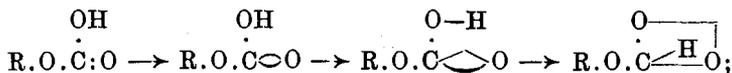
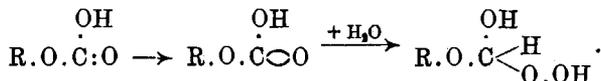


immerhin einige Hinweise auf den Mechanismus einer photochemischen Veränderung der CO-Gruppe¹⁾ liefern, die wohl auch im Chlorophyll-Kohlensäure-Komplex der Sitz des Lichtangriffes ist. Eine Bildung von Perameisensäure wäre hier kaum anzunehmen; man könnte aber formulieren:



vielleicht käme aber auch hier eine H₂O-Addition in Betracht:



Ob das System CO₂, H₂O im eigenen (ultravioletten)²⁾ Elektro-
menresonanz-Gebiet zu einer photochemischen Umwandlung in eine
peroxydartige Verbindung befähigt ist und der Chlorophyll-Komplex
nur sensibilisierend die spektrale Empfindlichkeit der Reaktion ver-
schiebt, müssen besondere Versuche entscheiden. Wahrscheinlicher
dürfte die Annahme sein, daß der Kohlensäure-Komplex durch die
Anlagerung an die Chlorophyll-Molekel eine derartige Beeinflussung
der Elektrovalenzfelder erfährt, daß er jene spezifische Lichtwirkung
erleiden kann.

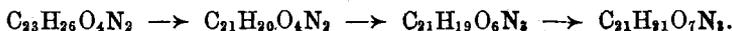
Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Mai 1918.

141. Hermann Leuchs: Über die Ursache der violetten Farbreaktion bei Kakothelin und damit verwandten Nitro- körpern der Brucin-Reihe. (Über Strychnos-Alkaloide, XXIV.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Mai 1918.)

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin tritt
zunächst die bekannte rote Brucin-Reaktion ein, die auf der Verände-
rung der beiden Methoxygruppen und ihrem Übergang in ein Chinon³⁾
beruht:



¹⁾ Vergl. die Lichtpolymerisation von Aldehyden, die Lichtempfindlich-
keit von CO-Farbstoffen u. a.

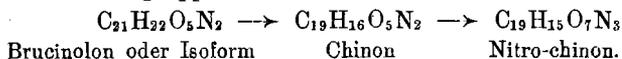
²⁾ Vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, 354.

³⁾ H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 2186 [1911].

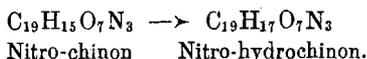
Bei stärkerer Einwirkung der Säure findet dann der Eintritt einer Nitrogruppe: $\text{:CH} \rightarrow \text{:C.NO}_2$ und in nicht bestimmbarer Weise die Anlagerung einer Molekel Wasser statt. Die sich daraus ergebenden Zwischenstufen sind alle hier oder bei den Umsetzungen verwandter Körper¹⁾ aufgefunden worden. Man kann das Endprodukt, das Kakothelin, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$, HNO_3 , demnach als Nitrat eines nitrierten und hydratisierten Chinons auffassen, falls nicht etwa das angelagerte Wasser die Chinogruppe aufgesprengt hat oder die Umsetzungen verwickelter gewesen sind, als aus den Formeln hervorzugehen scheint.

Gegen das Vorliegen eines Chinons sprach bisher das Verhalten des rotgelben Körpers gegen schweflige Säure. Denn es wurde dadurch nicht in ein farbloses oder helleres Hydrochinon verwandelt, sondern ging bei der Behandlung damit in mineralsaurer Lösung in den ursprünglichen gelben oder rotgelben Salzen offenbar isomere tiefviolette oder auch dunkelgrüne Verbindungen²⁾ mit Säure über.

Inzwischen wurden nun bei den Brucin-Abbauprodukten Brucinolon und Isobrucinolon durch Einwirkung von Salpetersäure auf dem Wege über die roten Chinone Nitrokörper³⁾ erhalten, die daraus ganz ebenso wie die Vorstufe des Kakothelins durch Eintritt einer Nitrogruppe entstanden waren:



Hier konnte nun in der Tat das Vorliegen nitrierter Chinone nachgewiesen werden; denn, mit schwefliger Säure behandelt, gingen sie unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in heller gelbe Hydrochinone über:



Man konnte deshalb wegen der Analogie trotz des abweichenden Verhaltens gegen schweflige Säure die früher Nitro-bisapomethyldehydro-brucin genannte Vorstufe $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_2$ der Kakothelinbase $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$ und diese selbst als nitrierte Chinone ansehen; und das Gleiche gilt für die als Methylnitrat der Kakothelinbase⁴⁾ bezeichnete Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$, $\text{CH}_3\text{.NO}_3$, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Methyl-brucin entsteht und sich vom Kakothelin nur durch die Anwesenheit der Gruppe $\text{:N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_3 \end{matrix}$ statt $\text{:N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{NO}_3 \end{matrix}$ unterscheidet.

¹⁾ H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 3044 [1911].

²⁾ H. Leuchs und F. Leuchs, B. 43, 1042 [1910].

³⁾ B. 42, 3709 [1909]; 43, 210 [1912]; 45, 3418 [1912].

⁴⁾ B. 44, 3049 [1911].

Auch dieser Körper zeigt die violette Farbreaktion mit schwefliger Säure; und ihre Untersuchung und die seines sonstigen Verhaltens bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

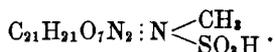
Zum Nachweis der Chinongruppe brachte man das Nitrat zunächst mit salzsaurem Hydroxylamin zur Umsetzung. In der Tat entstand damit sehr glatt ein in schönen gelben Nadeln krystallisierendes Salz. Es wurde erkannt als das Monoxim des Methylchlorids der Kakothelinbase. Da trotz eines großen Überschusses von Reagens nur ein Oximrest eintrat, kann man das Produkt vielleicht als Nitroso-phenol auffassen. Das analoge Produkt ließ sich übrigens auch aus dem Kakothelin selbst gewinnen.

Zum weiteren Nachweis der Chinongruppe wurde die Reduktion des Methylnitrats mit Zinn und Salzsäure untersucht. Es war dabei außer Hydrochinonbildung auch der Übergang der Nitro- in die Aminogruppe zu erwarten.

Die Reaktion führte unter vorübergehendem Braun- und Violettwerden schließlich zur Entfärbung der Flüssigkeit, woraus ein gut krystallisierendes Zinnchlorid-Doppelsalz der salzsauren Aminbase gewonnen wurde, das die Formel $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl, HCl, SnCl_4 + 6H_2O$ hatte. Die daraus sich ergebende Zusammensetzung desamins selbst wurde, besonders was den Wasserstoffgehalt angeht, sichergestellt durch die Isolierung seines einfachen Hydrochlorids, das aus verdünnter Salzsäure in derben Täfelchen der Formel $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl, HCl + H_2O$, aus Alkohol wasserfrei als $C_{22}H_{28}O_5N_3Cl, HCl$ in Nadeln erhalten wurde.

Es findet also bei der Reduktion Übergang von $C_{22}H_{24}O_7N_3.NO_2$ in $C_{22}H_{28}O_5N_3.Cl + HCl$ statt, und man darf annehmen, daß die aufgenommenen 4 Atome Wasserstoff außer zur Bildung der Aminogruppe für die Reduktion der Chinon- zur Hydrochinogruppe geeignet haben.

Im Gegensatz dazu läßt die Einwirkung von schwefliger Säure nicht nur die Nitrogruppe unverändert, sondern es findet auch keine Aufnahme der zwei Atome Wasserstoff statt, die die Reduktion der Chinogruppe erfordern würde. Die Reaktion mit schwefliger Säure wurde so ausgeführt, daß das Methylnitrat mit Natriumbisulfit umgesetzt wurde. In der Kälte entstand dabei zunächst ein farbloses Monomethylsulfit der Kakothelinbase von der Formel



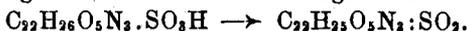
Bei längerem Stehen oder schnell beim Erwärmen färbte sich seine wäßrige Lösung violett, etwa wie Permanganat, und schied kaum lösliche, dunkelviolette, beinahe schwarze, metallisch glänzende

analytisch nicht nachweisbare Reduktion auf Spuren abgespaltener schwefliger Säure zurückführen.

Ebenso wie mit Schwefeldioxyd entsteht anscheinend auch mit Zinn und Salzsäure zunächst das violette Sulfit, allein es wird unter Reduktion der Nitrogruppe bald weiter verändert und entfärbt:



Das isolierte Produkt hatte allerdings nicht diese Formel, denn dieses Amin ist als Salz offenbar nur in starker Säure beständig und geht beim Verdünnen in ein nicht basisches Anhydrid über, sicher unter Beteiligung des Amino- und Schwefligsäure-Restes:



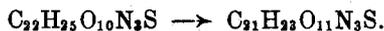
Hier und bei dem Hydrat desamins muß die schweflige Säure auch noch komplex gebunden sein. Sie wird aber beim Erwärmen mit *n*-Lauge abgespalten, und daher auch bei dem Versuch, den Stoff in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin umzusetzen. Mit dem salzsauren Salz behandelt, bleibt es unverändert.

In ähnlicher Weise gibt auch das gelbe Methylsulfit,



mit alkalischem Hydroxylamin schweflige Säure und daneben in guter Ausbeute das gleiche Monoxim, das aus dem Kakothelin-methylnitrat erhalten wird, so daß also zugleich eine Reduktion stattgefunden hat, deren Mechanismus noch aufzuklären bleibt.

Außer durch Salpetersäure kann das violette Nitro-hydrochinon-methylsulfit durch den Sauerstoff der Luft zwar nicht in saurer, aber in ammoniakalischer Lösung oxydiert werden. Bei Ausschluß von Luft ist es auch in Ammoniak ganz beständig, während bei ihrem Zutritt aus der violetten sehr bald eine rotgelbe Lösung entsteht, worin sich etwa 10 % durch Oxydation gebildetes gelbes Nitro-chinon-methylsulfit befinden. Die Hauptmenge (60 %) wird aber in folgender Weise verändert:

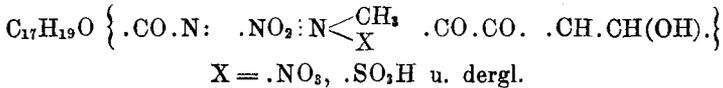


Es scheint demnach ein Austausch von CH_3 gegen OH erfolgt zu sein, und es liegt nahe, den Übergang der Gruppe $\text{:N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ in $\text{:N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ zu vermuten, wobei die schweflige Säure noch sonstwie fest gebunden bleibt. Allein dadurch wird das Verschwinden der violetten Farbe und die Unmöglichkeit, sie durch Einwirkung von schwefliger Säure wieder zu erzeugen, kaum verständlich; auch würde der Körper als ein Aminoxyd erscheinen, das durch schweflige Säure zu einem Kakothelinsalz reduziert werden und dann die violette Farb-

reaktion zeigen müßte. Deshalb ist es wahrscheinlicher, daß, falls eine solche Gruppe zunächst entsteht, sie sich in irgend einer Weise umlagert, so daß die Hydrochinongruppe verändert wird; denn nach allem ist sie für das Auftreten der violetten Farbe wesentlich.

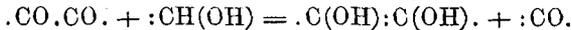
Bei den ungenügenden konstitutionellen Grundlagen läßt sich diese Frage aber einstweilen nicht entscheiden.

Die Formel des Kakothelin-methylnitrats und anderer solcher Salze läßt sich bisher auflösen zu:



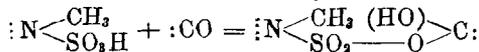
Es fragt sich nun, wie der Übergang des Methylnitrats der Kakothelinbase in die, abgesehen vom Säurerest, isomere violette Methylsulfid-Verbindung erfolgt ist. Daß dieser Stoff eine Hydrochinongruppe enthält, geht aus seiner Oxydation zum gelben Methylsulfid und noch klarer aus dessen Rückverwandlung mit schwelliger Säure hervor. Da sich im Kakothelin-methylnitrat eine Chinongruppe findet, muß also an diese eine Anlagerung von Wasserstoff stattgefunden haben. Dieser aber kann nicht von der schwelligen Säure geliefert worden sein; erstens, weil sie unverändert in das Molekül eintritt, auch wenn sie nicht im Überschuß vorhanden ist, und zweitens, weil der Wasserstoffgehalt von Ausgangsmaterial und Endprodukt sich überhaupt nicht geändert hat und beide isomer sind.

Der Wasserstoff muß also von einer anderen Stelle des Moleküls an die Chinongruppe befördert worden sein, und zwar unter der katalytischen Wirkung der schwelligen Säure oder vielleicht eher unter ihrem Bestreben, sich an eine so neu entstehende Gruppe fest zu binden. Am ersten scheint mir dafür die sekundäre Alkoholgruppe des Methylnitrats in Frage zu kommen, die sich also mit dem Chinonrest zunächst in folgender Weise umlagern soll:



Es wäre dies eine intramolekulare Oxydationswirkung des Chinons.

Die entstehende Ketogruppe könnte sich dann nach Art der Bisulfidverbindungen mit der schon am Stickstoff sitzenden schwelligen Säure zu einem komplexen Stoff vereinigen:



Auch an vierwertigen basischen Sauerstoff und salzartige Bindung des Säurerestes daran und an solche durch Nebenvalenzen mag man denken, und sie gibt vielleicht eine Erklärung für die auffallend starke Färbung:



Für das Auftreten der violetten Farbe genügt aber nicht allein die Maskierung der schwefligen Säure, sondern es muß auch die Hydrochinongruppe vorhanden sein. So ist das durch Salpetersäure aus dem violetten Sulfid erhaltliche Chinon mit noch komplex gebundener Säure nur noch rotgelb.

Andererseits scheint auch die Nitrogruppe eine wichtige Rolle zu spielen. Denn das durch Reduktion des gelben und violetten Methylsulfits gewonnene Amino-hydrochinon-methylsulfid oder sein Anhydrid ist farblos und reagiert nicht mit schwefliger Säure.

Das Gleiche gilt für das durch Reduktion des Kakothelin-methylnitrats gewonnene Methylchlorid eines Amino-hydrochinons. Es kann also sein, daß auch noch zwischen Nitro- und Hydrochinongruppe konstitutionelle Verschiebungen erfolgen, falls man ihre Wirkung nicht einfach als die farbverstärkender Gruppen ansehen will.

Methylnitrat der Kakothelinbase¹⁾.

Das Salz wurde nicht nach der alten Vorschrift²⁾ aus Methylbrucin, sondern unmittelbar aus der Dimethylsulfat-Verbindung des Brucins²⁾ dargestellt.

18 g davon wurden in 540 ccm 10-proz. Salpetersäure gelöst und 1 Stde. gekocht. Die anfangs dunkelrote Flüssigkeit wurde bald orangefarben. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die man nach längerem Stehen in Eis absaugte und mit eiskalter 10-proz. Säure und dann mit Aceton deckte. Die Ausbeute an lufttrocknem Salz, das schwefelfrei war, betrug 8 g.

Von den Eigenschaften ist noch Folgendes nachzutragen: Das Salz ist in kochendem Wasser zunächst sehr leicht löslich, etwa 1:5, bis sich schwer lösliche rote, tafelige Krystalle der wasserfreien Verbindung ausgeschieden haben.

Ihr Gewicht blieb bei 100° und 12 mm über P₂O₅ ganz unverändert, während die in der Kälte abgeschiedenen orangefarbenen Täfelchen die Formel C₂₂H₂₄O₇N₃.NO₃ + 2H₂O hatten²⁾.

Oxim des Methylchlorids der Kakothelinbase.

Die in der Hitze klare, rötliche Lösung von 0.54 g des Methylnitrats ($\frac{1}{1000}$ Mol.) in 25 ccm Wasser wurde mit 0.42 g salzsaurem Hydroxylamin (6 Äquiv) in 5 ccm Wasser versetzt. Sie wurde sofort gelb und schied gelbe Nadeln ab. Nach halbstündigem Erwärmen auf 100° versetzte man mit 3 ccm 5-n. Salzsäure, kühlte in Eis und filtrierte.

¹⁾ Von den Versuchen sind einige von Hrn. Dr. Walter Geiger ausgeführt worden.

²⁾ H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 3046, 3049 [1911].

Man erhielt 0.5 g glänzende, gelbe Nadeln. Sie lösten sich in etwa 100 Tln. Wasser von 100° und fielen nach Zugabe von 11 Tln. 5-n. Salzsäure fast völlig wieder aus. Mit Aceton und Äther trocken gewaschen, verloren sie bei 130° und 15 mm über P₂O₅ Wasser:

$C_{22}H_{25}O_7N_4Cl + 2H_2O$ (528.5). Ber. H₂O 8.4. Gef. H₂O 7.5.

$C_{22}H_{25}O_7N_4Cl$ (492.5). Ber. C 53.60, H 5.07, N 11.37.

Gef. » 53.94, » 5.08, » 11.25.

Das Oxim färbt sich mit Zinnchlorür in starker Salzsäure rot, mit Zink und Salzsäure grünlich und wird dann entfärbt. Im Capillarrohr verkohlt es allmählich, ohne zu schmelzen. In Laugen und Ammoniak löst es sich leicht mit gelber Farbe.

Reduktion des Methylnitrats.

3 g des wasserhaltigen Salzes wurden in 21 ccm 12-n. Salzsäure gelöst und 2 g Zinnpulver zugefügt. Die Lösung wurde zuerst braun, dann violett, schließlich farblos. Nach 1—2 Stdn. verdünnte man auf 80 ccm, wobei man einen schwach grünlichen, krystallinischen Niederschlag (2.4 g) erhielt. Beim Einengen des Filtrats im Vakuum auf 30 und 10 ccm wurden noch 1.3 g und 1 g des gleichen Zinndoppelsalzes in breiten, rechtwinkligen Prismen erhalten, im ganzen also 4.4 g, während 4.75 g berechnet sind.

Zur Analyse löste man das Salz in 10 Tln. warmem Wasser, filtrierte und versetzte mit 10 Tln. konzentrierter Salzsäure. Etwas mehr als die Hälfte schied sich in Form rechtwinkliger, breiter oder dünner Prismen oder auch in feinen Nadeln wieder aus. Man saugte sie ab, ohne zu waschen, und trocknete sie auf Ton an der Luft. Das Krystallwasser wurde im Vakuum über Schwefelsäure nicht abgegeben. Unter 15 mm bei 78° über Phosphor-pentoxyd war der Gewichtsverlust 13.54 %; bei 100° trat aber eine weitere beständige Abnahme ein, so daß auch bei 78° eine teilweise Zersetzung vorzuliegen scheint.

$C_{22}H_{25}O_5N_3Cl, HCl, SnCl_4 + 6H_2O$ (854.7).

Ber. C 30.88, H 4.80, Cl 24.92, N 4.91, H₂O 12.64.

Gef. » 31.46, » 4.53, » 24.74, » 5.21, » 13.54 (bei 78°).

Das Chlorsilber mußte durch Ammoniak von der Zinnsäure getrennt werden.

Das Doppelsalz löst sich leicht in Wasser mit einer Spur Trübung, ganz klar in verdünnter Salzsäure; in absolutem Alkohol in der Hitze sehr schwer, in Methylalkohol leichter, aber unter Zersetzung. An der Luft wird es schwach grünlich.

Zur Zerlegung des Doppelsalzes wurden 2 g davon in 100 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff entzint. Das Filtrat vom Zinndisulfid dampft man im Vakuum, schließlich im Exsiccator über Kali ein. Beim Anreiben des amorphen,

grünlichen Rückstandes mit 2 ccm 5-n. Salzsäure blieb ein schweres, farbloses Krystallpulver, das abgesaugt und mit 0.5 ccm Säure nachgewaschen wurde. Die Menge war 0.7 g, und aus der Mutterlauge wurden noch 0.2 g gewonnen.

Zur Analyse wurde das Salz in Wasser gelöst, filtriert, mit Salzsäure versetzt und nach dem Eindunsten im Exsiccator wieder mit wenig 5-n. Säure angerieben. Die Krystallkörner, vier- oder sechseckige Tafeln, wurden auf Ton und an der Luft getrocknet. Ihr Gewicht änderte sich im Vakuum über Schwefelsäure nicht.



Ber. C 52.38, H 6.15, Cl 14.09, H₂O 3.57.

Gef. > 52.50, 52.38, > 6.19, 5.96, > 14.16.

Bei 100° im Vakuum verlor das Salz 7.17 und 7.25 % und dann immer wieder 0.1—0.2 mg; der Verlust würde 2 Mol. Wasser entsprechen. Salzsäure wird offenbar nicht abgespalten.

Das Salz ist in Wasser, konzentrierter Salzsäure und Methylalkohol sehr leicht löslich, in Aceton kaum; in absolutem Alkohol in der Kälte zuerst löslich, gibt es beim Einengen schwerer lösliche Nadeln, die in der Hitze gleich entstehen.

In Kalilauge löst es sich rosa auf, wird rasch blau, besonders beim Erwärmen und unter Entwicklung von Ammoniak wieder gelb; mit Ammoniak gibt es eine gelbe, dann braune und wieder gelbe Lösung. Mit Natriumsulfit oder Schwefeldioxyd färbt es sich nicht. Beim Erhitzen wird es braun und verkohlt von 260° an.

Eine Probe des Salzes wurde aus heißem, absolutem Alkohol umkristallisiert und die erhaltenen Nadeln lufttrocken verbrannt.

$C_{22}H_{28}O_5N_2Cl, HCl$ (486). Ber. C 54.32, H 5.97, Cl 14.62.

Gef. > 54.61, > 6.01, > 14.30.

Auch hier fand bei 100° im Vakuum eine dauernde geringe Gewichtsabnahme statt, obgleich das Salz nach der Analyse krystallwasserfrei ist.

Violette Monomethylsulfit-Verbindung der Kakothelinbase. (Geiger.)

3 g Methylnitrat wurden mit 1 Mol. Natriumsulfit + 7H₂O = 1.4 g, die in 45 ccm Wasser gelöst waren, zusammengebracht und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat Violett-färbung und bald darauf Abscheidung von Krystallen ein. Nach 1-stündigem Aufbewahren in Eis saugte man ab und deckte einige Male mit Eiswasser, dann mit Aceton. Man gewann 1.3 g dunkelviolette, fast schwarze, metallisch glänzende, mit schiefen Endflächen versehene Prismen. Sie gaben, im Porzellantiegel verbrannt, keine Asche. Bei 105° und 12 mm über P₂O₅ verloren sie 5.36 und 5.37 % oder mehr als 2 Mol.

$C_{21}H_{21}O_7N_3, CH_3 \cdot SO_3H$ (523).

Ber. C 50.48, H 4.78, N 8.03, S 6.12.

Gef. » 50.60, » 4.76, » 8.30, » 5.99, 6.00.

Die Substanz ist in Wasser so gut wie unlöslich. Ihr Pulver ist blauviolett, etwa wie Indigo.

Die Analyse zeigt, daß sich gleiche Moleküle des Sulfit und des Nitrats mit einander umgesetzt haben. Es muß also die Hälfte des Alkalis in Freiheit gesetzt worden sein. In der Tat entzieht dieses die Hälfte des Methylnitrats der Abscheidung als violettes Sulfit. Zu einer besseren Ausbeute gelangt man deshalb nach folgender Vorschrift: 3 g Nitrat wurden mit einer Lösung von 1.4 g krystallisiertem Natriumsulfit und 0.35 g Schwefeldioxyd (das sind 2 Mol. $NaHSO_3$) in 45 ccm Wasser übergossen. Das Nitrat löste sich sofort mit gelber Farbe auf. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad färbte sich die Mischung alsbald violett, und nach 5 Minuten begann die Ausscheidung langer Prismen. Nach halbstündigem Erwärmen kühlte man auf 0° und saugte ab. Die Ausbeute war 2.9 g (ber. 3.06 g).

Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Umwandlung viel langsamer. Die Menge der Krystalle war nach einem Tag 1.9 g, nach 2 Tagen 2.5 g, nach 4 Tagen 2.7 g, und 0.2 g schieden sich noch beim Erhitzen auf 100° ab.

Farblose Monomethylsulfit-Verbindung der Kakothelinbase.

Der zuletzt erwähnte Versuch der Umsetzung des Methylnitrats mit Natriumbisulfit in der Kälte verlief bisweilen anders. Es erfolgte dann sehr bald die Abscheidung seideglänzender, farbloser, kleiner Blättchen. Auch diese verwandelten sich in den violetten Körper, doch erforderte die völlige Umwandlung bei häufigem Umschütteln etwa 1 Woche.

Zur Untersuchung wurden die farblosen Krystalle bei 0° dargestellt, sofort abgesaugt, mit Eiswasser und mit Aceton ausgewaschen und dann 12 Stdn. an der Luft getrocknet, wobei sie schwach-bräunlich wurden. Das Salz enthielt keine Asche.

0.1952 g Sbst.: 0.0735 g $BaSO_4$.

0.1147 g Sbst. verloren im Vakuum über Schwefelsäure in 7 Tagen 0.0194 g.

$C_{21}H_{21}O_7N_3, CH_3 \cdot SO_3H + 6H_2O$ (631). Ber. S 5.07, H_2O 17.11.

Gef. » 5.17, » 16.92.

Das Salz entwickelt mit starken Säuren Schwefeldioxyd; bei längerem Stehen in trockenem Zustand färbt es sich stark violett. Beim Erwärmen mit Wasser geht es ebenfalls in die violetten Krystalle über.

Verhalten des violetten Methylsulfits.

In der violetten Verbindung der Kakothelinbase mit CH_3 und SO_2H ist die schweflige Säure äußerst fest gebunden. Dies zeigt folgender Versuch, das Sulfit in das Sulfat überzuführen.

4 g Substanz wurden mit 80 ccm eiskalter konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung geschüttelt. Ohne daß sich Schwefeldioxyd entwickelte, entstand eine rotbraune Flüssigkeit. Beim Eingießen in 500 ccm Eiswasser trat Violettfärbung und Abscheidung von Krystallen ein. Man ließ 1 Stde. bei 0° stehen, filtrierte ab und deckte mit Wasser und mit Aceton. Man erhielt 3.6 g kleine, blauviolette Prismen.

Ihr Gewichtsverlust bei 105° im Vakuum war 5.66 %.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7, \text{CH}_3.\text{SO}_3\text{H}$ (523). Ber. C 50.48, H 4.78, S 6.12.

Gef. > 50.48, > 5.13, > 6.13.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7, \text{CH}_3.\text{SO}_4\text{H}$ (539). Ber. > 48.98, > 4.64, > 5.94.

Die Analyse bestätigt, daß der Stoff unverändert geblieben ist. Auch zeigte ein wäßriger Auszug davon keine Reaktion auf Schwefelsäure.

Verhalten des violetten Methylsulfits gegen Salpetersäure.

Salpetersäure entfärbt die Verbindung. Bei dem ersten Versuch wurde 1 g mit 20 ccm 2.5-n. Säure 2 Minuten gekocht. Es entstand unter Entwicklung von wenig nitrosen Gasen eine gelbe Lösung, die sich bald mit orangegelben Krystallen durchsetzte. Ihre Menge war nach dem Stehen in Eis 0.7 g oder 70 %.

Bei dem zweiten Versuch wurden 3 g bei 20° mit 30 ccm 5-n. Säure übergossen. Nach 10 Minuten wurde ebenso eine rotgelbe Lösung erhalten, woraus aber erst nach dem Verdünnen mit 90 ccm Wasser bei 0° 2.1 g massive, zweifach domatische Prismen oder auch dreiseitige und trapezoide Blättchen gewonnen wurden. Ihre Farbe war rotgelb, ihr Pulver hell rotgelb. Aus dem Filtrat erhielt man durch Abstumpfen der Säure und Einengen nichts Krystallisierbares mehr.

Die lufttrocknen Prismen und Blättchen verloren bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd Wasser, wobei das Pulver ziegelrot wurde. Es war dann sehr hygroskopisch.

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_3.\text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ (557). Ber. H_2O 6.47. Gef. H_2O 7.32, 7.45.

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_3.\text{SO}_3\text{H}$ (521). Ber. C 50.67, H 4.42, N 8.06.

Gef. > 50.47, > 4.86, > 8.24.

Das Rohprodukt, dessen Berührung mit Spateln aus Nickel u. dergl. sorgfältig vermieden wurde, wurde in etwa 220 Tln. kochendem Wasser gelöst. Die anfangs rotgelbe Flüssigkeit war schließlich

fast braun, und beim Abkühlen schieden sich zu $\frac{4}{5}$ glänzende, derbe, prismatische Nadeln von braungelber bis brauner Farbe ab. Ihr Pulver war gleichmäßig hell grüngelb. Lufttrocken verloren sie bei 15 mm und 20° oder über Phosphorpentoxyd bei 100° Wasser.

$C_{22}H_{22}O_7N_3 \cdot SO_3H + 2H_2O$. Ber. H_2O 6.47. Gef. H_2O 6.8, 7.0.

$C_{22}H_{22}O_7N_3 \cdot SO_3H$ (521). Ber. C 50.67, H 4.42, S 6.15.

Gef. • 50.85, » 4.60, • 6.03.

Bei einer anderen Umkrystallisation wurde der Körper in dunkel grünbraunen, prismatischen Nadeln erhalten, deren Pulver grün war. Lufttrocken verloren sie wieder 7.4% Wasser und getrocknet gaben sie:

C 50.45, H 4.35.

Später wurde festgestellt, daß der grüne Farbton auf die Behandlung der Substanz mit dem Nickelspatel zurückzuführen ist. Auch die braune Farbe, die ja dem Rohprodukt fehlt, scheint der Substanz nicht zuzukommen. Denn als die braunen Nadeln in 220 Tln. Wasser von 100° mit Tierkohle behandelt wurden, erhielt man ein rotgelbes Filtrat und daraus 70% dunkelrote, vier- und sechsseitige, häufig zu Zwillingen verwachsene Tafeln und daneben (bei 0°) 5% sehr feine, rotgelbe Nadeln, die aber, mit Wasser gekocht, auch in die Tafeln übergingen.

Sie verloren lufttrocken bei 130° und 15 mm über Phosphor-pentoxyd 7% Wasser.

$C_{22}H_{22}O_7N_3 \cdot SO_3H$. Ber. C 50.67, H 4.42.

Gef. • 51.02, 50.36, » 4.37, 4.37.

Verhalten des rotgelben Methylsulfits gegen reduzierende Mittel.

Da der Körper nach der Analyse durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure entsteht, so mußte er durch Reduktion wieder in das violette Sulfid übergehen.

Mit Nickel und Wasser gekocht, gibt er eine braune Lösung und daraus grünbraune Krystalle, vielleicht eines chinhydrontartigen Körpers. Mit Nickel und Salzsäure entsteht ein blauvioletter Niederschlag, wohl des Ausgangsmaterials, das auch mit schwefliger Säure erhalten wurde.

3 g des feingepulverten rotgelben Körpers wurden mit 50 ccm Wasser und 10 ccm bei 20° gesättigter schwefliger Säure 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Man erhielt 2.9 g schwarzviolette Prismen. Sie enthielten 6.6 und 6.5% Krystallwasser und gaben die Zahlen für das violette Methylsulfid:

Gef. C 50.43, H 4.84.

Durch diese Überführung konnten auch in der salpetersauren Mutterlauge von der Darstellung des rotgelben Methylsulfits noch 10 % davon nachgewiesen werden. Ähnlich wirkt Hydroxylamin in saurer Lösung: 0.56 g Sulfit wurden in 20 ccm Wasser mit 2 ccm *n*-Lauge und 0.14 g salzsaurem Hydroxylamin in 3 g Wasser versetzt. Die in der Kälte braune Lösung wurde auf dem Wasserbad bald violett unter Abscheidung blauvioletter Prismen. Ihre Menge war nach $\frac{1}{2}$ Stunde und dem Ansäuern 0.2—0.25 g, und sie stellten nach allen Eigenschaften das violette Methylsulfit dar.

Anders verlief die Umsetzung in alkalischer Lösung:

0.56 g ($\frac{1}{1000}$ Mol.) wurden in 5 g Wasser und 4 ccm *n*. Lauge gelöst und mit $\frac{2}{1000}$ salzsaurem Hydroxylamin (0.22 g) und 3 ccm *n*. Lauge versetzt. Die braungelbe alkalische Lösung wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Auf Zusatz von 5 ccm 5-*n*. Salzsäure gab sie Schwefeldioxyd und einen Niederschlag von 0.35 g gelben Nadeln, Diese lösten sich in 100 Tln. Wasser von 100° und fielen auf Zusatz von Salzsäure bis zur halben Normalität fast völlig wieder aus.

Auch die Analyse bestätigte das Vorliegen des Oxims vom Methylchlorid der Kakothelinbase:

Gewichtsverlust bei 130°: 8.37 %.

Die trockene Substanz enthielt 53.69 % C, 5.05 % H.

Völlige Reduktion des gelben Methylsulfits.

3 g Sulfit wurden in 45 ccm konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinnpulver behandelt. Es entstand zuerst ein violetter, dann ein weißer Niederschlag, der sich beim Verdünnen wieder löste, worauf sich die noch gelbe Flüssigkeit völlig entfärbte. Dabei fielen bisweilen farblose Nadeln aus.

Die verdünnte Lösung entzinnte man mit Schwefelwasserstoff und dampfte das Filtrat zuerst im Vakuum, dann im Exsiccator über Kali ein. Beim Anreiben des amorphen Rückstandes mit wenig Wasser krystallisierten zuerst kleine Tafeln vermutlich des salzsauren Salzes, die sich bei weiterem Verdünnen wieder lösten und einem pulverigen Niederschlag Platz machten, der durch Zufügen von Natriumacetat fast völlig gefällt wurde. Man erhielt davon 1.3 g in sehr kleinen Nadeln, die chlorfrei waren. Sie lösten sich in rund 4000 Tln. Wasser von 100° und krystallisierten in der Kälte zu $\frac{9}{10}$ in farblosen Nadeln.

Zur Analyse löste man 1.1 g in 15 ccm 2-*n*. Salzsäure und 110 ccm warmem Wasser und fügte in der Hitze 30 ccm *n*. Acetatlösung zu. Man erhielt bei 20° 1.02 g glänzende Nadeln, die mit Wasser chlorfrei, dann mit

Aceton und Äther gewaschen wurden. Bei 130° verloren sie nur einige Zehntel Prozent.

$C_{22}H_{25}O_7N_2S$ (475). Ber. C 55.58, H 5.26.
Gef. » 55.53, » 5.26.

Der Körper bleibt bis 290° unverändert. Er ist in Ammoniak zuerst rosa, dann gelb löslich, auch beim Kochen; in Natronlauge erst rosa, während dann Umschlag zu blau erfolgt, besonders beim Erhitzen. Silbernitratlösung wird sofort reduziert. In verdünnter Salzsäure ist er leicht löslich; bei einer bestimmten Konzentration fällt das salzsaure Salz in domatischen Prismen aus. Mit schwefliger Säure tritt keine Färbung auf. In derselben Weise kann man auch das grünbraune und das violette Methylsulfid reduzieren, da sie offenbar als Zwischenstufe entstehen. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser blieb der Körper unverändert; beim Erhitzen damit in alkalischer Lösung wurde Schwefeldioxyd abgespalten, ohne daß faßbare Stoffe entstanden.

Oxydation des violetten Methylsulfids durch Luft.

Während das Sulfid aus einer rotbraunen Lösung in Vitriolöl, die über Nacht in dünner Schicht an der Luft gestanden hatte, durch Verwässern fast völlig wieder in den violetten Krystallen zurückgewonnen wurde, wurde es in ammoniakalischer Lösung durch Sauerstoff verändert. Ammoniak allein wirkte hingegen nicht ein. 1 g wurde mit 50 ccm ausgekochtem Wasser in einem Kolben von etwa 50 ccm übergossen und 1.5 ccm 13.3-n. Ammoniak zugefügt, worauf man luftdicht verschloß. Es entstand eine violette Lösung, die so 20 Stunden blieb. Durch Versetzen mit 1.8 ccm 12-n. Salzsäure wurden 0.9 g violette, chlorfreie Prismen des Ausgangsstoffes gefällt. Anders verlief der folgende Versuch:

1 g blieb in 60 ccm Wasser und 3 ccm 13.3-n. Ammoniak in einer Porzellanschale 20 Stunden an der Luft stehen. Die violette Lösung wurde dabei vom Rande und von oben her rotgelb. In 1—2 Stunden war die Verfärbung zu Ende, wenn man Luft durchsaugte.

Auf Zusatz von 3 ccm 12-n. Salzsäure fielen träge 0.55—0.66 g strohgelbe feine Nadeln; durch Einengen des Filtrats wurde eine zweite mißfarbene Krystallisation von 0.05—0.15 g erhalten, die ein Gemisch der Nadeln mit dem gelben Methylsulfid waren. Da die Trennung schwierig war, wurde das Ganze mit schwefliger Säure in das violette Methylsulfid übergeführt und so $\frac{2}{3}$ davon erhalten, dessen Analyse die erwarteten Zahlen gab:

Gef. H_2O 8.14, C 50.24, H 4.90 (tr. Sbst.).

Die erste Krystallisation von 0.6 g löste man in 120 Tln. Wasser von 100°. Ohne Behandlung mit Tierkohle schieden sich zu $\frac{4}{5}$ schmutzige Polyeder ab, deren Pulver rötlich war; mit Tierkohle meist rotgelbe, domatische Prismen und Polyeder, wohl Doppelpyramiden, deren Pulver strohgelb war; auch breite, zerbrechliche, anscheinend nur in der Kälte beständige Nadeln wurden beobachtet. Die Polyeder wurden mit Aceton gewaschen und trocken gesaugt.

Sie verloren dann bei 130° und 15 mm über Phosphorpentoxyd schnell ihr Wasser, bei 100° langsam und nur bis auf 1 %.

$C_{21}H_{21}O_8N_3 \cdot SO_3H_2 + 2H_2O$ (561). Ber. H_2O 6.42. Gef. H_2O 6.7, 6.6.
 $C_{21}H_{23}O_{11}N_3S$ (525). Ber. C 48.00, H 4.38, N 8.00.
 Gef. » 48.27, 48.00, 48.34, » 4.54, 4.32, 4.46, » 7.94.

Der Körper wird braun von 230° an und verkohlt gegen 280—290°. Er löst sich leicht im Ammoniak oder Lauge mit rein gelber Farbe, auch die nur schwach gelblichen, fast farblosen Krystalle, die bisweilen aus im Vakuum eingeengten Mutterlaugen erhalten wurden. Er verlangt zur Neutralisation gegen 2 Moleküle. Mit *n*-Lauge erwärmt, spaltet er schweflige Säure ab. Mit schwefliger Säure entsteht nach längerer Zeit oder beim Erwärmen eine äußerst schwache Violettfärbung, wohl nur durch Verunreinigung veranlaßt, ebenso mit Zinnchlorür. Mit Zink und Salzsäure wird die Lösung zuerst braun, dann schwach violett, endlich entwickelt sich unter Entfärbung Schwefelwasserstoff.

142. K. A. Hofmann und Helge Schibsted: Über die Reduzierbarkeit der Ameisensäure.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.]
 (Eingegangen am 15. April 1918.)

Bekanntlich ¹⁾ zerfällt die Ameisensäure oberhalb 160° in Kohlendioxyd und Wasserstoff, und der gleiche Vorgang geht unter dem katalysierenden Einfluß von pulverförmigem Rhodium, Iridium, Ruthenium, sowie weniger leicht auch durch Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, woraus zu schließen ist, daß ihrem Molekül ein Bestreben innewohnt, molekularen Wasserstoff abzuspalten nach dem Schema: $CO_2H_2 = CO_2 + H_2$.

Der entgegengesetzte Vorgang, nämlich die Reduktion der Ameisensäure durch Wasserstoffzufuhr, muß dementsprechend be-

¹⁾ cf. Richter, Organische Chemie, 11. Aufl., I 266 [1909].