

schmilzt dann bei 174—175°; Azophenyl-methylsulfid schmilzt bei 177—178°.

p,p'-Azophenyl-dimethylsulfonium-bromid,
 $\text{Br} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br}$.

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte in derselben Weise wie die des Jodids. Das Sulfoniumbromid ist in Wasser bedeutend leichter löslich als das Jodid. Es wurde deshalb aus wenig Wasser enthaltendem Alkohol umkrystallisiert und so in gelbbraunen Nadeln erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 34.48. Gef. Br 34.47, 34.51.

Seine Lösungen in Wasser und in Alkohol sind gelb bis orange gefärbt. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen wird es erst graugrün, dann aber bei 140° wieder gelbrot und schmilzt bei etwa 174°.

Das entsprechende Sulfoniumchlorid ist in Wasser außerordentlich leicht löslich. Es wurde deshalb nur in Lösungen erhalten. Diese sind ebenfalls gelb bis orange gefärbt.

Gießen, Physik.-chem. Laboratorium der Landesuniversität.

226. Oskar Baudisch und Erwin Mayer: Lichtchemische Vorlesungsversuche von pflanzenphysiologischem Interesse. (III. Lichtchemische Mitteilung.)¹⁾

(Eingegangen am 25. Mai 1912.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß durch lichtchemische Versuche mit Nitraten und Nitriten die Schimpersche Anschauung³⁾, daß die Nitrat-Assimilation ein lichtchemischer Prozeß ist, wieder größere Bedeutung erlangt hat. Ich habe ferner auf Grund unserer lichtchemischen Beobachtungen bezüglich der Bildung von Nitroso-methylalkohol, Formhydroxamsäure und Nitromethan aus Gemischen von Formaldehyd (bezw. Methylalkohol) und Kaliumnitrat eine neue Hypothese über die Bildung von Vorstufen der Eiweißkörper in grünen Pflanzen aufgestellt, die den Charakter einer Arbeitshypothese trägt⁴⁾. Im Verlaufe unserer Untersuchungen haben sich nun einige lichtchemische Reaktionen ergeben, die sich dadurch auszeichnen, daß sie in wenigen Sekunden und Minuten durch Farbenreaktionen deutlich sichtbar gemacht werden können und sich deshalb als Vorlesungsversuche außerordentlich gut eignen.

¹⁾ II. lichtchem. Mitteilung: Berichte der Sitzung der Schweiz. Naturforschergesellschaft in Solothurn. 1911.

²⁾ B. 44, 1009 [1911].

³⁾ Bot. Ztg. 46; Flora 73 [1890].

⁴⁾ Zentralbl. f. Bakt., Parasit. u. Infekt. 32, 511 [1912].

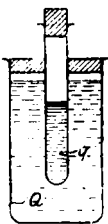
Als Lichtquelle kann man entweder eine Kohlen- bzw. Eisen-Bogenlampe oder eine Quarz-Quecksilberlampe verwenden. Wir benutzten eine Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt, 3—4 Amp.), jedoch sind die angegebenen Zeiten bei Anwendung der anderen erwähnten Lichtquellen nicht wesentlich verschieden.

1. Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten durch Lichtenergie.

Eine farblose, wäßrige Lösung von Kaliumnitrat und Jodkalium-Stärke wird, den Strahlen einer Quecksilberlampe in einer offenen Krystallisierschale ausgesetzt (Abstand 5—10 cm), in 5—10 Sekunden tief blau (Bildung von Jodstärke).

In einer mit einer durchsichtigen Quarzplatte bedeckten Krystallisierschale entsteht die Blaufärbung erst in ca. 25 Sekunden. Verwendet man an Stelle der Quarzplatte eine durchsichtige Glimmerplatte, so dauert es 1—5 Minuten (je nach der Durchsichtigkeit des Glimmers), bei Anwendung einer dünnen, durchsichtigen Glasplatte dagegen 20 Minuten bis zur Blaufärbung.

Eine verdünnte, wäßrige Lösung von Jodkaliumstärke ohne Nitrat in einem geschlossenen Quarzröhrchen dem Lichte unserer Quecksilberlampe ausgesetzt, wird erst in 5 Minuten blau. Dieselbe Lösung bleibt im Sonnenlicht in der Zeit einer halben Stunde vollkommen farblos und unverändert, während ein Zusatz von Ammoniumnitrat in derselben Zeit die gleiche Lösung am Tageslicht deutlich blau färbt. Man führt die Tageslichtversuche am besten in flachen, langen Flaschen aus und betrachtet dann die Flüssigkeit von oben. Aus letzterem Versuch ergibt sich, daß die Sauerstoff-Abspaltung aus Nitraten schon im Tageslicht sehr rasch erfolgt, wenn man für die Bindung des abgespaltenen Sauerstoffs sorgt. Ferner ersehen wir aus den Tageslichtversuchen, daß diese pflanzenphysiologisch interessante Lichtreaktion noch mit Strahlenarten erfolgt, die in dem Sonnen- bzw. zerstreuten Tageslicht reichlich vorhanden sind. Kurzwellige, Glas undurchlässige Strahlen wirken immerhin bedeutend intensiver, was aus den oben erwähnten und aus den folgenden Versuchen klar zu entnehmen ist.



Um den Einfluß des Lichtes von verschiedener Wellenlänge auf die Sauerstoffabspeilung aus Nitraten zu studieren, haben wir die Kaliumnitrat- + Kaliumjodidstärke-Lösung in ein kleines Quarzröhrchen *q* gebracht, das vermittelst eines Korkes in einem breiteren Quarzgefäß *Q* zentrisch hing. In das äußere Gefäß wurden die verschiedenen, als Lichtfilter dienenden Flüssigkeiten gegeben. Der Abstand von der Lampe betrug etwa 3 cm.

Filter	Zeit (bis zur deutl. Blaufärbung)	Filter	Zeit (bis zur deutl. Blaufärbung)
Luft	10"	2.7-Anthrachinondisulfos. Na	
Wasser	10"	noch keine Blaufärbung .	840"
Jodkaliumlösung	75"	25-proz. H ₂ O ₂ -Lösung	300"
kolloidale Stärkelösung	70"	5- » »	120"
Formaldehyd!	60"	Nitrosodimethylanilin	10"
Methylalkohol	20"	Methylenblau	80"
schw. Eosinlösung	25"	Chrysoidin	90"
Tetrabromfluorescein	15"	Chininsulfat	840"
Dichloranthracendisulfos. Na	300"		

Die Abspaltung von Sauerstoff aus Kaliumnitrat kann man auch mit Aloin deutlich nachweisen. Die gelbe Lösung von KNO₃ und Aloin färbt sich durch die Strahlen der Quecksilberlampe in 10 Minuten deutlich rot.

2. Abspaltung von Sauerstoff aus Nitriten.

Eine klare, farblose Lösung, von Kaliumnitrit und Jodkaliumstärke belichtet, wird nicht blau gefärbt, dagegen macht sich ein intensiver Jodoformgeruch bemerkbar. Die Abspaltung von Sauerstoff aus dem Kaliumnitrit-Molekül mit Hilfe von Lichtenergie läßt sich am besten mit Aloin zeigen.

Eine wäßrige, verdünnte Lösung von Kaliumnitrit und Aloin färbt sich, in einem Quarzröhrchen von der Quecksilberlampe belichtet, in 5 Minuten deutlich rot.

Eine verdünnte, wäßrige Aloinlösung bleibt im zerstreuten Tageslicht im Verlauf einer halben Stunde vollkommen unverändert, während eine verdünnte, wäßrige Kaliumnitrit-Aloin-Lösung, in einer flachen Glasflasche dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, sich deutlich rot färbt.

3. Abspaltung von Sauerstoff aus aliphatischen und aromatischen Nitroverbindungen.

Es wurden die verdünnten, wäßrigen Lösungen resp. Suspensionen der Nitroverbindungen in einem Abstände von 4 cm belichtet und die Sauerstoffabspaltung durch Aloin nachgewiesen.

	Deutliche Rotfärbung in Minuten
Nitro-methan + Aloin	2
im Glasgefäß	14
Nitro-äthan + Aloin	5
Nitro-propan + Aloin	6
Nitro-pentan + Aloin	8
Phenyl-nitro-methan + Aloin	5
Nitro-benzol + Aloin	17

4. Lichtchemische Farbenreaktionen von aliphatischen und aromatischen Nitrokörpern mit salzsaurem *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin.

Die folgenden Versuche wurden in Quarzröhrchen in einem Lampenabstande von 4 cm ausgeführt; Zeitangabe bis zur deutlichen Färbung.

Nitro-methan

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat	farblos wäßrige Lösung → grün	3'
» alkohol. »	→ blau	3'
+ <i>o</i> -Phenylendiaminchlorhydrat	farblos alkohol. Lösung → orange	3'
+ <i>p</i> -Phenylendiaminchlorhydrat	farblos alkohol. Lösung → braun	3'

Nitro-äthan

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat, wäßrig	→ gelbl.-grün	10'
» alkohol.	→ blaugrün	3'
+ <i>p</i> - »	→ braun	3'
+ <i>o</i> - »	→ orangegelb	3'

Nitro-propan

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat, alkohol.	→ grün	3'
+ <i>p</i> - »	→ braun	3'
+ <i>o</i> - »	→ gelb	3'

Nitro-pentan

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat, alkohol.	→ gelbl.-grün	3'
+ <i>p</i> - »	→ braun	3'
+ <i>o</i> - »	→ gelb	3'

Phenyl-nitro-methan

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat, alkohol.	→ grünl.	5'
+ <i>p</i> - »	→ bräunl.-gelb.	6'
+ <i>o</i> - »	→ intens. gelb	5'

Nitro-benzol

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat, alkohol.	→ grünl.-gelb	3'
+ <i>p</i> - »	→ bräunl.	4'
+ <i>o</i> - »	→ gelbl.	4'

Die aliphatischen Aldoxime geben im Licht mit salzsaurem *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin die gleichen Farbenreaktionen wie die aliphatischen Nitrokörper. Auch daraus entnehmen wir, daß die aliphatischen Nitroverbindungen im Licht Sauerstoff abspalten und intermediär teilweise in Aldoxime übergehen. Die bei den Aldoximen auftretenden Farbenreaktionen sind höchstwahrscheinlich labilen Zwischenkörpern zu verdanken, die im Licht aus den Aldoximen bei

der Umwandlung in die entsprechenden Säureamide (Beckmannsche Umlagerung durch Lichtenergie) sich bilden.

Acet-aldoxim

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat		
wäßrige Lösung	grün	} 50''—1'
alkoholische Lösung	blau	
Chloroformlösung	gelb	
+ <i>o</i> -Phenylendiaminchlorhydrat: alkoh.	gelb	} 50''
+ <i>p</i> - » »	braun	

Form-aldoxim

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat	grün	} 50''—3'
+ <i>o</i> - »	schw. orange	
+ <i>p</i> - »	braun	

[Methoxy-phenyl]-acetaldoxim

+ <i>m</i> -Phenylendiaminchlorhydrat	grün bis braun
in der Kälte	indigoblau

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

227. Oskar Baudisch und J. H. Coert: Über eine neue Beobachtung bei der Angelischen Aldehydreaktion.

(Eingegangen am 25. Mai 1912.)

Angeli¹⁾ hat bekanntlich eine neue Reaktion auf Aldehyde gefunden, die darin besteht, daß wäßrige Lösungen des Natriumsalzes der Nitro-hydroxylaminsäure mit den verschiedensten aliphatischen und aromatischen Aldehyden Hydroxamsäuren bilden, die mit der charakteristischen Eisenreaktion auch in kleinen Mengen leicht nachgewiesen werden können.

Das Natriumsalz der Nitro-hydroxylaminsäure zerfällt dabei zunächst in Nitrosylnatrium und in Natriumnitrit:



Das freigewordene Nitrosylnatrium bzw. vielleicht auch das freie Nitrosyl, NOH, bindet sich dabei momentan an den jeweilig vorhandenen Aldehyd. Die gebildete Hydroxamsäure kann zur Isolierung am besten mit dem charakteristischen, inneren, komplexen Kupfersalz abgeschieden werden. Form-hydroxamsäure entsteht auch, wie ich in einer früheren Mitteilung²⁾ nachgewiesen habe,

¹⁾ Angeli-Arndt, »Sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs«.

²⁾ B. 44, 1009 [1911].