

2.720 mg Sbst. (im Toluolbad getr.): 0.245 ccm N (21°, 755 mm). —
 1.800 mg Sbst. (im Toluolbad getr.): 0.162 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{18}H_{17}O_5N_4Br_2Na$. Ber. N 10.15. } Gef. N 10.39, 10.38.
 $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$. Ber. N 7.35. }

Bei der Wiederholung des Versuches, wobei jedoch der Zusatz von Eisessig unterblieben ist, wurden genau dieselben Beobachtungen gemacht; die Ausbeute war, wenn auch etwas besser, doch immer äußerst gering, sie betrug nach dem ersten Erhitzen 0.0494 g, nach dem zweiten 0.0080 g, im ganzen also 0.0574 g aus 0.95 g Glucuron, das sind 3% der theoretischen Ausbeute, berechnet für die Neubergsche Substanz.

3.830 mg Sbst. (im Toluolbad getr.): 0.358 ccm N (22°, 756 mm).

Gef. N 10.76.

Wir sind hiernach auch bei diesen Versuchen zu denselben Ergebnissen gelangt, die wir in unserer Abhandlung in den Monatsheften mitgeteilt haben, und sind nicht in der Lage, die Ursache der Divergenzen anzugeben; unsere neuen Erfahrungen aber bestärken uns in der schon ausgesprochenen Meinung, daß die Darstellung der Neubergschen *p*-Bromphenylhydrazin-Verbindung von so subtilen und unkontrollierbaren Bedingungen abhängig sein müsse, daß sie zum Nachweise der Glucuronsäure nicht geeignet ist.

Hrn. Dr. J. Bregant danken wir für die Ausführung der Stickstoffbestimmungen nach der Mikromethode Fr. Pregls.

17. Oskar Baudisch und Erwin Mayer: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. V.

(Eingegangen am 24. Dezember 1912.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ über dieses Thema konnten wir berichten, daß wir experimentell einwandfrei festgestellt hatten, daß eine im Tageslicht oder mit künstlichem Licht (Bogen- oder Quecksilberdampf-Lampe) bestrahlte Lösung von Kaliumnitrat oder -nitrit in Formaldehyd oder wäßrigem Methylalkohol stets Formhydroxamsäure bildet.

Damit war der erste Baustein, zu der von dem einen von uns (B.) aufgestellten Hypothese gelegt, die lautet, daß die Gruppe $:N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$

¹⁾ B. 44, 1009 [1911].

ähnlich der Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ in der grünen Pflanze eine bedeutungsvolle Rolle als erstes Stickstoff-Assimilationsprodukt spielen müsse.

An diese Tatsache mußte sich von selbst die Frage herandrängen, was geschieht nun weiter mit der entstandenen Formhydroxamsäure, wie wird die durch den Einfluß des Lichtes verändert?

Diese wichtige Frage konnte in ihrem weiteren Verlaufe nur auf experimenteller Basis zu einer befriedigenden Lösung gebracht werden, da über aliphatische Hydroxamsäuren im allgemeinen sehr wenig und speziell über ihr Verhalten dem Licht gegenüber nichts bekannt ist. Bei den aliphatischen Hydroxamsäuren ist eine außerordentlich variable Reaktionsfähigkeit zu erwarten, da sie sowohl tautomer als stereoisomer reagieren können, ferner die Strukturisomeren dieser Verbindungsklasse verhältnismäßig leicht in einander übergehen. Sie besitzen außerdem die Eigenschaft, innere komplexe Salze mit verschiedenen Metallen zu bilden, dann geben sie im Licht eine Beckmannsche Umlagerung, ferner liefern sie, je nachdem sie trocken oder wäbrig mit Alkalien oder mit Säuren behandelt werden, ganz verschiedene Spaltungsprodukte. Die Vielseitigkeit der Reaktionsfähigkeit ist jedenfalls außerordentlich groß und mit den oben angeführten Beispielen noch nicht erschöpft. Die Alkalisalze der Formhydroxamsäure zerfallen nach Hantzsch in wäbriger Lösung leicht in NH_3 und Carbonat. Diese beiden Spaltungsprodukte konnten wir aus unserer belichteten Lösung leicht isolieren, besonders gut, wenn wir an Stelle von KNO_3 Calciumnitrat in methylalkoholischer Lösung anwendeten, weil sich dann, während NH_3 ununterbrochen entweicht, Calciumcarbonat als weißer Niederschlag direkt abscheidet.

Wir mußten ja bei dem Studium des lichtchemischen Systems $\text{KNO}_3[\text{KNO}_2] + \text{H.COH}[\text{CH}_3.\text{OH}] + \text{Licht}$ speziell das Schicksal des Stickstoffs im Auge behalten, weil wir uns ja dem noch ungelösten Problem der Nitrat- und Nitrit-Assimilation grüner Pflanzen zu nähern hofften.

Belichtet man eine verdünnte Formaldehyd-Kaliumnitrat-Lösung im Sonnenlicht, so entweichen ununterbrochen sichtbare Blasen aus der äußerst schwach ameisensäuer werdenden Lösung. Dieses Gas wurde analysiert, und es ergab sich, daß es zum größten Teil aus Stickoxydul und Wasserstoff besteht, welchen Gasen noch etwas CO_2 und CO beigemengt sind.

Neben diesen Gasen entweicht aber in einer belichteten formaldehydischen KNO_2 -Lösung fortwährend in geringer Menge noch ein anderes Gas und zwar Stickoxyd, welches sich dann ganz glatt nachweisen läßt, wenn man durch die belichteten Gefäße Luft durchbläst und

somit NO in N_2O_3 bzw. N_2O_4 überführt. Das Stickoxyd stammt mit ziemlicher Sicherheit aus dem zerfallenen Nitroxyl ($N \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$).

Nach unseren Untersuchungen scheint $N \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ als Gas nicht zu existieren, sondern es zerfällt sofort in $NO + H$. Dieser dabei entstehende naszierende Wasserstoff ist sicher für die weitere Reduktion der primären kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Lichtprodukte von besonderer Bedeutung. Den Zerfall von NOH in $NO + H$ kann man auch noch bei ähnlichen chemischen Reaktionen nachweisen. So z. B. zerfällt, wie wir konstatieren konnten, Angeli-Salz ($\begin{smallmatrix} \text{NONa} \\ \text{NOONa} \end{smallmatrix}$) in wäßriger

Lösung beim schwachen Erwärmen in N_2O , NO und NH_3 . Höchstwahrscheinlich wird hier der gebildete naszierende Wasserstoff die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen bis zu Ammoniak reduzieren. Auch bei der Darstellung von N_2O aus salzsaurem Hydroxylamin + $NaNO_2$ kann man die Bildung von NO und H nachweisen. Es sind dies alles chemische Prozesse, bei denen eine Entstehung von gasförmigem NOH zu erwarten wäre. Obwohl wir uns bemüht haben, gasförmiges NOH nachzuweisen, so ist uns dies nicht gelungen, wir erhielten immer nur die Spaltungsstücke $NO + H$.

Die belichteten Lösungen von Formaldehyd und KNO_2 bzw. $CH_2.OH(C_2H_5.OH) + KNO_2$ wurden zunächst darauf untersucht, wieviel Stickstoff als NH_3 oder in Form von flüchtigen Aminen, wieviel in Form von Aminen, Amiden, Aminosäuren usw. vorhanden ist und wieviel eventuell sich fester in einen Kohlenstoffring verkettet hat. Zu diesem Zwecke wurden die belichteten methylalkoholischen Nitritlösungen direkt am Wasserbade erwärmt und die flüchtigen Stoffe in $1/2-H_2SO_4$ aufgefangen. Dann wurden die von den leicht flüchtigen Basen befreiten Lösungen mit Alkali versetzt, schließlich noch Dewardasche Legierung hinzugegeben, um somit den Stickstoff vollkommen herauszubekommen. Die entsprechenden belichteten Formaldehyd- KNO_2 -Lösungen, die nur noch Spuren von Nitrit, aber kein Nitrat enthielten, wurden sofort mit Lauge destilliert und dann der Rückstand mit Dewarda-Legierung behandelt. Es ergab sich nun, daß ein Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak (Amine) beim Erwärmen mit Lauge abdestillierte, während ein anderer Teil erst durch starke alkalische Reduktion in Form von NH_3 bzw. Aminen flüchtig wurde. Obwohl alle Kolben mit der gleichen Lösung gefüllt und gleich lange Zeit belichtet worden waren, ergaben sich, was den Stickstoff anbetrifft, große Unterschiede in den einzelnen Flaschen. Diese Verhältnisse werden im experimentellen Teil durch einige Beispiele erläutert. Auffallend und direkt ersichtlich waren die Unter-

schiede in der Wirkung des Lichtes bei den belichteten methyl- und äthyl-alkoholischen Nitritlösungen. Während der Inhalt in einigen Flaschen vollkommen farblos blieb, war er in anderen deutlich gelb gefärbt worden. Einige Flaschen rochen deutlich nach NH_3 und hatten keinen krystallisierten Rückstand, in anderen dagegen konnte man NH_3 durch den Geruch nicht nachweisen, diese aber hatten am Boden des Gefäßes eine reichliche Menge großer Krystalle von KNO_3 abgeschieden. Hier war also ein Teil des Nitrits durch Oxydation in Nitrat übergegangen. Einige Kolben zeigten einen schwach violetten Stich, höchstwahrscheinlich hervorgerufen durch das violette Eisensalz der entstandenen Formhydroxamsäure. Wie das Eisen in diese Flaschen gelangt ist, konnten wir jedoch nicht feststellen. Die Kolben, welche wäßrigen Äthylalkohol + KNO_2 enthielten, rochen stark nach Acetaldehyd und es hatte sich in allen reichlich Nitrat abgeschieden.

Nach dieser rohen Orientierung über das Schicksal des Salpeterstickstoffs mußten wir nun versuchen, einzelne Verbindungen zu isolieren. Durch theoretische Überlegung war natürlich Methylamin zu erwarten, denn Formhydroxamsäure wird bekanntlich durch naszierenden Wasserstoff zu dieser Verbindung reduziert. Es gelang uns nun in der Tat, dieses flüchtige Amin sowohl in den Formaldehyd- als auch in den methylalkoholischen belichteten Lösungen mit aller Schärfe nachzuweisen. In den letzteren war es, entsprechend der in bedeutend größerer Menge gebildeten Formhydroxamsäure, reichlicher vorhanden und wir konnten es als Platinsalz isolieren und analysieren. Damit war wieder ein Baustein gegeben, denn dieser Befund beweist den Übergang von anorganischem Nitratstickstoff mit Hilfe des zerstreuten Tageslichtes in den organischen Stickstoff eines Amins, das in den grünen Pflanzen gefunden wird.

In den belichteten Lösungen lassen sich ferner durch Reaktionen, wie wir schon früher gezeigt haben, sowohl Ameisensäure, untersalpetrige Säure, als auch Hydroxylamin nachweisen. Obwohl in den belichteten Formaldehyd-Kaliumnitrit-Lösungen ein großer Teil des Stickstoffs unverbraucht als N_2O entweicht, so war doch noch ein apsehnlicher Teil des Stickstoffs in einer Form vorhanden, über die wir zunächst nicht Näheres aussagen konnten. Um diese organischen Stickstoff-Verbindungen näher kennen zu lernen, dampften wir zunächst die belichteten, mit verdünnter HCl schwach angesäuerten Lösungen von $\text{H.COH} + \text{KNO}_2$ bis zur Trockne am Wasserbade ein. Ein Teil des dunkelgelb gefärbten Trockenrückstandes R wurde in wenig Wasser wieder aufgenommen, alkalisiert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung gab nach dem Trocknen und Abdunsten einen geringen Rückstand, der deutlich die bekannten Alkaloid-Reaktionen

zeigte. Es wurde nun der ganze Rückstand R unter Zusatz von etwas gebranntem Kalk trocken destilliert. Es gingen nun im Kühler gelbbraune, ölförmige Tröpfchen über, die penetrant nach Nicotin und Tabakslauge rochen. Diese Tröpfchen, die außerordentlich stark alkalisch reagierten, lösten sich in verdünnter HCl auf. Die Lösung gibt wieder die bekannten Alkaloidreaktionen. Ein Teil des obigen Destillats wurde in mit Wasser verdünntem Glycerin gelöst und filtriert. Am Filter blieben schmutzig gefärbte Bestandteile, während das Filtrat, die glycerin-wäßrige Lösung, ganz schwach gelb gefärbt war. Die verdünnte Lösung wurde im hiesigen pharmakologischen Institut Fröschen subcutan injiziert¹⁾ und es traten schon nach wenigen Minuten tetanusartige Krämpfe auf, wie sie dem Alkaloid Nicotin eigen sind. Damit ist natürlich noch nicht gesagt, daß die im Licht aus Nitrit und Formaldehyd entstandene alkaloidähnliche Verbindung wirklich Nicotin ist.

Durch alle diese Versuche ist jedenfalls das erste Mal einwandfrei festgestellt worden, daß in einer belichteten Formaldehyd-Kaliumnitrit-Lösung sich alkaloidähnliche Verbindungen bilden können, die wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher, den Pyridinring, doch jedenfalls den Pyrrol- bzw. Pyrrolidinring enthalten. Der Trockenrückstand R von der belichteten Formaldehyd-Kaliumnitrit-Lösung gibt nämlich intensive Pyrrolreaktion. Wir haben vorläufig zu wenig Material belichtet, um das gebildete Produkt isolieren und analysieren zu können, doch dürfte dieser Aufgabe später nichts im Wege stehen.

Wir schließen nun an unsere Ausführungen eine Tabelle (S. 120) an, in der alle Verbindungen, welche wir aus den belichteten formaldehydischen bzw. methylalkoholischen Nitritlösungen isoliert und analysiert haben, fettgedruckt, während die Verbindungen, die nur durch Reaktionen nachgewiesen wurden, einfach gedruckt, aber unterstrichen sind. In dieser Tabelle soll ferner besonders die Analogie zwischen der Kohlensäure- und der Nitrat-Assimilation hervorgehoben werden, denn eine Analogie ist zweifellos vorhanden. Während H_2CO_3 hauptsächlich durch die gelben und roten Strahlen bis zu $\text{H}\cdot\text{COH}$ reduziert wird, sind es gerade die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen, welche die Nitrate zu $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ reduzieren. Dadurch wäre gleichzeitig die weise Ausnutzung des gesamten Sonnenspektrums für die grüne Pflanze erbracht.

¹⁾ Hrn. Prof. Dr. Cloetta sprechen wir für seine Hilfe den besten Dank aus.

In der Tabelle ist auch noch ein hypothetischer Ausblick durch einen punktierten Pfeil angedeutet. *aci*-Nitromethan konnte ja direkt nicht nachgewiesen werden. Dagegen verläuft die Bildung von Isonitroso-butylglycerin aus Nitromethan + H.CO.H im Lichte ganz glatt.

Experimenteller Teil.

In den folgenden Versuchen waren die alkoholischen bzw. formaldehydischen Kaliumnitrit-Lösungen in Glaskolben vom 20. Mai bis 15. Oktober 1912 dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt.

Die Kolben hatten wir mit Korken verschlossen, durch welche zweimal rechtwinklig nach unten gebogene Capillarröhren gingen, damit die eventuell gebildeten Gase ins Freie entweichen konnten.

Nach Ablauf dieser Belichtungszeit reagierten die alkoholischen Nitritlösungen stark alkalisch, die formaldehydischen Nitritlösungen dagegen auf Lackmus sauer. Nitrit war in einigen Fällen ganz verschwunden, in den übrigen noch nachweisbar. In den alkoholischen Lösungen konnte in allen Fällen auch Nitrat nachgewiesen werden; die Bildung von Kaliumnitrat war teilweise so reichlich, daß es sich in langen Nadeln am Boden der Gefäße ausschied.

Von dem Inhalt je eines Kolbens wurde ein aliquoter Teil entnommen, in einem Ammoniakbestimmungs-Apparat zuerst mit Lauge allein destilliert, das entweichende Gas in $\frac{1}{2}$ -H₂SO₄ aufgefangen, mit $\frac{1}{2}$ -KOH zurücktitriert und dadurch bestimmt, wie viel Stickstoff in Form von Ammoniak und Aminen in dem Kolben vorhanden war.

Der Rückstand wurde mit Dewardascher Legierung reduziert und wieder in die mit $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ versehenen Peligotschen Röhren destilliert und zurücktitriert. Die Differenz ergibt die Menge der vorhandenen reduzierbaren Stickstoff-Verbindungen.

I. Versuch: 200 ccm CH₃.OH + 5 g KNO₂ + 50 ccm H₂O, die belichtete Flüssigkeit ist gelblich; das Volumen beträgt 240 ccm, davon entnommen 120 ccm.

a) Mit Lauge destilliert: vorgelegt 30 ccm $\frac{1}{2}$ -H₂SO₄, zurücktitriert 27.35 ccm, verbraucht 2.65 ccm, entspricht 0.018762 g N; 1 ccm $\frac{1}{1}$ -H₂SO₄ entspricht 0.00708 g N, 5 g KNO₂ entsprechen 0.8236 g N.

Es ist also in Form von flüchtigen Basen vorhanden: 4.56 % N.

b) Mit Dewarda-Legierung reduziert: vorgelegt 40.00 ccm, zurücktitriert 22.20 ccm, verbraucht 17.80 ccm = 0.12602 g N. In 240 ccm = 0.25205 g N = 30.16 % N.

Stickstoffverlust höchstwahrscheinlich in Form von NH₃ und flüchtigen Aminen = 65.28 % N.

II. Versuch: 200 ccm CH₃.OH + 5 g KNO₂ + 50 ccm H₂O, belichtete Flüssigkeit ist gelblich; Volumen ist 210 ccm, aliquoter Teil 105 ccm.

a) Mit Lauge destilliert: vorgelegt 30.00 ccm, zurücktitriert 25.85 ccm, verbraucht 4.15 ccm = 0.02939 g N. In 210 ccm = 0.05878 g N = 7.13 % N;

b) mit Dewarda-Legierung reduziert: vorgelegt 40.00 ccm, zurücktitriert 26.10 ccm, verbraucht 13.9 ccm = 0.09841 g N. In 210 ccm 0.19682 g N = 23.90 % N. Verlust ca. 69.0 % N.

III. Versuch: 600 ccm $\text{CH}_3.\text{OH}$ + 10 g KNO_2 + 200 ccm H_2O .

Es hatten sich in der belichteten Lösung Krystalle von KNO_3 ausgeschieden. Zur Bestimmung verwendet 400 ccm der Lösung, aliquoter Teil 100 ccm.

a) Mit Lauge destilliert: vorgelegt 30 ccm, zurücktitriert 22.7 ccm, verbraucht 7.3 ccm = 0.05168 g N. In 400 ccm = 0.20674 g N = 12.55 % N;

b) mit Dewarda-Legierung reduziert: vorgelegt 40 ccm, zurücktitriert 15.9 ccm, verbraucht 24.1 ccm = 0.17063 g N. In 400 ccm = 0.68251 g N = 41.43 %. Verlust ca. 46.0 % N.

IV. Versuch: 600 ccm $\text{CH}_3.\text{OH}$ + 10 g KNO_2 + 200 ccm H_2O .

Die belichtete Lösung zeigte Geruch nach NH_3 und bläute ein befeuchtetes, rotes Lackmuspapier. Volumen 660 ccm, aliquoter Teil 110 ccm.

a) Ohne Lauge, direkt destilliert: vorgelegt 30 ccm, zurücktitriert 23.55 ccm, verbraucht 6.45 ccm = 0.04567 g N. In 660 ccm = 0.27400 g N = 16.63 % N;

b) mit Lauge destilliert: vorgelegt 30.00 ccm, zurücktitriert 26.50 ccm, verbraucht 3.50 ccm = 0.02478 g N. In 660 ccm = 0.14868 g N = 9.02 % N;

c) mit Dewarda-Legierung reduziert: vorgelegt 40.00 ccm, zurücktitriert 26.40 ccm, verbraucht 13.6 ccm = 0.09629 g N. In 660 ccm = 0.57774 g N = 35.08 % N. Verlust ca. 39 % N.

V. Versuch: 100 ccm $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ + 5 g KNO_2 + 50 ccm H_2O .

Die belichtete Lösung war stark gelb gefärbt, zeigte Geruch nach Acetaldehyd.

a) Mit Lauge destilliert; dabei färbt sich die zuvor farblose Flüssigkeit dunkelbraun und es scheiden sich teerartige Produkte aus. Vorgelegt 30.00 ccm, zurücktitriert 26.50 ccm, verbraucht 3.5 ccm = 0.02478 g N = 3.01 % N;

b) mit Dewarda-Legierung reduziert: vorgelegt 40.00 ccm, zurücktitriert 16.20 ccm, verbraucht 23.80 ccm = 0.16846 g N = 20.45 % N. Verlust = 76.5 % N.

VI. Versuch: 300 ccm CH_2O , 700 ccm H_2O , 5 g KNO_2 , 20 g MgCO_3 .

A. 33.5 ccm obiger Lösung in einem Quarzkolben 12 Stunden mit einer Quecksilberdampf-Quarzlampe belichtet, gibt keine Nitritreaktion mehr.

a) Mit Lauge destilliert: vorgelegt 25 ccm $\frac{1}{1}$ -Säure, zurücktitriert 24.40 ccm, verbraucht 0.60 ccm, 1 ccm $\frac{1}{1}$ -Säure = 0.0140 g N, 0.60 ccm = 0.0084 g N, als Amin oder NH_3 = 30.2 % N;

b) mit Dewarda-Legierung reduziert: vorgelegt 25.00 ccm, zurücktitriert 24.65 ccm, verbraucht 0.35 ccm = 0.0049 g N = 17.6 % N. Verlust = 52.2 % N.

B. 200 ccm obiger Lösung 12 Stunden mit der Lampe belichtet:

a) Mit Lauge destilliert: vorgelegt 20.00 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Säure, zurücktitriert 18.7 ccm, verbraucht 1.30 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Säure = 0.0093 g N = 22.5 % N;

b) mit Dewarda-Legierung reduziert: vorgelegt 20.00 ccm, zurücktitriert 19.30 ccm, verbraucht 0.7 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Säure = 0.0049 g N = 11.8 % N. Verlust = 65.7 % N.

C. Der Rest obiger Lösung wurde ca. $2\frac{1}{2}$ Monate dem zerstreuten Sonnenlichte ausgesetzt; 100 ccm davon untersucht:

a) Mit Lauge destilliert: vorgelegt 20 ccm, zurücktitriert 19.15 ccm, verbraucht 0.85 ccm $\frac{1}{2}$ Säure = 0.0059 g N = 7.17 % N;

b) mit Dewarda-Legierung reduziert: vorgelegt 20.00 ccm, zurücktitriert 15.00 ccm, reduziert 5.00 ccm = 0.0850 g N = 42.5 % N. Verlust = 50.43 % N.

Um die eventuell gebildeten Amine nachzuweisen, wurde der Inhalt einiger Kolben der belichteten methylalkoholischen Kaliumnitrit-Lösungen vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und der überschüssige Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde am Wasserbade zur Trockne eingedampft und sodann mit absolutem Alkohol aufgenommen. Der in Alkohol lösliche Teil wurde nochmals eingedampft und wieder mit absolutem Alkohol aufgenommen. Es hinterblieben nach dem Abdampfen des Alkohols schließlich zerfließliche Krystalle, die mit Lauge erwärmt deutlichen Geruch nach Aminen und Blaufärbung eines befeuchteten roten Lackmuspapieres ergaben. Im Glühröhrchen erhitzt bildeten sie ein Sublimat, das beim nochmaligen Erwärmen nicht abblätterte, wie es das Sublimat von Ammoniumchlorid tun würde, sondern schmolz. Die Carbylamin-Reaktion ergab den charakteristischen Geruch der Isonitrile, ebenso fiel die Senföf-Reaktion positiv aus. Es wurden nun die Krystalle mit Lauge erhitzt und die freiwerdende Base in Salzsäure aufgefangen, die Lösung etwas eingedampft und mit Platinchlorid versetzt. Der erhaltene krystallinische Niederschlag wurde nochmals umkrystallisiert, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet und analysiert.

0.1021 g Sbst.: 0.0422 g Pt.

$[\text{CH}_3\text{.NH}_2\text{, HCl}]_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 41.68. Gef. Pt 41.03.

Die vorliegende Verbindung war demnach unzweifelhaft Methylamin. Dieselben Versuche wurden bei den belichteten formaldehydischen Kaliumnitrit-Lösungen durchgeführt. Doch konnte hier nur durch den Geruch, die Isonitril- und Senföfreaktion die Anwesenheit von Aminen festgestellt werden, dagegen gelang es nicht, ein zur Analyse geeignetes Platinchloridsalz zu gewinnen.

Ein anderer Teil der belichteten formaldehydischen Kaliumnitrit-Lösungen wurden mit HCl angesäuert und zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei färbte sich der Inhalt dunkelgelb.

Dieser Rückstand gab in einigen Fällen sehr deutlich eine Pyrrol-Reaktion. Er wurde nun alkalisch gemacht, wobei sich reichlich Ammoniak, in geringen Mengen aminartige Produkte bildeten. Die alkalische Lösung wurde nun ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten einen geringen, sirupartigen, eigentümlich riechenden Rückstand. Dieser wurde in Wasser gelöst, wobei teerartige Tröpfchen ungelöst blieben. Die wäßrige Lösung reagierte alkalisch und gab folgende Reaktionen: mit Lauge erhitzt: Geruch nach NH_3 und Blaufärbung, roten Lackmuspapieres. Goldchlorid: Trübung; Platinchlorid: krystallinischer Niederschlag; Quecksilberchlorid: schwacher weißer Niederschlag; Scheiblers Reagens: weiße Fällung; Dragendorffs Reagens: orangerote Fällung; Esbachsches Reagens: gelber Niederschlag. Diese Reaktionen weisen darauf hin, daß ein stickstoffhaltiger Körper, wahrscheinlich alkaloidartiger Natur vorliegt.

Eine belichtete Lösung von Acrolein und KNO_2 , in der gleichen Weise behandelt, ergab ebenfalls einen ätherlöslichen Rückstand, der dieselben Reaktionen zeigte.

Eine Lösung von Aldol + KNO_2 , die wir ca. 1 Jahr dem zerstreuten Sonnenlichte ausgesetzt hatten, war ganz dunkelbraun gefärbt, und ein fester Rückstand B hatte sich abgeschieden. Die Lösung A reagierte stark alkalisch und zeigte einen Acetamid-artigen Geruch.

Der feste Rückstand B wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Rückstand der Ätherextraktion ist ein bräunlichgelber Sirup, der in Wasser zum größten Teile löslich ist. Die wäßrige Lösung ergab mit obigen Reagenzien dieselben Niederschläge, nur mit Esbachschem Reagens konnte keine Fällung erhalten werden.

Die Lösung A wurde mit HCl angesäuert und am Wasserbade eingedampft; dabei entwickelten sich Dämpfe von Stickoxyden. (Es konnte in der Lösung A eine beträchtliche Menge von Salpetersäure nachgewiesen werden.) Der Rückstand wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Rückstand der Ätherextraktion zeigte wiederum dieselben Reaktionen mit den oben angeführten Alkaloidreagenzien.

Es wurden nun mehrere Monate am zerstreuten Tageslicht insolierte Lösungen von Formaldehyd und KNO_2 , in welchen nur mehr Spuren von Nitrit nachweisbar waren, mit HCl schwach angesäuert und am Wasserbade stark eingeeengt. Der Rückstand wurde alkalisiert, um die flüchtigen Basen zu entfernen, hierauf wieder mit verdünnter HCl angesäuert und zur Trockne am Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde nun mit etwas CaO gemischt in einer kleinen Retorte erhitzt. Anfangs ging mit den Wasserdämpfen ein Produkt über, das einen *pyridin*-ähnlichen Geruch besaß. Später konnte man ölige Tröpfchen wahr-

nehmen, die sich an der Luft bräunten und einen intensiven Geruch nach *Tabakslaugen* verbreiteten. Die wäßrige Lösung dieser braunen Tröpfchen ergab mit den gebräuchlichen Alkaloidreagenzien Niederschläge und mit einer wäßrig-glycerinhaltigen Lösung wurden auch positiv ausfallende physiologische Versuche an Fröschen unternommen. Die auftretenden tetanusartigen Krämpfe ließen auf Nicotin ähnliche Alkaloide schließen.

Ein anderer Teil dieser wäßrigen Lösung wurde mit Pikrinsäure versetzt; der erhaltene teilweise ölige gelbe Niederschlag wurde in heißem Wasser zwecks Umkrystallisation gelöst, jedoch konnten nach vergeblichen Versuchen keine Krystalle erhalten werden, denn es ergaben sich immer Kryställchen in Form erstarrter Tropfen, die nach längerem Stehen ölige Produkte lieferten.

Hrn. Klinger, der uns bei diesen Arbeiten in ausgezeichneter Weise unterstützt hat, danken wir bestens.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

18. Ad. Grün: Zur Synthese der Lecithine.

Hrn. K. Langheld zur Antwort.

(Eingegangen am 7. Januar 1913.)

Im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ findet sich eine Prioritätsreklamation des Hrn. K. Langheld bezüglich der unter dem obigen Titel erschienenen Abhandlung von mir und F. Kade²⁾. Hr. Langheld hält uns in einem Tone, den ich entschieden zurückweisen muß, vor, daß wir nur seine zweite Arbeit über die Anlagerung von Meta-phosphorsäureestern an Alkohole vom 8. Juli 1911 zitieren³⁾ und fragt, warum wir nicht auch seiner ersten Publikation⁴⁾ vom 1. Juni 1910 Erwähnung tun. Meine Antwort darauf ist einfach die, daß sich unsere Zitation, wie aus dem Wortlaut klar hervorgeht, überhaupt nur auf seine Darstellung eines Phosphorsäure-cholinesters auf dem Wege über den entsprechenden Glykolchlorhydrin-ester bezog, die er erst in seiner zweiten, von uns zitierten Publikation beschrieb. Wir haben eine solche Synthese, wie die Priorität unseres diesbezüglichen D. R.-P. vom 20. August 1910 beweist, vor Hrn. Langheld ausgeführt. Diese erste Cholinester-Synthese ist, was Hr. Langheld zu übersehen scheint, das Wesentliche und absolut Neue unserer Arbeit.

¹⁾ B. 45, 3753 [1912]. ²⁾ B. 45, 3367 [1912]. ³⁾ B. 44, 2076 [1911].

⁴⁾ B. 43, 1857 [1910].