für eine solche Annahme liegt wiederum nicht der mindeste Grund vor.

Es bleibt nach all' dem nur eine Möglichkeit, dass nämlich der Valenzwechsel vom vier- zum dreivertigen Stickstoff stattfindet, dass mithin das Porphyrexid ein vierwertiges Stickstoffatom von der Form : NO enthält.

Diese Annahme, welche das Porphyrexid als Derivat des Stickstoffdioxyds kennzeichnet, befindet sich auch tatsächlich in guter Uebereinstimmung mit allen Thatsacheu und namentlich mit den Eigenschaften des Porphyreids und seiner Derivate.

Es sei uns gestattet die wesentlichsten Eigenschaften des Stickstoffdioxydes und der Porphyreide hier noch einmal vergleichend zusammenzustellen.

Die Dämpfe und Lösungen des Stickstoffdioxydes sind intensiv gefärbt und zwar mit braunrother bis schwarzbrauner Farbe; die Porphyreide selbst und ihre Lösungen sind ebenfalls gelbroth bis braunschwarz gefärbt.

Das Stickstoffdioxyd ist eine stark oxydirende Verbindung, welche z. B. mit wässriger Salzsäure Stickoxyd und Königswasser bildet, die aus Schwefelwasserstoff Schwefel ausscheidet etc.; die Porphyreide entwickeln aus Salzsäure Chlor, scheiden aus Schwefelwasserstoff Schwefel ab und werden durch nascirenden Wasserstoff leicht angegriffen.

Das einzige bekannte Derivat des Stickstoffdioxyds, welches Salze zu bilden im Stande ist, die Oxsulfazotinsäure, giebt mit Alkalien Salze, die sich in Wasser mit blauvioletter Farbe lösen; die Salze der Porphyreide zeigen im festen wie im gelösten Zustande roth- bis blau-violette Farbe.

Das Stickstoffdioxyd zersetzt sich mit Wasser zu salpetriger und Salpetersäure; auch einzelne Porphyreide zersetzen sich allmählich mit Wasser unter Bildung farbloser Produkte, deren Natur bisher allerdings noch nicht ermittelt ist.

Eine Analogie zu dem Verhalten des Stickstoffdioxyds, sich leicht in Stickstofftetroxyd zu verwandeln, konnte bisher bei den Porphyreiden noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden; doch liegen auch hierfür bereits Andeutungen vor.