

mit ihren Nebenvalenzen am Sauerstoffatom nicht genügend Affinität zum Eisenatom besitzen. Die Nitratgruppe wird auch, wie K. A. Hofmann fand, genau wie die Sulfatgruppe im Gegensatz zur Stickoxyd- und Schwefligsäuregruppe nicht in innerer Sphäre an das Eisen koordinativ gebunden.

Es wird z. B. im Prussinitronatrium die Stickoxydgruppe durch starke Oxydationsmittel in die Nitratgruppe verwandelt und diese gleichzeitig aus der inneren Sphäre eliminiert.

Da von Eisen nicht nur Stickoxyd, sondern auch Kohlenoxyd, Sauerstoff, Wasser, Ammoniak, schwellige Säure, arsenige Säure, Pyridin, Piperidin und mannigfaltige andere Moleküle und Molekülreste koordinativ gebunden werden können, so ersieht man, daß komplexe Eisensalze auch durch ihr Gruppen-Austauschreaktionsvermögen biochemisch von größter Wichtigkeit sein müssen. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß es kein Zufall sein könne, daß so viele im Pflanzen- und Tierreich vorkommenden wichtige Verbindungen — dazu gehören auch Hämatin und Hämmin — mit Eisen komplexe oder innerkomplexe Salze bilden.

Strahlen-Forschungsinstitut am Eppendorfer Krankenhaus, Hamburg.

## 6. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation.

### XV.: Eisen und Sauerstoff als notwendige Agenzien für die Reduktion von Alkalinitraten.

(Eingegangen am 30. August 1918.)

Aus den vorhergehenden Mitteilungen hat sich ergeben, daß komplexen Eisensalzen die Fähigkeit zukommt, Alkalinitrite unter bestimmten Bedingungen bis zu Stickoxyd oder Ammoniak zu reduzieren, während Alkalinitrate unverändert bleiben.

Ferro-Ionen dagegen reduzieren bekanntlich sowohl Alkalinitrite als auch Alkalinitrate bis zu Ammoniak, während Ferri-Ionen unwirksam sind.

Es hat sich nun gezeigt, daß diese bisher feststehende Tatsache nur bedingt richtig ist, da Alkalinitrat von Ferrohydroxyd in alkalischer Lösung in Abwesenheit von Sauerstoff nicht im geringsten angegriffen wird, während Alkalinitrite momentan bis zu Ammoniak reduziert werden.

1. Beispiel: Man kocht in einem Kolben mit angeschlossenem Kühler 250 ccm destilliertes Wasser aus und trägt in die Sauerstoff-freie heiße Lösung hintereinander in festem Zustand 5 g Soda + 1 g Kaliumnitrat + 1 g

Eisensulfat ein. Das ausfallende, fast weiße Ferrocarbonat verändert sich äußerlich auch beim Kochen nicht. Mit dem Destillationswasser geht keine Spur Ammoniak über, denn rotes Lackmuspapier bleibt vollkommen unverändert. Leitet man einen konstanten, vollkommen Sauerstoff-freien Stickstoffstrom durch das kochende Reaktionsgemisch, so tritt ebenfalls keine Ammoniakbildung ein. Nach und nach wird durch das anhaltende Kochen (1½ Stdn.) das weiße Ferrohydroxyd grau gefärbt. Trägt man hingegen in das erwähnte Gemisch eine geringe Menge Kaliumnitrit ein und erhitzt weiter im Stickstoffstrom, so verfärbt sich das grauweiße Ferrocarbonat bzw. -hydroxyd rasch über dunkelgrau zu schwarz, und im Destillat ist Ammoniak nachweisbar.

2. Beispiel: 5 g Soda + 1 g Kaliumnitrat + 1 g Eisensulfat werden in einem offenen Kolben in 250 ccm destilliertem Wasser gelöst und die Lösung unter Erwärmung hin und wieder mit der Hand geschüttelt. Das anfangs hellgrün ausfallende Ferrocarbonat wird rasch dunkelgrün und schließlich schwarz. Man verbindet nun den Kolben mit dem Kühler und erwärmt bis zum Kochen. Hierauf leitet man in langsamem Strom Sauerstoff durch die heiße Lösung. Mit dem Destillationswasser geht fast momentan etwas Ammoniak über, denn rotes Lackmuspapier wird deutlich blau gefärbt. Die Ammoniak-Entwicklung steigert sich beim weiteren Kochen, und so kann man es schließlich auf Zugabe von heißer Lauge zum Destillat auch durch den Geruch nachweisen.

3. Beispiel: Trägt man Soda + Kaliumnitrat + Eisensulfat in den oben angegebenen Mengen in 250 ccm nicht ausgekochtes destilliertes Wasser ein und erhitzt bis zum Kochen in dem mit dem Kühler vom Anfang an verbundenen Kolben, so gehen höchstens Spuren Ammoniak mit dem Destillat über; daß aber auch in Gegenwart von so geringen Mengen Sauerstoff-Reduktion des Alkalinitrates eintritt, läßt sich durch die Bildung von Alkalinitrit im Reaktionskolben nachweisen. Filtriert man daraus ein paar Kubikzentimeter ab und versetzt unter Ansäuern mit Indol oder mit Jodkaliumstärke, so treten die bekannten Färbungen deutlich auf. Hingegen gab das Filtrat eines 1½ Stunden im Stickstoffstrom gekochten Gemisches von Soda, Kaliumnitrat und Eisensulfat keine Reaktionen auf salpetrige Säure. Die Versuche wurden sehr oft mit dem gleichen Erfolg wiederholt.

Aus den angeführten Beispielen ist zu ersehen, daß Alkalinitrate von frisch gefälltem Ferrocarbonat oder Ferrohydroxyd nur in Gegenwart von Sauerstoff über Nitrit zu Ammoniak reduziert werden. Alkalinitrit wird hingegen auch in Abwesenheit von Sauerstoff von Ferrohydroxyd oder -carbonat glatt bis zu Ammoniak reduziert.

Diesem eigentümlichen Verhalten dürfte vielleicht folgende Ursache zugrunde liegen: Aus meinen früheren Arbeiten »Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation« geht hervor, daß das Nitrat-Sauerstoffatom (damit bezeichne ich jenes aktive Sauerstoffatom, welches durch Lichtenergie aus Salzen der Salpetersäure abgespalten wird) eine prinzi-

piell andere Bindung am Stickstoff als das Nitrit-Sauerstoffatom besitzen muß<sup>1)</sup>. Nach der von mir vorgeschlagenen neuen Formel der

Alkalinitrate  $\left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{O} \dots \\ \vdots \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{K}^2)$  besitzt das Nitrat-Sauerstoffatom Peroxyd-Charakter.

Da sich bekanntlich zwei Peroxyde leicht unter Entwicklung von Sauerstoffgas entladen können, so darf man annehmen, daß das Nitrat-Sauerstoffatom durch Peroxyd zur Abspaltung gebracht und Alkalinitrit gebildet werden könnte. Leitet man Sauerstoff oder Luft durch eine alkalische Eisenhydroxydullösung, so entsteht wahrscheinlich zuerst ein Moloxyd  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array} \text{Fe}(\text{OH})_2^3)$ , welches nun

als Peroxyd auf Nitrat-Sauerstoff unter Reduktion einwirkt. Über den genauen Verlauf dieses chemischen Prozesses läßt sich vor der Hand jedoch noch nichts Genaues sagen, weshalb auch auf die Aufstellung einer Gleichung verzichtet werden muß. Das zuerst gebildete Alkalinitrit wird von dem noch vorhandenen Ferrohydroxyd momentan zu Ammoniak reduziert.

Daß Alkalinitrite auch in Abwesenheit von Sauerstoff glatt zu Ammoniak reduziert werden, ist wohl darauf zurückzuführen, daß das ungesättigte Stickstoffatom des Nitrits mit dem Eisenatom unter koordinativer Bindung reagiert, wodurch das Ferrohydroxyd auf Kosten des gelockerten Nitrit-Sauerstoffs zur Ferriverbindung oxydiert, das Nitrit zu Ammoniak reduziert wird.

Die Reduktion der Alkalinitrite durch Eisen und Sauerstoff ist auch von physiologischem Interesse, da bisher die Reduktion dieser Verbindungsklasse bei Ausschluß von Lichtenergie, wie z. B. durch Bakterienarten, keine Erklärung gefunden hat. Viele Bakterien, so z. B. Cholera oder Coli u. a. m., reduzieren Alkalinitrate leicht bis zu Ammoniak. In den erwähnten Bakterienkulturen läßt sich Eisen, Peroxyd-Sauerstoff und Alkalinitrat-Reduktion jederzeit nachweisen. Nach Abschluß dieser Arbeit las ich die interessante Mitteilung von Hans Wislicenus<sup>4)</sup>, daß Kohlensäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu Ameisensäure reduziert werden kann. Es ist ein eigentümliches

<sup>1)</sup> K. Schäfer (Z. a. Ch. 97, 285 [1916]) ist auf Grund rein optischer Untersuchungen ebenfalls zu der Anschauung gelangt, daß die alten Strukturformeln der Salpetersäure bzw. Alkalinitrate nicht mehr aufrecht zu erhalten sind.

<sup>2)</sup> B. 49, 1176 [1916].

<sup>3)</sup> Erich Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, S. 146. Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1917.

<sup>4)</sup> B. 51, 942 [1918].

Zusammentreffen, daß fast zu gleicher Zeit die Entdeckung gemacht wurde, daß die beiden wichtigsten Nährstoffe der Pflanzen, die Kohlensäure bzw. ihre Salze und die Alkalinitrate, durch Peroxyd-Sauerstoff reduziert werden können.

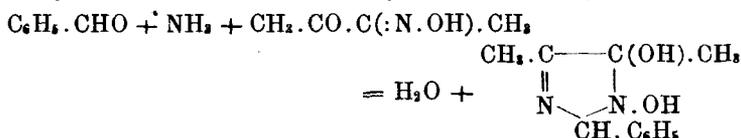
Strahlen-Forschungsinstitut am Eppendorfer Krankenhaus, Hamburg.

## 7. Otto Diels und Carry Salomon: Über Dioxy-dihydroglyoxaline und ihre Verwandlung in Glyoxaline. (II. Mitteilung.)

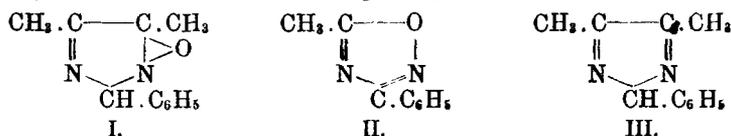
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. September 1918.)

Unter den Glyoxalin-Synthesen nimmt wohl diejenige aus 1.2-Diketonen, Aldehyden und Ammoniak wegen ihrer Einfachheit die wichtigste Stelle ein. Werden hierbei die 1.2-Diketone durch ihre Monoxime ersetzt, so verläuft, wie kürzlich gezeigt werden konnte<sup>1)</sup>, die Reaktion anders und führt glatt zu dem neuen Typus der Dioxy-dihydroglyoxaline. Dieser Vorgang spielt sich z. B. zwischen Benzaldehyd, Ammoniak und Diacetyl-monoxim folgendermaßen ab:



Für die hierbei entstehende Verbindung und ihre Analogen ist nun sehr charakteristisch ihr Verhalten beim Erhitzen. Sie verlieren dabei sämtlich 1 Molekül Wasser und gehen in Substanzen über, die, wie man annehmen muß, ein extranuclear brückenartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten. Dem eben erwähnten Produkt aus Benzaldehyd ist nach der Wasserabspaltung die Struktur I beizulegen.



Entspricht das ganze Verhalten der fraglichen Substanz diesem Typus, so konnte bereits in der vorhergehenden Mitteilung<sup>2)</sup> noch ein weiteres gewichtiges Argument für seine Richtigkeit in der oxydativen Spaltung beigebracht werden. Dabei wird nämlich in guter

<sup>1)</sup> B. 51, 965 [1918].

<sup>2)</sup> loc. cit.