

Destilliert man das erwähnte Reaktionsgemisch 1 Stde. lang, so geht hierauf mit dem wäßrigen Destillat eine geringe Menge Nitromethan über, welches durch die typische Reaktion mit Indol und durch die Konowalowsche Eisenreaktion nachgewiesen wurde. Das klare Destillat wird jetzt auf Zusatz von Alkali und Indol und darauffolgendes Ansäuern zuerst gelbgrün gefärbt, welche Farbe aber ganz rasch in ein intensives Rot umschlägt. Die Eisenreaktion ist nicht mehr violettrot, sondern braunrot.

49. Oskar Baudisch: Über die Beeinflussung von sogenannten Austausch- oder Verdrängungs Reaktionen durch Lichtenergie: Reduktion von Alkalinitrit.

(Eingegangen am 4. Dezember 1920.)

Ich habe früher nachgewiesen¹⁾, daß man Nitrat- von Nitrit-Stickstoff mittels komplexer Eisensalze quantitativ trennen kann. Th. Pfeiffer und W. Simmerbacher²⁾ haben auf Grund meiner Angaben eine Bestimmungsmethode des Nitrit- und Nitrat-Stickstoffs neben anderen Stickstoff-Verbindungen ausgearbeitet. Das Wesen der Reduktion und Trennung besteht nach meiner Auffassung darin, daß das ungesättigte, dreiwertige Stickstoffatom des Alkalinitrits sich mit seinen Nebenvalenzen an den zentralen Eisenkern des jeweiligen Komplexsalzes locker bindet und hierauf unter NO-Bildung zerfällt, während dem gesättigten Nitrat-Stickstoff das Vermögen der koordinativen Bindung nicht zukommt. In den früheren Abhandlungen ist ausführlich beschrieben worden, auf welchem Wege sich die prinzipiell neue Anschauung entwickelt hat, nämlich daß das komplex gebundene Eisen Alkalinitrit-Moleküle primär in innerer Sphäre locker bindet, worauf sekundär ein Zerfall des Nitrits erfolgt.

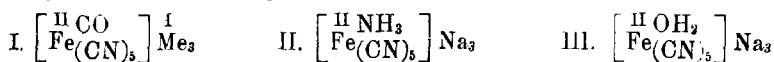
Ich habe ferner gezeigt, daß es sich dabei um typische Komplexsalz-Reaktionen handelt, die ich ganz allgemein als Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen bezeichnet habe. Zum näheren Verständnis wird hier an das Beispiel der Reduktion von Alkalinitrit mit Ferrocyankalium und Sauerstoff erinnert, dessen Reaktionsverlauf kurz beschrieben folgender ist: Durch Sauerstoff wird in der Wärme ein Cyanrest aus der inneren Sphäre verdrängt, worauf ein Alkalinitrit-Molekül an dessen Stelle tritt. Das Nitrit zerfällt hierauf, und das zunächst an Eisen gebundene Spaltungspro-

¹⁾ B. 50, 652 ff. [1917].

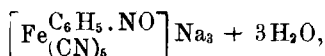
²⁾ L. V.-St. 1919, 65.

dukt NO wird durch Sauerstoff wieder verdrängt, so daß man es im Destillat nachweisen kann.

Es ist von besonderem chemischen und auch biologischen Interesse, daß man diese Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen durch Tageslicht-Energie beeinflussen oder überhaupt erst auslösen kann. Eine derartige Reaktion ist zuerst von W. Manchot¹⁾ angegeben worden, welcher fand, daß Pentacyano-carbonyl-ferroat (I.) im Licht Kohlenoxyd entwickelt. Ferner hat W. Manchot auch zuerst nachgewiesen, daß man in dieser Verbindung Kohlenoxyd durch Sauerstoff oder Stickoxyd ersetzen kann. Man kann, wie im Folgenden beschrieben wird, den Zerfall von Alkalinitrit durch komplexe Eisensalze auch durch Tageslicht-Energie und bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligen.



Versetzt man eine frisch bereitete wäßrige Lösung von Prusso-ammoniak-natrium²⁾ (II.) oder von Prusso-aquo-natrium²⁾ (III.) mit einer wäßrig-alkoholischen Nitroso-benzol-Lösung, so färbt sich das Gemisch der zuvor nur ganz schwach gelblich bzw. grünlich gefärbten Lösungen blitzartig tief dunkelviolett. Nach meinen Untersuchungen bildet sich eine Verbindung von der Formel:



welcher jene intensive Färbung zukommt. Dieser Austausch oder die Verdrängung von Ammoniak- bzw. Aquo-Molekülen findet in diesem Falle nur mit dem schwächer komplexen Ferrosalz statt, denn das Prussl-ammoniak-natrium bleibt auf Zusatz der obigen Nitroso-benzol-Lösung zunächst unverändert und färbt sich erst bei längerem Stehen schwach violett. Die gleiche Reaktion läßt sich besonders einfach und schön mit einem Gemisch von Ferro- bzw. Ferricyankalium + Nitroso-benzol nachweisen: zu einer frisch hergestellten Ferro-cyankalium-Lösung fügt man in je zwei Reagensgläsern eine wäßrig-alkoholische Nitroso-benzol- und eine wäßrige *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin-Lösung. Beide Lösungen sind nur ganz schwach gelbgrün gefärbt und verändern sich bei Zimmertemperatur auch bei mehrtägigem Stehen im Dunkeln nicht im geringsten. Bringt man sie hingegen ans Tageslicht, so verfärbt sich der Inhalt des Nitroso-benzol-Gläschens außerordentlich rasch intensiv violett, während der Inhalt des *p*-Nitroso-dimethylanilin-Gläschens tiefdunkelgrün gefärbt

¹⁾ W. Manchot und P. Woringen, B. 45, 2869 [1912].

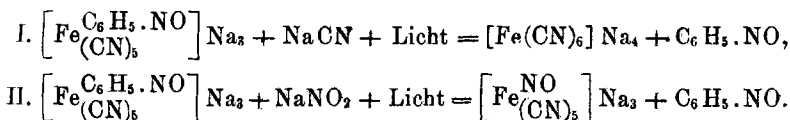
²⁾ Siehe auch die Arbeiten von K. A. Hofmann, Z. a. Ch. 12, 148 [1896]; 11, 278 [1896]; 11, 31 [1896]; 10, 262 [1895].

wird. Mit Ferrieyankalium tritt die Lichtreaktion aus dem oben gegebenen Grund dagegen nicht ein.

Durch Lichtenergie wird in dem weniger stark komplexen Ferrocyankalium sehr rasch ein Cyanrest verdrängt, und es tritt nun an seine Stelle Nitroso-benzol bzw. *p*-Nitroso-dimethyl-anilin. Die intensive Färbung der neuen Komplexverbindungen wird man — wie ich glaube — am besten mit den bekannten starken Färbungen der Chinhydrone¹⁾ in Beziehung bringen können.

Gerade so wie man Nitroso-benzol oder *p*-Nitroso-dimethylanilin und viele andere Verbindungen mit Hilfe von Lichtenergie in die innere Sphäre des Prusso-aquo-natriums einführen kann, gelingt auch die Entfernung dieser Stoffe mit Licht.

Wenn man z. B. die wäßrigen Lösungen der erwähnten stark komplexen Salze mit einem Überschuß von Natriumcyanid oder Natriumnitrit dem Tageslicht aussetzt, dann erhält man wieder Ferro-cyannatrium oder im Falle des Nitrits Prusso-nitroso-natrium zurück, was die Formelbilder rein schematisch erläutern:



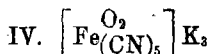
Das Nitroso-benzol kann man durch Ausschütteln mit Äther zum größten Teil unverändert zurückgewinnen, nur ein ganz kleiner Teil hat sich während der Bestrahlung zu Nitro-benzol oxydiert. In der Gleichung II wird der reduktive Zerfall des Natriumnitrits mit Hilfe eines komplexen Eisensalzes und Lichtenergie demonstriert. Das gebildete rötlich gelbe Nitroprussidnatrium (Ferro-Form) ist durch die bekannten Reaktionen leicht zu identifizieren.

Anschließend werden noch andere Beispiele der Beeinflussung von Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen durch Lichtenergie erbracht. Ganz ähnlich wie im Ferrocyanalkalium-Molekül durch Lichtenergie ein Cyanrest durch aromatische oder aliphatische Nitrosoverbindungen leicht ersetzt werden kann, kann auch ein Molekül Sauerstoff in die innere Sphäre treten, wodurch Pentacyanoperoxo-ferroat (IV.) entsteht.

Belichtet man eine wäßrige, frisch hergestellte, fast farblose Ferrocyanalkalium-Lösung im Tageslicht, so tritt fast momentan intensive Gelbfärbung auf, die sich immer mehr vertieft. Diese Gelbfärbung bleibt dagegen aus, wenn man die sauerstoff-freie Ferrocyanalkalium-

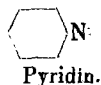
¹⁾ P. Pfeiffer, A. 404, 1 [1914]; 412, 253 [1916].

Lösung im Vakuum belichtet. Die Gelbfärbung beruht zweifellos auf einer Peroxydbildung, denn die bestrahlten Lösungen besitzen das Vermögen, wäßrige Anilin-Lösungen unter Bildung eines grünen Farbstoffes kräftig zu oxydieren.



Die wäßrigen Lösungen von Prusso-ammoniak- bzw. -aquo-natrium sind im Vergleich zu Ferrocyanatrium-Lösungen bedeutend stärker autoxydabel, weil Ammoniak- oder Wasser-Moleküle sich durch Sauerstoff leichter verdrängen lassen als Cyan-Moleküle. Sie nehmen den Luftsauerstoff schon im Dunkeln langsam auf und bilden ebenfalls gelb gefärbte Lösungen, die Anilinwasser tief grün färben.

Anschließend wird noch an einem Farbenbeispiel nachgewiesen werden, daß es sich bei den Austauschreaktionen tatsächlich um Wirkung von Nebenvalenzkräften handelt: Von den aromatischen Verbindungen ist besonders das Pyridin durch große Affinität zum Eisen ausgezeichnet. Es kann an Stelle des Ammoniaks im Penta-cyan-ammoniak-natrium (V.) eintreten, was W. Manchot¹⁾ gezeigt hat. Das Pyridin bindet sich zweifellos, genau so wie das Nitritmolekül, mit Nebenvalenzen des ungesättigten, dreiwertigen Stickstoffs an das zentrale Eisenatom. Wenn das wirklich der Fall ist, dann müßte α -Picolin, dessen Stickstoff-Nebenvalenzen durch die benachbarte Methylgruppe abgelenkt sind²⁾:



viel schwächer reagieren. Daß das in der Tat der Fall ist, beleuchtet folgender Versuch:

Man löst Prusso-ammoniak-natrium in destilliertem Wasser (I.) und Nitroso-benzol in verdünntem Alkohol (II.). Die beiden Lösungen vereinigt, geben, wie anfangs beschrieben, eine tiefviolett gefärbte wasserlösliche Komplexverbindung.

Man verteilt nun in drei Reagensgläschen A, B und C je 1 ccm der Lösung I und fügt noch zu B 0.5 ccm Pyridin, zu C 0.5 ccm α -Picolin, während A ohne Zusatz bleibt.

Hierauf fügt man in alle drei Reagensgläschen gleichzeitig je 1 ccm der wäßrig alkoholischen Nitroso-benzol-Lösung (II.) und beob-

¹⁾ B. 46, 3514 [1913].

²⁾ Siehe F. Klaus und O. Baudisch, B. 51, 1036 [1918]; J. v. Braun, B. 51, 286 [1918]; O. Baudisch und F. Klaus, Bio. Z. 83, 6 [1917].

achtet die Farbenreaktionen. In Gläschen A tritt blitzartig die bekannte tiefviolette Färbung auf; Gläschen B (Pyridin) bleibt vollkommen unverändert, ist also fast farblos; Gläschen C (α -Picolin) weist sofort eine intensive weinrote Färbung auf. Beim Stehen wird B nach und nach rötlich, C dagegen tiefviolett wie A.

Durch die α -ständige Methyl-Gruppe hat das Pyridin seine starke Affinität zum Eisenatom zum größten Teil eingebüßt. Man kann mit dieser Methode coloristisch die prozentuale Menge Pyridin im technischen α -Picolin beiläufig bestimmen. Je größer die Menge Pyridin oder anderer nicht α -methylierter Basen in dem Gemisch ist, um so schwächer fällt die Färbung aus.


50. F. Kehrmann und Iwan Effront: Über die salzartigen Additionsprodukte der doppelten Kohlenstoffbindung mit Säuren.

(Eingegangen am 29. November 1920.)

Einleitung.

A. v. Baeyer¹⁾ hat, auf der vermeintlichen Beobachtung fußend, daß Amylen und Menthen mit Ferrocyanwasserstoff Salze bilden, geschlossen, daß die doppelte Kohlenstoffbindung im Stande sei, unter Addition von Säuren Salze zu bilden. Er sagt darüber l. c.: »Wenn nun eine doppelte Bindung wirklich derartige freie Partialvalenzen²⁾ enthält, so war es denkbar, daß dieselben, ähnlich wie die Oxoniumvalenzen des Sauerstoffs, im Stande sind, Säuren ohne Sprengung der doppelten Bindung salzartig festzuhalten«.

Nachdem er aber bald darauf³⁾ erkannt hatte, daß seine Beobachtung irrtümlich war, nahm er seine Schlußfolgerung als in den damals bekannten Tatsachen nicht begründet mit den Worten zurück »die Salze der doppelten Kohlenstoffbindung sind daher vor der Hand aus der Literatur zu streichen«.

Wir glauben nun heute, daß v. Baeyer mit seiner Annahme der Existenzfähigkeit salzartiger Additionsprodukte der Kohlenstoff-Doppelbindung dennoch Recht hatte, und zwar aus folgenden Gründen: In erster Linie ist es das früher studierte Verhalten der Triphenylmethan-Farbstoffe bei der Salzbildung⁴⁾. Eine befriedigende Erklärung der Tatsache, daß die Base $(C_6H_5)_2C:$  :NH zwei Salzreihen mit starken Säuren bildet, von denen die zweisäurigen

¹⁾ B. 34, 2685 [1901]. ²⁾ Im Sinne J. Thieles. ³⁾ B. 34, 3613 [1901].

⁴⁾ B. 51, 468, 915 [1918].