

wurde durch Darstellung des Kupfersalzes und durch die Eisenchlorid-reaction identificirt.

Einwirkung von Acetessigester auf Aethanolamin.

Aethanolamin reagirt mit Acetessigester in ähnlicher Weise wie mit Acetylaceton. Aequivalente Mengen wurden vermischt. Unter erheblicher Erwärmung trübte sich die Flüssigkeit durch Wasserabspaltung kurze Zeit und wurde dann wieder klar. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und hinterließ nach dem Abdunsten des Aethers als dickes Oel, das in der Kältemischung zu büschelförmig gruppirten Nadeln erstarrte.

Die Verbindung kann aus wenig Aether umkrystallisirt werden und zeigt dann den Schmp. 31—32°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin.

0.2466 g Sbst.: 0.5005 g CO₂, 0.1946 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 14.7 ccm N (14.5°, 737 mm).

C₈H₁₅NO₃. Ber. C 55.49, H 8.66, N 8.09.

Gef. » 55.44, » 8.78, » 8.27.

Das Aethanolamin-acetessigester-anhydrid wird durch Säuren leicht unter Rückbildung von Acetessigester gespalten, der durch die Eisenchlorid-Reaction und das Kupfersalz leicht identificirt werden konnte.

Bezüglich der Constitution des Aethanolamin-acetessigester-anhydrids gilt dasselbe, was vorher beim Aethanolamin-acetylaceton-anhydrid gesagt worden ist. Es muss unentschieden bleiben, ob ein einfaches Anhydrid der Formel:



oder ein μ -Methyl- μ -essigester-oxazolidin vorliegt.

248. O. Piloty und W. Vogel: Ueber die Constitution des
Porphyrexids, eines Analogons des Isatins.

Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. April 1903.)

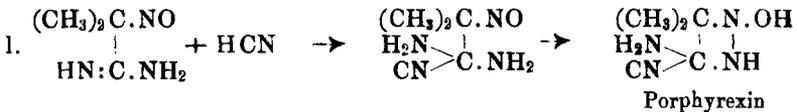
Es wurde vor einiger Zeit¹⁾ von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Graf B. Schwerin mitgetheilt, dass durch Einwirkung von nascenter Blausäure auf das Amidin der Nitrosoisobuttersäure eine wohlcharakterisirte Verbindung entsteht, welche wir Porphyrexin nannten, und welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie durch passende

¹⁾ Diese Berichte 34, 1872 [1901].

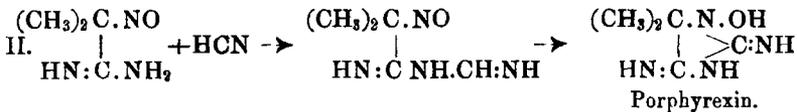
Oxydationsmittel in eine Verbindung übergeführt wird, welche wir Porphyrexid nannten und die ein vierwerthiges Stickstoffatom enthält in der Gruppe :NO.

Wir knüpfen nun heute an die (l. c.) eingeleiteten Versuche an, diese Vorgänge zu erklären. Es wurden schon damals die folgenden beiden Möglichkeiten des Reactionsverlaufs als allein wahrscheinlich bezeichnet:

1. Dass sich die Blausäure an die Imidogruppe des Amidins anlagert¹⁾,



oder 2. dass die Blausäure sich gleichzeitig an die Nitroso- und Amido-Gruppe addirt unter gleichzeitiger Verschiebung der Wasserstoffatome,



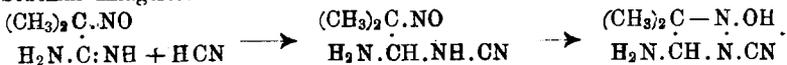
Beide Erklärungsversuche haben zur Voraussetzung, dass das Porphyrexin eine Substanz mit ringförmigem Kern ist — eine Annahme, welche durch alle bisher bekannt gewordenen Eigenschaften gerechtfertigt erscheint.

Es wurde in der citirten Mittheilung die Frage völlig offen gelassen, welcher der beiden Formeln für das Porphyrexin der Vorzug zu geben sei. In der folgenden Abhandlung soll eine Entscheidung darüber herbeigeführt werden.

1. Theil: Ueber die Constitution des Porphyrexins und seiner Derivate.

Der Gedankengang, welcher zur Formel I führt, fusst auf der Annahme, dass die nascirende Blausäure sich an die Imidogruppe des Amidincomplexes des Nitrosoisobutyramidins anlagert. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir experimentell untersucht, ob Amidine überhaupt geneigt sind, Blausäure an die

¹⁾ Es wäre auch denkbar, dass die Blausäure sich im Sinne des folgenden Schemas anlagerte:



Wir haben diese Möglichkeit nicht im Besonderen discutirt, weil sie durch dieselben oder ähnliche Gründe ihre Erledigung findet wie die unter 1. erörterte.

Imidogruppe zu addiren. Als Untersuchungsobjecte wurden aus der aliphatischen Reihe das Acetamidin, aus der aromatischen Reihe das Benzamidin gewählt. Da diese Versuche sämmtlich negativ ausfielen, so werden sie im Folgenden nur ganz kurz beschrieben, und es wird nur gezeigt, dass unter sehr verschiedenen Bedingungen versucht wurde, eine Reaction einzuleiten.

1. Acetamidin, $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \leftarrow \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$.

a) 5 g Acetamidinchlorhydrat und 4 g Cyankalium wurden in wässriger Lösung ca. 10 Minuten gekocht und die Lösung dann 12 Stunden stehen gelassen. Durch Extraction des Verdampfungsrückstandes der vor dem Eindampfen mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit mit absolutem Alkohol wurden 4.1 g unverändertes Amidinsalz zurückgewonnen. Bei mehrtägigem Stehen von Amidinsalz mit Cyankalium in kalter, wässriger Lösung fand ebensowenig eine Blausäureaddition statt. Auch beim Erhitzen von Amidinsalz mit einer concentrirten Cyankaliumlösung im Einschmelzrohr auf 100° wurde der grösste Theil des Amidins unverändert zurückgewonnen.

Auf das trockne Gemisch von Amidinsalz und Cyankalium wurde die berechnete Menge concentrirter Salzsäure getropfelt. Auf diese Weise nascirende Blausäure wurde ebenfalls vom Amidin nicht addirt. Ebenso wenig geschah dies, als wir Cyankalium bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Lösung von Amidinsalz in Eisessig einwirken liessen. Ein Theil wurde hierbei unter Abspaltung von Ammoniumacetat verändert, der bei weitem grössere jedoch unverändert zurückgewonnen.

Nach 3-monatigem Stehen einer Lösung von 2 g Amidinsalz in wasserfreier Blausäure wurde die gesammte Quantität des Salzes unverändert zurück erhalten. Das gleiche Resultat ergab der Versuch, wasserfreie Blausäure mit Amidinsalz im Einschmelzrohr bei 70° umzusetzen. Bei 100° trat völlige Verkohlung ein.

2. Benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \leftarrow \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$.

Das salzsaure Salz desselben zeigte gegen nascirende Blausäure in jeder Beziehung das gleiche Verhalten wie das Acetamidinchlorhydrat.

Die freie Base reagirt mit wasserfreier Blausäure in der Kälte momentan unter völliger Verschmierung.

Aus den durchweg negativen Ergebnissen dieser Veruche geht hervor, dass es nicht wahrscheinlich ist, dass bei der Bildung von Porphyrexin die Anlagerung der Blausäure an die Imidogruppe des Iso-butyramidins erfolgt.

Ammoniakabspaltung aus dem Porphyrexin.

Würde das Porphyrexin nach der Formel I constituirt sein, so wäre dasselbe das Nitril einer cyclischen α -Amidosäure. Wenn Säuren oder Alkalien auf dasselbe überhaupt verseifend einwirken, so müsste die α -Amidosäure oder ein Derivat derselben entstehen. Säuren oder

Alkalien spalten zwar Stickstoff in Form von Ammoniak ab, und es wird durch beiderlei Agentien immer dasselbe Product erhalten, aber dasselbe ist weder eine Amidosäure noch das Anhydrid einer solchen.

Zu einer Lösung von 25 g Porphyrexin (mit Krystallalkohol) in 200 ccm Wasser wurden 40 g in 300 ccm Wasser gelöstes Barythydrat gegeben und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Nachdem hierauf das Baryum mit Schwefelsäure quantitativ ausgefällt war, wurde das klare, farblose Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine farblose, krystallinische Masse, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, sofort rein war. Ausbeute 18 g, d. i. 95 pCt. der Theorie.

Zu dem gleichen Product gelangt man, wenn auch mit etwas schlechterer Ausbeute, wenn man Porphyrexin mit der zweieinhalbfachen Menge ca. 30-procentiger Schwefelsäure 2 Stunden im Einschlossrohr auf 100° erhitzt, die Schwefelsäure mittels Baryt quantitativ entfernt und das Filtrat vom Baryumsulfat genau so behandelt wie oben angegeben. Daraus geht hervor, dass die Producte der sauren wie alkalischen Verseifung identisch sind.

Die Substanz ist die Base, welche dem schon früher (I. c.) beschriebenen, durch Einwirkung von Salzsäure auf Porphyrexin erhaltenen salzsauren Salz zu Grunde liegt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in monoklinen, prismatischen Tafeln oder in langen, seidenglänzenden, monoklinen Nadeln, welche letztere 1 Molekül Krystallalkohol enthalten, den sie aber schon beim Liegen an der Luft theilweise durch Verwitterung verlieren.

Die Base schmilzt bei 230° unter Zersetzung, nachdem sie kurz vorher stark zusammengesintert ist. Für die Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0.2009 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.1294 g H₂O. — 0.0980 g Sbst.: 26.3 ccm N (21°, 716 mm). — 0.2025 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.1380 g H₂O. — 0.0995 g Sbst.: 28.0 ccm N (25°, 719 mm).

C₅H₉N₃O₂. Ber. C 41.96, H 6.29, N 29.37.
Gef. » 42.10, 41.83, » 7.17, 7.02, » 28.98, 29.64.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab den Werth 122 statt den für das einfache Molekül berechneten Werth 143.

Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Wasser, heissem Aethyl- und Methyl-Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich der Körper charakteristisch und derart, dass aus den Erscheinungen der Schluss gezogen werden kann, dass das Molekül die gleiche Gruppe :N.OH enthält wie das Porphyrexin, und dass dieselbe ebenso wie bei Letzterem die Fähig-

keit besitzt, sich in die Gruppe :NO mit einem vierwerthigen Stickstoffatom zu verwandeln.

Mit alkalischer Ferricyankaliumlösung tritt momentan tiefbraunrothe Färbung ein, ähnlich der Färbung von Lösungen des Porphyrexids. Die braunrothe Lösung entfärbt sich bald unter Gasentwicklung. Es ist uns bisher nicht gelungen, das in Wasser offenbar leicht lösliche, sehr vergängliche Oxydationsproduct in Substanz zu fassen.

Leitet man unter Eiskühlung in die wässrige, concentrirte Lösung der Base so lange Chlor ein, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht, so färbt sich die Letztere ebenfalls tief rothbraun, und es beginnt bald die Ausscheidung eines rothbraunen, krystallinischen Körpers, welcher offenbar ein Analogon darstellt zu den Einwirkungsproducten von Chlor auf Porphyrexid. Dieser Körper ist so unbeständig, dass er vom ersten Augenblick seiner Entstehung an und selbst im trocknen Zustand ununterbrochen Chlor entwickelt unter gleichzeitiger Entstehung eines farblosen, syrupösen Zersetzungsproductes. Alle Versuche, dieses Chlorproduct zu reinigen und, wenn auch nur für kurze Zeit, zu conserviren, waren vergeblich; es musste daher von der Analyse abgesehen werden. Dieser Körper schmilzt, frisch dargestellt und auf Thon schnell getrocknet, bei ca. 75° unter Verpuffung und löst sich leicht in Aether und Alkohol mit rothbrauner Farbe, schwerer in kaltem Wasser. Aehnlich wie Chlor wirken Jod und Brom auf das Verseifungsproduct ein; es sind die Producte der Reaction ebenfalls schnell vergängliche Substanzen.

Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether; es krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 245°.

Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Base; dasselbe schmilzt bei ca. 192° unscharf und ist völlig identisch mit dem Chlorhydrat, welches der Eine von uns und Graf B. Schwerin durch Einwirkung von Salzsäure auf Porphyrexin erhalten haben.

Die soeben beschriebene Base, das Verseifungsproduct des Porphyrexins, kann keine α -Amidosäure sein, da sie nach der Analyse keine Carboxylgruppe enthält; denn von den beiden gefundenen Sauerstoffatomen befindet sich das Eine, wie weiter unten experimentell bewiesen wird, an einem Stickstoffatom. Das Anhydrid einer α -Amidosäure kann nicht vorliegen nach dem Ergebniss der Molekulargewichtsbestimmung der freien Base.

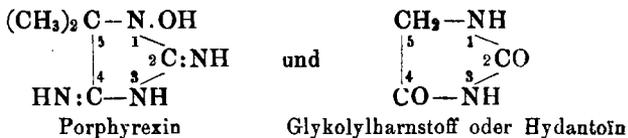
Die Molekularuntersuchung des salzsauren Salzes, welche früher (l. c.) ausgeführt wurde, und welche das Doppelte des zu erwartenden Molekulargewichts ergab, machte es nothwendig, die Möglichkeit in's

Auge zu fassen, dass das Anhydrid einer α -Amidosäure vorliege. Es geht aber aus dem soeben Mitgetheilten hervor, dass der früher bei der obnehin nicht normal verlaufenden Molekulargewichtsbestimmung beobachtete, um das Doppelte zu grosse Molekularwerth des salzsauren Salzes wahrscheinlich durch die Einwirkung des Lösungsmittels auf das Chlorhydrat zu Stande kommt. Es fällt somit die einzig bestehende experimentelle Stütze für die Nitrilformel des Porphyrexins dahin.

Man könnte nun an der Nitrilformel doch festhalten unter der Annahme, dass bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf das Porphyrexin der Stickstoff nicht durch Verseifung abgespalten wird, sondern durch Austausch einer Amidogruppe gegen Hydroxyl derart, dass der Complex $\text{NH}_2 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CN}$ in die Gruppe $\text{OH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CN}$ verwandelt würde, sodass das Nitril einer α -Oxysäure entstehen müsste. Ein solches Nitril müsste durch alkalische Agentien zweifellos mit Leichtigkeit zur entsprechenden α -Oxysäure weiter verseift werden, oder es müsste Blausäure abgespalten werden, was beides nicht der Fall ist.

Auch die später zu beschreibende, zu charakteristischen und merkwürdigen Verbindungen führende Einwirkung von Hydrazin auf das Phorphyrexin lässt sich nicht in Einklang bringen mit der Nitrilformel (I) für das Letztere. Ebenso wenig findet die Einwirkung von Chlor auf das Phorphyrexin, welche, wie später gezeigt werden soll, das Vorhandensein von mindestens zwei Imidogruppen im Phorphyrexinmolekül beweist, eine Erklärung durch diese Formel.

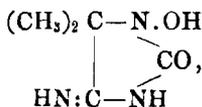
Wir glauben daher berechtigt zu sein zu der Annahme, dass die Nitrilformel ein unrichtiger Ausdruck für die Gesamtheit der That-sachen ist. Es bleibt für das Porphyrexin somit nur die Formel II übrig. Wie eine Nebeneinanderstellung der Formelbilder:



zeigt, ist demnach das Porphyrexin ein cyclisches Harnstoffderivat, ein Derivat des Hydantoïns und zwar ein N_1 -Oxy-2.4-diimido-5.5-dimethyl-hydantoïn. Wir werden aber im Folgenden der Kürze wegen den Namen Porphyrexin beibehalten.

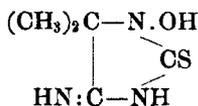
Es ist folglich der soeben beschriebene, bisher als Verseifungsproduct des Porphyrexins bezeichnete Körper in der Art aus dem Letzteren entstanden zu denken, dass eine Imidogruppe bei der Behandlung mit Mineralsäuren oder wässrigen Alkalien unter Abspaltung als Ammoniak durch Sauerstoff ersetzt wird. Da nun nur eine Imido-

gruppe leicht aus dem Molekül austritt, die andere aber, deren Nachweis wir im Folgenden bringen werden, sehr fest sitzt und ohne Zerkümmerung des Moleküls nicht entfernt werden kann, und da bekanntlich die Imidogruppe des Guanidins sehr leicht unter Bildung von Harnstoff abgespalten wird, so glauben wir, dass diejenige Imidogruppe, welche aus dem Porphyrexin leicht entfernt werden kann, die dem Guanidinrest angehörige ist, dass also in dem »Verseifungsproduct« das Kohlenstoffatom 2 mit Sauerstoff belastet ist. Diesem Körper käme demnach die durch folgende Formel auszudrückende Constitution zu :



und es wäre derselbe zu bezeichnen als *N*₁-Oxy-4-imido-5.5-dimethyl-hydantoïn. Wir werden uns im Folgenden auch dieses Namens zur Bezeichnung dieses Körpers bedienen.

Demgemäss ist der aus dem Porphyrexin durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff entstehende und diese Berichte 34, 1877 [1901] beschriebene Schwefelkörper ebenfalls nicht als Anhydrid aufzufassen (eine Molekular-Gewichtsbestimmung konnte wegen Unlöslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln nicht ausgeführt werden), sondern als ein cyclisches Derivat des Thioharnstoffs von der Constitution



zu bezeichnen.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich Thioharnstoffe bilden, und die Schnelligkeit, mit der die eine Imidogruppe des Porphyrexins durch Schwefel ersetzt wird, sprechen ebenfalls dafür, dass das Kohlenstoffatom 2 bei diesen Reactionen das thätige ist.

Ein isomeres Monochlorporphyrexid.

Das Monochlor- und Dichlor-Derivat des Porphyrexids sind schon früher beschrieben worden. Ausserdem wurde ein zweites, dem Ersteren isomeres Monochlorderivat aufgefunden und zwar auf folgende Weise.

5 g Porphyrexid wurden in der berechneten Menge Normalnatronlauge aufgelöst und tropfenweise unter Eiskühlung mit einer bei 0° mit Chlor gesättigten, verdünnten Natronlauge so lange versetzt, dass der Umschlag von der anfangs kirschrothen Farbe in violet gerade bestehen blieb. Es krystallisirte alsdann aus der Lösung eine braun-gefärbte Krystallmasse aus. Diese wurde nach der Filtration auf

wir etwas Bestimmtes nicht aussagen und bezeichnen deshalb das früher beschriebene Monochlorproduct als α -, sein Isomeres als β -Monochlorporphyrexid.

Eine zweckmässigere Darstellungsmethode für das α -Monochlorporphyrexid als die früher geschilderte, ist folgende:

2 g Porphyrexid und 3 g Dichlorporphyrexid (d. h. äquimolekulare Mengen) werden in einer Reibschale fein gemahlen und gemischt. Zu dem Gemenge werden in der Reibschale 35 ccm Wasser unter Umrühren hinzugegeben. Es tritt sofort die Reaction ein unter tiefer Braunschwarzfärbung des Gemisches. Nach etwa einstündigem Stehen wird das Krystallpulver abfiltrirt und auf Thon getrocknet. Es entsteht nach dieser Method^e fast quantitativ Monochlorporphyrexid, und zwar weitaus vorwiegend das α -Product, von der β -Verbindung nur 0.5 g. Zur völligen Reinigung wird das α - und β -Gemisch mit ziemlich viel Ammoniak digerirt; es geht die α -Verbindung in Lösung, und aus dieser fällt sie beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in völlig reinen, samtschwarzen, rhombischen Blättchen aus.

Nachweis, dass das Chlor aus den Chlorderivaten des Porphyrexids als unterchlorige Säure austritt (Imidchloride).

Seliwanow (diese Berichte 25, 3617 [1892]) hat bewiesen, dass chlorirte Imide, wie z. B. das Succinimidchlorid, substituirte Chlorstickstoffe sind, und dass der Austritt des Chlors in Form von unterchloriger Säure charakteristisch ist für diese Verbindungen. Um die Imidnatur eines Theils der Stickstoffatome im Porphyrexid zu beweisen, haben wir beim Dichlorporphyrexid die Form untersucht, in welcher das Chlor aus diesem Körper abgespalten wird, und gefunden, dass in der That das Chlor auch hier als unterchlorige Säure abgespalten wird.

Dichlorporphyrexid wurde in Wasser suspendirt; es trat allmählich unter Abscheidung von weissen Krystallen Selbstzersetzung ein, und die Flüssigkeit nahm den deutlich wahrnehmbaren Geruch nach unterchloriger Säure an. Nach der Filtration der abgeschiedenen Krystalle wurde mit überschüssigem Quecksilber durchgeschüttelt und, nachdem der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden war, mit etwas verdünnter Salzsäure ebenfalls durchgeschüttelt; aus dem klaren Filtrat wurde durch H_2S eine reichliche Menge HgS gefällt, das seine Anwesenheit nur der Einwirkung von $HClO$ auf Hg verdanken kann.

Experimenteller Beweis

für das Vorhandensein von Sauerstoff am N_1 -Atom des N_1 -Oxy-4-imido-5.5-dimethyl-hydantoins.

Die Reductionsversuche schlugen beim Porphyrexin, wie früher schon mitgetheilt wurde, insofern fehl, als nascirender Wasserstoff, aus

sauren Lösungsmitteln entwickelt, überhaupt keine Einwirkung zeigte und der aus alkalischen Lösungsmitteln erzeugte zu nicht krystallisierenden Verbindungen führte. Es hat sich nun gezeigt, dass nach dem Verfahren von J. Tafel¹⁾ elektrolytisch entwickelter Wasserstoff in schwefelsaurer Lösung reducirend wirkt, und, da längeres Verweilen von Porphyrexin in schwefelsaurer Lösung zu N₁-Oxy-4-imido-5.5-dimethylhydantoin führt, so wurde gleich diese Substanz der Reduction unterworfen.

5 g des Hydantoins wurden in 60 ccm 20-procentiger Schwefelsäure gelöst, die Lösung in eine Thonzelle gegeben und unter Anwendung von reinen Bleielektroden, welche in der von J. Tafel (l. c.) angegebenen Weise vorbereitet waren, und gleichzeitiger Kühlung mit Eis der Einwirkung des bei einer Stromdichte von 3 Amp. pro 1 qdm entwickelten Wasserstoffs so lange unterworfen, bis eine herausgenommene Probe mit Natronlauge und Ferricyankalium keine Rothfärbung mehr hervorrief. Die Schwefelsäure wurde mit Barythydrat entfernt und das klare, farblose Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein farbloser Syrup, welcher nach kurzer Zeit vollständig krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, mit ungefähr der vierfachen Menge Aether versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt nach nochmaligem Zusatz von etwa der gleichen Menge Aether das Reductionsproduct in rhombischen Rauten, deren Auslöschungsschiefe in der Richtung der Diagonalen liegt. Die Substanz sintert zwischen 110° und 130° ziemlich stark unter Wasserverlust zusammen, schmilzt bei 230° unter lebhafter Zersetzung und krystallisirt mit einem Molekül Wasser. Bei 110° getrocknet, gaben:

0.2484 g Sbst.: 0.4294 g CO₂, 0.1689 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 40.8 ccm N (18°, 722 mm).

C₅H₉N₃O. Ber. C 47.25, H 7.09, N 33.07.

Gef. » 47.15, » 7.38, » 32.73.

0.0998 g Sbst. (lufttrocken): 0.0121 g H₂O (bei 130°).

C₅H₉N₃O + H₂O. Ber. H₂O 12.41. Gef. 12.13.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Aether. Weder durch Chlor noch durch Ferricyankalium wird sie unter Farbenerscheinungen verändert.

Das ausgezeichnet ausgearbeitete Tafel'sche Verfahren der elektrolytischen Reduction gestattet in bequemer Weise, die fixirten Mengen Wasserstoff quantitativ zu messen, wenn man im Besitze eines zu diesem Zwecke construirten Apparates ist. Wir besaßen einen

¹⁾ Diese Berichte 33, 2209 [1900].

solchen Apparat nicht. Indessen hat Hr. Graf B. Schwerin die Freundlichkeit gehabt, mit einem solchen, ihm in den Höchster Farbwerken zur Verfügung stehenden Apparat die quantitativen Messungen auszuführen. Er theilt uns darüber Folgendes mit:

Die Reductionsversuche des Porphyrexins wurden genau den Angaben von J. Tafel (diese Berichte 33, 2209 [1900]) entsprechend ausgeführt. Der Verbrauch des Wasserstoffs wurde nach den Vorschriften von J. Tafel auf Millimeter-Papier graphisch aufgetragen und aus dem Inhalt der von der Curve eingeschlossenen Fläche, welcher mittels Planimeter bestimmt wurde, der Verbrauch von Wasserstoff für 10 g Substanz berechnet. Zwei Versuche gaben in ihrem Verlauf gut übereinstimmende Curven.

1. 1 g Substanz wurde in 25 ccm 10-procentiger Schwefelsäure aufgelöst. Angewandt 1.5 Amp. — Stromdichte pro qcm 0.56 Amp. Temperatur 20—30°. Nach 2¼ Stdn. war die Reduction beendet.

Bei dem Verbrauch von 2 Atomen Wasserstoff berechnet sich das Gewicht des für 10 g Substanz erforderlichen Wasserstoffs zu 0.1398 g, d. i. 1560 ccm Wasserstoff bei 24°, 760 mm. Aus der der Beobachtung entsprechenden Curve berechneten sich 1450 ccm Wasserstoff (24°, 760 mm).

2. 2 g Substanz in 25 ccm 10-procentiger Schwefelsäure gelöst. Angewandt 1.5 Amp — Stromdichte pro qcm 0.56 Amp. Temperatur 20—30°. Dauer des Versuchs 2¾ Stdn

Gefunden 1656 ccm Wasserstoff.

Berechnet 1560 ccm Wasserstoff für Absorption zweier Atome.

Da der Sauerstoff in dem der Reduction unterworfenen Hydantoin und im Porphyrexin nur als Carbonylgruppe vorhanden sein könnte, falls er nicht am Stickstoff befestigt wäre, und eine Carbonylgruppe zur Reduction unter Sauerstoffverlust vier Wasserstoffatome braucht, so beweisen die analytischen Resultate, dass der bei der Reduction des Hydantoins eliminierte Sauerstoff in Form eines Hydroxyls am Stickstoff sitzt, und dass dies auch beim Porphyrexin der Fall sein muss.

Das Reductionsproduct bildet sich demnach folgendermaassen:



und es ist dasselbe ein 4-Imido-5.5-dimethyl-hydantoin.

Die dieser Substanz zu Grunde liegende Verbindung, das Dimethylhydantoin, ist von Urech¹⁾ zuerst synthetisch dargestellt worden. Wir haben versucht, durch kochende Alkalien eine Aufspaltung zur entsprechenden Hydantoinsäure zu bewirken; es findet indessen keine solche Aufspaltung des Ringes statt.

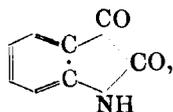
Urech (l. c.) hat durch Erhitzen des Dimethylhydantoins mit rauchender Salzsäure auf höhere Temperatur aus diesem Körper

¹⁾ Ann. d. Chem. 164, 255.

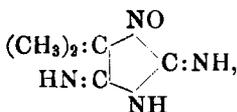
Frage so formuliren, dass der Grund der Färbungen in der Configuration des Moleküls der Porphyre oxide liegt, und dass die Anwesenheit der Gruppe :NO in den Molekülen diese Färbekraft verstärkt, mithin beide Ursachen auf die gleiche Wirkung zusammen arbeiten.

Die oberflächliche, vergleichende Betrachtung zeigt sofort eine in die Augen springende grosse Aehnlichkeit zwischen den Eigenschaften des Porphyre oxids und des Isatins. Das Isatin ist eine in Wasser schwer lösliche, in lebhaft bräunlich-rothen Krystallen erscheinende Verbindung, das Porphyre oxid zeigt denselben Farbenton, nur ist derselbe hier etwas feuriger in's Rothe gehend; beide Substanzen lösen sich in Alkalien mit bräunlich-violetter Farbe, und die Nuancen der wässrigen Lösungen der dabei sich bildenden Alkalisalze sind beinahe völlig identisch. Die Farben der alkalischen Lösungen beider Verbindungen sind unbeständig; es tritt bald nahezu völlige Entfärbung ein, und die beiden Verbindungen erleiden hierbei eine Aufspaltung des alkalihaltenden Ringes. Das Isatin wird dabei in Isatinsäure verwandelt, die leicht wieder in Isatin zurückverwandelt werden kann; beim Porphyre oxid findet die Aufspaltung an der schwächsten Stelle des Ringes beim vierwerthigen Stickstoffatom statt; hier wird das Spaltungsproduct gleich weiter verändert und bildet Porphyre oxid nicht mehr zurück. Der einzige Unterschied der sonst völlig ähnlich aussehenden Erscheinungen besteht darin, dass die Spaltung nicht an correspondirenden Stellen der Moleküle stattfindet.

Vergleicht man die Formelbilder des Isatins und des Porphyre oxids:

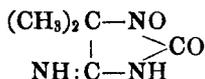


Isatin



Porphyre oxid

näher mit einander, so stellt sich auch eine weitgehende Aehnlichkeit in der Configuration der Atomgruppen heraus; demnach ist das Porphyre oxid ein Imidoisatin, in welchem die gleichzeitig dem Benzolring angehörigen beiden Kohlenstoffatome des Pyrrolidinringes eben nicht an einem Benzolring theilhaben, sondern durch $(\text{CH}_3)_2$ und :NH gesättigt sind und eine :CO-Gruppe durch :NO ersetzt ist. Die dem Isatin völlig analog zusammengesetzte Verbindung:



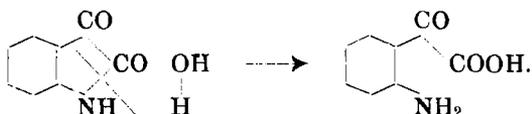
zu isoliren, ist uns bisher nicht gelungen.

Um die in Erscheinungen und Configuration zu Tage tretenden Aehnlichkeiten zwischen Isatin und Porphyrexid in ihren Consequenzen näher zu prüfen und dadurch für die Richtigkeit dieser Betrachtungen neue Stützen zu gewinnen, haben wir versucht, den Uebergang des Isatins durch das Isatinchlorid zum Indigo beim Porphyrexid nachzubilden. Das Gelingen dieses Versuches scheiterte indessen daran, dass wir durch Einwirkung von Phosphorchloriden auf das N_1 -Oxy-4-imido-5.5-dimethyl-Hydantoin definirbare Producte nicht erhielten und auch directe Reductionsversuche keinen Erfolg hatten. Diese Versuche wurden schliesslich vorläufig zurückgestellt, als wir auf einem Umweg in schlagender Weise doch das gewünschte Ziel erreicht hatten.

Aufspaltung des Porphyrexids.

Die Parallele, welche, wie wir schon andeuteten, zwischen dem Isatin und dem Porphyrexid besteht, und welche zunächst begründet ist auf der Uebereinstimmung der äusseren Eigenschaften und einer gewissen Aehnlichkeit in der Structur dieser beiden Verbindungen, findet eine Stütze auch in dem Verhalten beider Körper gegen Alkalien.

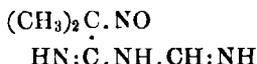
Das Isatin löst sich mit bräunlich-violetter Farbe in Alkalien, und nach kurzer Zeit findet unter Entfärbung die Aufspaltung zur Isatinsäure statt:



Das Porphyrexid löst sich ebenfalls mit bräunlich-violetter Farbe in Alkalien und wird von diesen Agentien aufgespalten; nur findet diese Spaltung an einer nicht correspondirenden Stelle und zwar wahrscheinlich in folgender Weise statt:



Das hypothetische Spaltungsproduct ist indessen in Bezug auf die Gruppe .NO.OH nicht beständig und wird, vermuthlich durch einen Vorgang der Autoxydation, verwandelt in eine Nitrosoverbindung, welche wir isolirten, wahrscheinlich von der Formel



— ein substituirtes Formamidin — und ein Nitroderivat, welches wir nicht isoliren konnten, da es einem complicirten Zerfall unterworfen ist, von dessen Producten wir Aceton und Stickstoff wahrnehmen konnten; möglich erscheint die vorübergehende Bildung von Nitroisobuttersäure, welche unter Acetonbildung zerfällt, wie dies früher¹⁾ beobachtet wurde.

Um diese Aufspaltung des Porphyrexids durch Alkali zu studiren, braucht man das Porphyrexid nicht zu isoliren, wir sind mit ebenso gutem Erfolg vom Porphyrexin wie vom Porphyrexid ausgegangen.

10 g Porphyrexin (+ 3 H₂O) in 40 ccm Wasser werden mit 8 g Natronhydrat in 30 ccm Wasser und dann mit 18 g Ferricyankalium in 80 ccm Wasser versetzt und in der Kälte 24 Stunden stehen gelassen. Während der ganzen Zeit findet eine langsame Gasentwicklung aus der tief braunviolett gefärbten Lösung statt, und es macht sich sehr deutlich der Geruch nach Aceton und Ammoniak bemerkbar. Gegen Ende der Reaction hellt sich die Farbe der Lösung merklich auf und erreicht schliesslich einen hellgelben Ton. Die klare Lösung wird dann mit Essigsäure schwach angesäuert, und es fallen beim Verweilen auf Eis unregelmässig concentrisch gruppirte, prismatische Blättchen aus, die an pariser Gypszwillinge erinnern. Zur Reinigung wird das Product abermals in Natronlauge gelöst und durch Essigsäure abgeschieden; es stellt dann ein farbloses Krystallpulver dar vom Schmp. 160° (unter lebhafter Zersetzung). Ausbeute 5 g.

Für die Analyse wurde Substanz verwendet, welche über das Natriumsalz gereinigt war.

0.1962 g Sbst. (bei 60° im Vacuum getrocknet): 0.3056 g CO₂, 0.1242 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 50.4 ccm N (26°, 720 mm).

C₅H₁₀N₄O. Ber. C 42.25, H 7.04, N 39.44.

Gef. » 42.48, » 7.03, » 39.12.

Die Substanz löst sich leicht in Alkalien und ist in Säuren sowie in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nur in heissem Eisessig löst sie sich ziemlich leicht, und zwar ertheilt sie diesem Lösungsmittel eine intensiv blaue Farbe, woraus hervorgeht, dass sie eine Nitrosoverbindung ist. Aber auch diese Auflösung erfolgt nicht ganz ohne Zersetzung.

Natriumsalz, C₅H₉N₄ONa + 4 H₂O. Die eben beschriebene Substanz wird in einer gerade hinreichenden Menge ca. 15-procentiger Natronlauge unter ganz schwachem Erwärmen aufgelöst; es krystallisirt die Natriumverbindung beim Abkühlen der filtrirten Lösung in reichlicher Menge aus. Dieselbe wird im Vacuumexsiccator auf Thon getrocknet und zur Reinigung in wenig heissem Methylalkohol aufge-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1866 [1901].

löst und die Lösung mit Aether bis zur bleibenden Trübung versetzt. Es krystallisirt das reine Natriumsalz in seidenglänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Das Salz zieht in feuchtem Zustand begierig Kohlensäure aus der Luft an.

0.2370 g Sbst. (lufttrocken) verliert im Vacuum bei 60° 0.0725 g H₂O.

C₅H₉N₄ONa + 4 H₂O. Ber. H₂O 30.51. Gef. H₂O 30.59.

0.1265 g Sbst. (bei 60° im Vacuum getrocknet): 0.1702 g CO₂, 0.069 g H₂O. — 0.0944 g Sbst.: 30 ccm N (22°, 722.5 mm). — 0.1710 g Sbst.: 0.075 g Na₂SO₄.

C₅H₉N₄ONa. Ber. C 36.58, H 5.49, N 34.15, Na 14.03.

Gef. » 36.48, » 6.06, » 34.18, » 14.21.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und ertheilt diesen Lösungsmitteln eine beim Erwärmen intensiver werdende blaue Farbe.

Durch Natriumamalgam wird das Natriumsalz sehr energisch reducirt. Aus der alkalischen, mit Natriumamalgam erschöpfend behandelten Lösung fällt ein in seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes Natriumsalz aus. Dasselbe wurde in kaltem Wasser gelöst und die dem Salz zu Grunde liegende Verbindung C₅H₉N₄ durch Salzsäure in prismatischen Blättchen vom Schmp. 147° (unter plötzlicher Zersetzung) ausgefällt. Für die Analyse wurde die Substanz aus Essigester umkrystallisirt.

0.1314 g Sbst. (lufttrocken): 0.2325 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.0812 g Sbst.: 33.1 ccm N (17°, 720 mm).

C₅H₉N₄. Ber. C 48.00, H 7.20, N 44.80.

Gef. • 48.25, • 7.14, » 44.77.

Die Substanz löst sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und heissem Essigester, nicht in Aether.

Das Natriumsalz dieses Reductionsproductes wird durch Erwärmen der wässrigen Lösung zersetzt, und aus derselben wird dann nach dem Abkühlen durch verdünnte Säure eine in kurzen, derben Prismen krystallisirende Verbindung gefällt vom Schmp. 140° (unter Zersetzung). Für die Analyse wurde aus Essigester umkrystallisirt. Die Verbindung reagirt im Gegensatz zu der bei 147° schmelzenden sauer und setzt Kohlensäure aus Natriumcarbonat in Freiheit.

0.1144 g Sbst.: 0.2008 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.0882 g Sbst.: 25.8 ccm N (16°, 718 mm).

C₅H₉N₃O. Ber. C 47.87, H 7.60, N 32.19.

Gef. • 47.25, » 7.10, » 33.06.

Um die Constitution dieser Verbindungen festzustellen, ist eine ziemlich grosse Menge Material erforderlich. Da die Hauptfrage, nämlich der Ort der Aufspaltung des Porphyreoxids durch die Nitrosnatur des Spaltungsproductes, dahin bestimmt aufgeklärt ist, dass die

Spaltung zwischen dem 4-werthigen Stickstoff- und dem Carbonyl-Kohlenstoff-Atom stattfindet, so glaubten wir, den Constitutionsfragen von untergeordneter Bedeutung keine grösseren Mengen des immerhin mühsam zu erreichenden Ausgangsmaterials opfern zu sollen.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Porphyrerin.

Ebensowenig wie durch andere Reductionsmittel wird die Carbonylgruppe unseres N_1 -Oxy-4-imido-5,5-dimethylhydantoins durch Hydrazin angegriffen, vielmehr sitzt das Sauerstoffatom in dieser Carbonylgruppe so fest, dass Hydrazin dasselbe unter Bildung eines Hydrazons nicht zu ersetzen im Stande ist. Dagegen wird durch Hydrazin die an dieser Stelle befindliche Imidogruppe des Porphyrerins leicht durch Hydrazin ersetzt.

20 g Porphyrerin (mit 3 H_2O) wurden mit 5 g Hydrazinhydrat und 70 ccm Wasser gekocht. Es entweicht Ammoniak in grossen Mengen, und bald beginnt die Flüssigkeit, unter Abscheidung einer reichlichen, gelblichen Krystallisation, so heftig zu stossen, dass man sie filtriren muss. Beim Einkochen des Filtrates in einer Platinschale über freiem Feuer erhält man eine weitere Krystallisation, und beim schliesslichen Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt eine schwefelgelbe Krystallmasse, welche, fein gepulvert und mit Wasser digerirt, noch eine letzte Quantität der gelblichen, krystallinischen Substanz liefert. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen gelblichen, zähen, nicht mehr krystallisirenden Syrup.

Die gesammte Menge wird behufs Reinigung unter Erwärmen in einer Platinschale in Ammoniak gelöst, filtrirt und aus dem Filtrat durch Kochen der grösste Theil des Ammoniaks entfernt. Es fällt alsdann das gewonnene Product in völlig reinem Zustande und in Form schwach gelb gefärbter Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 11.7 g. d. h. 82 pCt. der Theorie.

Die Substanz schmilzt bei 280° unter Zersetzung; sie löst sich sehr schwer in Wasser und ist unlöslich in Aether, Alkohol, Chloroform, leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Die Unlöslichkeit in Naphtalin, Diphenylamin, Aethylenbromid etc. und der Umstand, dass die Substanz mit Phenol sowohl wie mit Eisessig reagirt, machten eine Molekulargewichtsbestimmung unmöglich.

0.2960 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4618 g CO_2 , 0.1860 g H_2O . —
0.2150 g Sbst.: 78.2 ccm N (15° , 711 mm).

$C_{10}H_{18}N_8O_2$. Ber. C 42.55, H 6.39, N 39.72.

Gef. » 42.55, » 6.98, » 39.81.

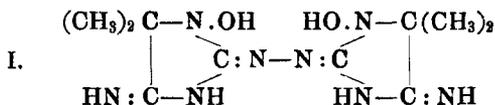
Acetylverbindung: 2 g des Hydrazinderivates werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid vorsichtig unter öfterem Schütteln erwärmt, bis die Reaction unter Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt; lässt man

die Reaction von selbst zu Ende gehen und kocht alsdann noch einmal kurz auf, so scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit beim Abkühlen seidenglänzende, beilförmige Krystalle der Acetylverbindung ab. Zur Reinigung werden diese aus Essigester in der Art umkrystallisirt, dass die Substanz in den siedenden Essigester eingetragen und die Flüssigkeit nach dem Filtriren rasch in Eis gestellt wird. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt die Verbindung in derben, beiderseits zugespitzten, seidenglänzenden Prismen vom Schmp. 178° (unter lebhafter Zersetzung). Die Substanz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Essigester und Alkohol; beim Erwärmen mit letzterem Lösungsmittel tritt der Geruch nach Essigäther auf unter gleichzeitiger schwacher Blaufärbung der Lösung. Ziemlich leicht löst die Verbindung sich in Eisessig und Alkalien, aber schon in der Kälte verliert sie in den meisten dieser Lösungsmittel einen Theil ihrer Acetylgruppen.

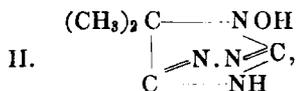
0.1708 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3035 g CO₂, 0.1008 g H₂O. —
0.0883 g Sbst.: 19.8 ccm N (12°, 715.5 mm).

C₁₈H₂₆N₈O₆. Ber. C 48.00, H 5.80, N 24.89.
Gef. » 48.45, » 6.56, » 25.04.

Diese Acetylverbindung wurde dargestellt zu dem Zweck, die Molekulargröße des Hydrazinderivates festzustellen, da dies Letztere seiner Unlöslichkeit wegen in dieser Richtung nicht untersucht werden konnte. Die Acetylverbindung lieferte in Eisessig zwar nicht ganz genau stimmende Werthe, weil selbst in diesem Lösungsmittel auch in der Kälte eine langsam fortschreitende Abspaltung von Acetylgruppen stattfindet; immerhin beweisen die erhaltenen Zahlen, dass bei der Einwirkung von Hydrazin auf Porphyrexin 2 Moleküle des Letzteren mit einem Molekül Hydrazin reagirt haben. Demnach hat die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen zu dem Körper:



geführt und die Acetylverbindung ist also nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein Tetraacetylderivat dieser Substanz. Es wurde bei möglichst beschleunigter Molekularuntersuchung in Eisessig der Werth 364 gefunden, während sich für die Tetraacetylverbindung 450 und für eine Diacetylverbindung des Körpers



welcher bei der Einwirkung von Hydrazin auf Porphyrexin ebenfalls entstehen könnte, der Werth 224 berechnet. Letztere Formel II für das Hydrazinderivat ist um ein Wasserstoffatom ärmer als Formel I. Die Wasserstoffbestimmung steht ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmung in weitaus besserem Einklang mit Formel I als mit Formel II.

Oxydation des Hydrazinderivats und seiner Acetylverbindung.

Die alkalischen Lösungen dieser Körper werden durch Halogene oder Ferricyankalium und ähnlich wirkende Oxydationsmittel zu ebenso merkwürdigen und auffallenden Verbindungen oxydirt wie das Porphyrexin. Diese Oxydationsproducte bestätigen vollkommen die Consequenzen, welche wir aus der Parallele zwischen Isatin und Porphyrexin gezogen haben.

10 g der Hydrazinverbindung werden in 65 ccm Normalnatronlauge gelöst und hierzu die Lösung von 20 g Ferricyankalium in 80 ccm Wasser unter Eiskühlung gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief dunkelblau, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Oxydationsproduct in Form dunkelblauer, derber Prismen ab, deren Oberfläche durch einen prächtigen kupferfarbigen Metallglanz ausgezeichnet ist. Ausbeute 7.8 g reiner Substanz, d. h. 70 pCt. der Theorie. Die Substanz schmilzt bei 190° unter Verpuffung und verliert im Exsiccator allmählich, bei 110° sehr leicht, ein Molekül Wasser.

0.1997 g Sbst. (lufttr.): 0.0234 g H₂O.

C₁₀H₁₆N₈O₂ + 2H₂O. Ber. H₂O 11.39. Gef. H₂O 11.72.

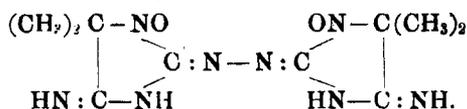
0.1900 g Sbst. (lufttr.): 0.2628 g CO₂, 0.1192 g H₂O. — 0.138 g Sbst.: 45 ccm N (15°, 708 mm).

C₁₀H₁₆N₈O₂ + 2H₂O. Ber. C 37.96, H 6.33, N 35.54.

Gef. » 37.68, » 6.97, » 35.44.

Die Substanz löst sich in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, in keinem in erheblicher Menge und ohne Zersetzung; aber selbst sehr geringe Quantitäten ertheilen Wasser, Alkohol oder Chloroform eine intensiv blaue Farbe. In Alkalien löst sie sich ziemlich leicht mit tief dunkelblauer Farbe, wird aber beim Ansäuern nicht wieder ausgefällt. Von Säuren wird sie momentan unter Entfärbung zerstört. Die auffallendste Eigenschaft ist ihre so grosse Aehnlichkeit mit dem Indigoblan, dass selbst Kenner beim Vergleich kaum diese beiden Verbindungen von einander unterscheiden können. Ebenso wie der Indigo giebt diese Substanz mit dem Polirstahl einen lebhaft kupferglänzenden Strich.

Der Körper entsteht ebenso wie das Porphyrexid aus dem Porphyrexin unter Bildung der Gruppe :NO, seine Constitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Wir nennen diese Verbindung Porphyrindin. Entsprechend dem Verhalten des Porphyrexids, setzt das Porphyrindin aus verdünnter Jodwasserstoffsäure zwei Aequivalente Jod in Freiheit.

Durch 0.2065 g Substanz wurden aus verdünnter Jodwasserstofflösung 0.1588 g Jod in Freiheit gesetzt, während sich für 2 Aequivalente 0.1658 g Jod berechnen. Da die Titration in saurer Lösung vor sich geht und Säuren ziemlich rasch auf die Verbindung einwirken, so kann dieser Werth als hinreichend genau betrachtet werden, und er beweist, dass das Molekül der Substanz zwei vierwerthige Stickstoffatome enthält.

Acetylverbindung des Porphyrindins. 1 g des Tetraacetylhydrazinderivates wird in 10 ccm Normalnatronlauge gelöst und unter Eiskühlung ein sehr langsamer Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht. Es scheidet sich sehr bald ein tief dunkelblau gefärbter Körper in Häuten ab, welcher, nach der Filtration mit Wasser ausgekocht, ein dunkelblaues Krystallpulver von prachtvoll kupferfarbigem Oberflächenglanz darstellt. Schmp. 170° unter plötzlicher Zersetzung.

0.1289 g Stbst. (bei 110° getr.): 0.2185 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1572 g Stbst.: 0.2627 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1273 g Stbst.: 35 ccm N (14°, 728 mm).

C₁₄H₂₀N₈O₄. Ber. C 46.15, H 5.49, N 30.76.

Gef. » 46.23, 45.60, » 6.27, 5.72, » 30.94.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Sie stellt nach der Analyse das Diacetylderivat des soeben beschriebenen Porphyrindins dar. Beim Auflösen des Tetraacetylhydrazinderivates werden demnach 2 Acetylgruppen abgespalten.

Theoretische Schlussbetrachtungen.

Zwischen dem Porphyrexid und seinen Derivaten einerseits und dem Triphenylmethyl andererseits besteht insofern ein Zusammenhang, als beide ein Atom mit unnormaler Valenzzahl enthalten. Während aber das Letztere nur einen Weg zur Verfügung hat, um in eine gesättigte Verbindung überzugehen, nämlich indem das 3 werthige Kohlenstoffatom 4-werthig wird, können die Porphyrexide auf zweierlei Art in ein stabileres System übergehen, nämlich durch Uebergang des

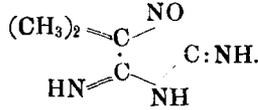
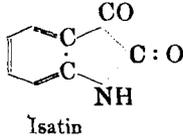
vierwerthigen Stickstoffs in die 3- oder 5-werthige Form. Eine besonders grosse Neigung hat das 4-werthige Stickstoffatom, in diesen Verbindungen in die 3-werthige Form sich zu verwandeln, nämlich durch Reduction. Der Uebergang in die 5-werthige Form durch Oxydation ist mit tiefer greifenden Veränderungen des ganzen Moleküls verbunden. Das Merkwürdige bei der Bildung der Porphyreoxide ist der Umstand, dass die 4. und 5. Valenz des Stickstoffs nicht, wie dies gewöhnlich der Fall ist, gemeinsam in Action tritt, sondern dass hier nur eine der Beiden fungirt, sodass man den Eindruck gewinnt, als ob die sogenannte 4. und 5. Valenz des Stickstoffs gar keine getrennten Energiecentren sind, sondern ein einziges Centrum darstellen, das hier wegen räumlicher Ursachen oder wegen der Natur des Sauerstoffs nur zum Theil beansprucht wird.

Der Sauerstoff, welcher in den Porphyrexiden mit dem 4-werthigen Stickstoffatom verbunden ist, scheint es in der That zu sein, welcher diesen Verbindungen einige Stabilität verleiht. Denn das Stickstoffdioxyd $O:N:O$, in welchem der 4-werthige Stickstoff vollständig mit Sauerstoff beladen ist, zeigt erhebliche Beständigkeit, während das Ammonium $\begin{matrix} H \\ | \\ H > N < H \\ | \\ H \end{matrix}$ äusserst unbeständig zu sein scheint, wenn aus den vergeblichen Versuchen, dasselbe zu gewinnen, ein Schluss auf die labile Natur dieses Körpers gezogen werden darf. Die Porphyreoxide stehen nun insofern zwischen dem Stickstoffdioxyd und dem Ammonium, als dieselben nur noch ein Sauerstoffatom am 4-werthigen Stickstoff fixirt enthalten, während das zweite Sauerstoffatom des Stickstoffdioxyds verschwunden und durch Kohlenstoffbindungen ersetzt ist, welche ja den Wasserstoffbindungen wie bei den substituirtten Ammoniaken gleich geachtet werden müssen.

Die Porphyreoxide können demnach ebenso richtig, wie sie als Derivate des Stickstoffdioxyds angesehen werden, als Abkömmlinge der bisher unbekanntten Sauerstoffwasserstoffverbindung des Stickstoffs $\begin{matrix} H \\ | \\ H > NO \end{matrix}$ betrachtet werden, eines Ammoniums, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt sind. Es gelingt vielleicht, durch passende Sauerstoffentziehung aus den Porphyrexiden wirklich zu Derivaten des Ammoniums zu gelangen, und es sind dahinzielende Versuche im Gange.

Bis diese Versuche, sowie die Oxydations- und Anlagerungs-Erscheinungen ihren experimentellen Abschluss gefunden haben, können weitere theoretische Erörterungen über diese Auffassung verschoben werden. Nur eine Function des 4-werthigen Stickstoffs, welche erhebliches theoretisches Interesse zu verdienen scheint und schon experimentell sicher gestellt ist, soll schon jetzt hervorgehoben werden.

Die Verbindungen dieser Reihe, welche noch die nicht oxydirte Gruppe :N.OH enthalten und welche der Kürze wegen Porphyrine genannt werden mögen, zeigen keine Spur einer auch nur entfernten Aehnlichkeit mit den Substanzen der Indigoreihe, dem Isatin und Indigoblau. In dem Augenblicke aber, in welchem durch Oxydation die Gruppe :N.OH in den Complex :NO verwandelt wird, tritt die Aehnlichkeit zwischen den Körpern der Indigoreihe und den Porphyrinen auf das Eclatanteste in die Erscheinung:



Wenn man einmal die Analogie in der Configuration der Atomgruppen in beiden Reihen anerkennt, so muss zweifellos das Perfectwerden der Analogie auf die Bildung der Gruppe :NO an der Stelle des Moleküls, an welcher z. B. im Isatin eine :CO Gruppe fungirt, zurückgeführt werden. Mit anderen Worten, der Complex :NO spielt dieselbe Rolle hier, wie die :CO-Gruppe dort, oder der Stickstoff, obwohl er einer ganz anderen Gruppe des natürlichen Systems der Elemente angehört, vermag die Rolle des 4-werthigen Kohlenstoffs zu spielen, wenn er als ebenfalls 4-werthiges Element fungirt. Wenn hier das Vierwerthigwerden des Stickstoffs ganz ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften hervorruft, wie sie analoge Kohlenstoffverbindungen besitzen, so ist das eine Erscheinung, welche ganz verwandt ist der Thatsache, dass z. B. im Chlorospinell ein Theil des Magnesiums durch das einer ganz anderen Gruppe der Elemente angehörige Eisen, wenn es nur ebenfalls 2-werthig ist, oder im Markasit ein Theil des Schwefels durch Arsen unter Bildung von Arsenkies vertreten werden kann. Während hier gleiche Krystallformen von ganz verschiedenen Elementen hervorgerufen werden, d. h. die Erscheinung der Isomorphie ausgelöst wird, so wird dort eine nicht minder auffallende Aehnlichkeit im chemischen Verhalten und den äusseren Eigenschaften, z. B. der Farbe, dem Kupferglanz der indigoähnlichen Verbindungen, hervorgebracht