

Das isomere Tribrom-dimethyl-chromon vom Schmp. 185° bildet sternförmig gruppierte farblose Nadeln. Es ist in Aceton schwer löslich.

0.1366 g Sbst.: 0.1588 g CO<sub>2</sub>, 0.0244 g H<sub>2</sub>O.—0.1947 g Sbst.: 0.2673 g Ag Br.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 32.12, H 1.70, Br 58.36.  
Gef. » 31.71, » 1.99, » 58.43.

Heiße alkoholische Lösungen beider Tribromide geben mit Kalilauge orange Färbungen. Hierbei spaltet sich Bromkalium ab; also steht das Brom — wenigstens zum Teil — in der Seitenkette. Untrennte Substanzgemische ergeben bei der völligen Hydrolyse durch siedendes 4-prozentiges Alkali bromhaltige Salicylsäure, wodurch der gleichzeitige Eintritt von Brom auch in den Benzolkern bewiesen ist. Die Lösungen nehmen hierbei eine tiefbraune Färbung an, was die Gegenwart von Körpern von Aldehydcharakter in den Verseifungsprodukten, mithin auch der Gruppierung — CHBr<sub>2</sub> in den Polybromiden vermuten läßt. Die genaue Ortsbestimmung der Bromatome in den einzelnen Verbindungen könnte nur bei einem größeren Aufwand von ganz reinem Material, als bisher zur Verfügung stand, ermittelt werden, doch soll die Klärung der Verhältnisse noch weiter angestrebt werden.

Jedenfalls ist das Verhalten aller beschriebener Bromprodukte gegen kaltes Wasser bestimmend für den Eintritt aller Bromatome an Stelle von Wasserstoff; denn beim Digerieren mit Wasser spaltet sich weder Brom noch Bromwasserstoff ab. Dies läßt eindeutig erkennen, daß weder Dibromide noch Bromhydrate vorliegen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

## 96. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. XII. Hrn. O. Loew nochmals zur Erwiderung<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 24. März 1917.)

In der X. Mitteilung über Nitrat- und Nitrit-Assimilation<sup>2)</sup> wurde auf Grund experimenteller Ergebnisse die Vermutung ausgesprochen, daß dem Magnesiummetall, wenn es in komplexer oder innerkomplexer Form gebunden ist, eine besondere Reduktionswirkung zuzuschreiben ist. Es erschien von besonderem Interesse, dieser Frage weiter nachzugehen, weil anzunehmen ist, daß ein tieferes Eindringen in

<sup>1)</sup> Erste Erwiderung. B. 45, 2879 [1912].

<sup>2)</sup> B. 49, 1167 [1916].

das Wesen der inneren Komplexsalze des Magnesiums und des Eisens einige Aufklärung über die chemische Wirkung dieser Metalle im Pflanzenorganismus mit sich bringen dürfte.

Für das experimentelle Studium wurde zunächst das Eisen herangezogen, weil es als gefärbtes Ion für die Erkennung komplexer Salze vorteilhafter zu gebrauchen ist als das farblose Magnesium. Die vitale Bedeutung des Eisens für die Pflanzenwelt fällt ja vermutlich teilweise mit derjenigen des Magnesiums zusammen, insofern beide die Fähigkeit besitzen, mit gewissen Eiweißkörpern in komplexe Bindung zu treten. Die Gegenwart des Eisens ist bekanntlich eine Bedingung für das Ergrünen der Pflanzen, die ohne Eisen hellgelb bleiben, d. h. unter »Chlorosis« leiden. Schimper<sup>1)</sup> hat durch exakte Versuche nachgewiesen, daß durch chlorotische Blätter Nitrate auch im Licht nicht reduzieren, was darauf hinweist, daß das Eisen auch mit der Nitrat-Assimilation grüner Blätter in einem Zusammenhange stehen. Über die Bedeutung des Zuckers für die Assimilation der salpetersauren Salze grüner Pflanzen, ist in meinen früheren Arbeiten öfters hingewiesen worden. Auf Grund aller dieser Betrachtungen wurde versucht, auch auf rein chemischem Wege diesen Fragen näherzutreten.

Die Aldo- oder Keto-hexosen reduzieren in alkalischer Lösung auch in der Kochhitze Nitrate oder Nitrite nicht. Ferrosalze reduzieren bekanntlich sowohl Nitrate als auch Nitrite leicht bis zu Ammoniak, Ferrisalze dagegen nicht.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß das Eisen mit Traubenzucker in eine komplexe Bindung gebracht werden kann, wodurch dem nun maskierten Eisenatom ganz besondere Eigenschaften erwachsen.

Kocht man eine wäßrige Traubenzuckerlösung mit einer geringen Menge eines Eisensalzes ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) und gibt nun zu der ganz schwach gelblich gefärbten Lösung reichlich feste Soda, so entsteht zuerst eine grüne Eisenfällung, die beim weiteren Erhitzen rasch in eine tief dunkel braunrot-violettstichige Lösung übergeht. Diese Lösung enthält das Eisen in maskierter Form, denn sie gibt auf Zusatz einer wäßrigen Hämatoxylin-Lösung keine Blaufärbung. Auch mit Schwefelwasserstoff tritt in der mit Wasser verdünnten Lösung zunächst nur eine Grünfärbung auf, beim Stehen scheidet sich hierauf Eisensulfid ab. Die intensive Farbe der Lösung weist auf eine innerkomplexe Bindung des Eisens mit dem Zucker hin. Ganz auffallend sind nun die Eigenschaften dieses Systems Zucker—Eisen—Alkali, das der

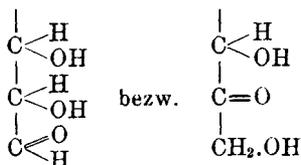
<sup>1)</sup> Bot.-Ztg. 46; Flora 73 [1890].

Kürze halber »Reduktionslösung« genannt werden soll. Die »Reduktionslösung« ist ganz indifferent gegen Kaliumnitrat, und selbst andauernde Kochhitze verändert seine wäßrigen Lösungen nicht. Dagegen reduziert die »Reduktionslösung« Nitrite sehr leicht bis zu Ammoniak bzw. Aminen. Man kann auf diese Weise Nitrate von Nitriten in alkalischer Lösung trennen, was bisher nicht möglich war. Im experimentellen Teil sind solche Versuche beschrieben. Dort ist auch zu ersehen, daß das Eisen in der maskierten Form höchstwahrscheinlich katalytisch wirkt, denn man kann verhältnismäßig große Mengen Kaliumnitrit mit wenig Eisen vollständig zu Ammoniak und Aminen reduzieren.

Genau so wie Traubenzucker wirken Mannose, Milchzucker und Lävulose.

Dagegen verhalten sich Mannit und Rohrzuckerlösungen ganz indifferent. Kocht man eine wäßrige Mannitlösung mit Eisensalzen und Soda, so wird einfach je nach der Art der Eisensalze Ferrocyanat oder Ferrihydroxyd ausgeschieden. Die Lösungen samt Niederschlag reduzieren weder Nitrate noch Nitrite.

Das Eisen tritt also bei Zuckeralkoholen (vorläufig stand mir nur Mannit zur Verfügung), oder bei Rohrzucker nicht in den organischen Rest ein. Für eine innerkomplexe Bindung des Eisenatoms mit dem Zuckermolekül ist die folgende Atomgruppierung:



erforderlich, denn nur Aldo- oder Ketohexosen zeigen die erwähnten, auffallenden Eigenschaften. Da mir keine Zuckersäure zur Verfügung stand, wurde Weinsäure mit Eisen und Alkali geprüft. Kocht man Weinsäure mit etwas Ferrosulfat und viel Soda, so entsteht eine dunkelblaugrüne Lösung, welche dem komplexgebundenen Eisen ihre Farbe verdankt. Dieses innerkomplexe Weinsäure-Eisen-Alkalisalz enthält das Eisenatom mit schwachen Kräften koordinativ gebunden, weil es mit wäßriger Hämatoxylin Lösung momentan die tiefblaue Farbe der Eisenionen anzeigt. Bekanntlich gibt es alle Übergänge von den gewöhnlichen Salzen bis zu den extremsten inneren Komplexsalzen, und damit stehen auch die Eigenschaften dieser Metallverbindungen im engsten Zusammenhang. Es darf daher nicht Wunder nehmen, daß das Weinsäure-Eisen-Alkalisalz Kaliumnitrit nicht im geringsten reduziert.

Die überaus tiefgefärbte Zucker-Eisen-Alkali-Komplexverbindung verändert sich beim Luftdurchleiten sehr rasch, wobei die Farbe der Lösung ganz stark zu bräunlich-gelbrot aufgehellt wird. Diese autoxydierte Verbindung zeigt mit wäßriger Hämatoxylin-Lösung momentan Eisenionen-Farbe an. Sie reduziert weder Nitrate noch Nitrite in der Kochhitze. Gegen Schwefelwasserstoff verhält sie sich dagegen so wie die ursprüngliche Lösung.

Über den strukturechemischen Aufbau des höchstwahrscheinlich innerkomplexen Aldo- bzw. Keto-Hexose-Eisen-Alkalisalzes läßt sich heute noch nichts Bestimmtes sagen.

Wir wissen ja aus vielen Beispielen, daß Verbindungen mit Nachbarstellung von  $-\text{OH}$ -Gruppen zu  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  oder  $-\text{CO}$ -Gruppen zur Innerkomplexbildung geradezu prädestiniert sind. Bei dem in alkalischer Lösung so reaktionsfähigen Zuckermolekül kann man jedoch nicht einmal von vornherein etwas Bestimmtes über die Art des Eiseneintritts vermuten.

Die Reduktion des Kaliumnitrits mit der »Reduktionslösung« geht über die Stickstoffsäure  $\text{H}\{\text{NO}$ , was auf folgendem Wege nachgewiesen wurde. Schüttelt man die »Reduktionslösung« mit Kaliumnitrit in der Wärme und leitet gleichzeitig Kohlensäure durch die Flüssigkeit, so entweicht mit der überschüssigen Kohlensäure aus der stark sodaalkalischen Lösung Stickoxyd  $\text{NO}$ , welches in einer mit Wasser gefüllten Waschflasche aufgefangen wird. Alle Reaktionen auf salpetrige Säure gibt das Waschwasser intensiv; daneben kann auch Ammoniak unter den leicht flüchtigen Verbindungen nachgewiesen werden. Die Abspaltung von Stickoxyd neben Ammoniak aus der stark alkalischen Lösung ist von besonderem Interesse, da sie mit der früher von mir nachgewiesenen Bildung von Stickoxyd  $\text{NO}$  in einer nitrathaltigen Cholera-Pepton-Kultur<sup>1)</sup> übereinstimmt. Damals wurde darauf hingewiesen, daß das Stickoxyd als ein Zerfallsprodukt der intermediär gebildeten Stickstoffsäure  $\text{H}\{\text{NO}$  zu betrachten ist. ( $\text{H}\{\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$ ).

Diese Ansicht wird durch die im Folgenden beschriebenen Versuche noch weiter gestützt. Schüttelt man eine Kaliumnitritlösung solange mit der »Reduktionslösung«, bis alles Nitrit aus dem Schüttelkolben verschwunden ist und destilliert man nun den tiefdunkel braunrot gefärbten, stark alkalischen Kolbeninhalt im Vakuum, so geht mit dem Wasserdampf eine flüchtige Verbindung über. Das farblose Destillat reagiert auf Lackmus vollkommen neutral. In einigen Versuchen reduzierte es alkalische Kupferlösung schon in der Kälte.

<sup>1)</sup> B. 49, 1148 [1916].

Auf Zusatz von Kalilauge färbt es sich gelb, und es entweicht reichlich Ammoniak, daneben macht sich ein Caramelgeruch bemerkbar. Wird das angesäuerte Destillat zur Trockne verdampft, so resultieren gelbliche Kryställchen, die auf Zusatz von gebranntem Kalk beim trockenen Erhitzen intensive Pyrrolreaktion geben. Alle diese Reaktionen weisen darauf hin, daß flüchtige Aldehydamine in das Destillat übergegangen sind, deren Erforschung eine spezielle Aufgabe sein wird. Die Tatsache, daß sich bei dem zwei- bis sechsständigen Schütteln von Kaliumnitrit mit der »Reduktionslösung« bei 60—80° derartige flüchtige Verbindungen bilden, weist darauf hin, daß die intermediär gebildete, reaktionsfähige Stickstoffsäure mit dem Zuckermolekül reagiert hat, denn ein Blindversuch mit Ammoniak an Stelle von Kaliumnitrit unter sonst gleichen Bedingungen, ergab keine flüchtigen Stoffe von den oben erwähnten Eigenschaften.

Auf Grund unserer heutigen Kenntnis über maskierte Metalle, ist die Deutung des eigentümlichen Verhaltens der »Reduktionslösung« den Nitraten und Nitriten gegenüber folgendermaßen denkbar:

Der Stickstoff des Kaliumnitrits (K.O.N:O) kann sich koordinativ an das Eisenatom binden, was eine Auflockerung des Molekülgefüges und schließlich eine Abspaltung von Sauerstoff bewirken kann, der nun stark oxydierend auf das Zuckermolekül einwirkt. Dadurch wird reichlich Wasserstoff gebildet, der zur weiteren Reduktion der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen beiträgt. Außerdem zerfällt ein kleiner Teil der intermediär gebildeten Stickstoffsäure im folgenden Sinne  $H\{NO \rightleftharpoons NO + H$ . In der IV. Mitteilung über Nitrat- und Nitrit-Assimilation<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, daß Nitrite durch Peroxyd-Sauerstoff in Gegenwart von Traubenzucker zu Ammoniak reduziert werden, was höchstwahrscheinlich der reichen Wasserstoff-Entwicklung zu verdanken ist. Alkalische Traubenzuckerlösung ohne jeden Zusatz wirkt auf Nitrite — wie bereits anfangs erwähnt — nicht ein.

Beim Kaliumnitrat  $\left( K \left( \overset{O}{\underset{\cdot\cdot}{N}} \text{---} \overset{O}{\underset{\cdot\cdot}{O}} \dots \right) \right)$  ist eine koordinative Bin-

dung des Stickstoffs an das komplex gebundene Eisenatom des Systems Zucker—Eisen—Alkali nicht mehr möglich, weshalb auch die Reduktion ausbleibt.

Zum Schluß möchte ich meine erste Erwiderung gegen Hrn. O. Loew vervollständigen, was ich seinerzeit schon in Aussicht gestellt hatte. Ich halte auch heute noch an der Schimperschen Anschauung fest, daß die Nitrat-Assimilation grüner Pflanzen — wenigstens

<sup>1)</sup> B. 45, 2879 [1912]; s. a. J. H. Coert, Inaug.-Diss., Zürich 1914.

die Sauerstoff-Abspaltung und Nitritbildung — ein lichtchemischer Prozeß ist. In welcher Weise die Bakterienarten ihren Nitrat-Sauerstoff abspalten, ist heute noch vollkommen unbekannt und wird auch durch die Loewsche Annahme, daß die Energie der Respirations-tätigkeit des lebenden Protoplasmas dafür verantwortlich zu machen ist, nicht im geringsten erhellt.

Dagegen scheinen die Engelmansschen Versuche über die Kohlensäure-Reduktion bei Bakterienarten (Purpurbakterien) im Dunkeln darüber Aufschluß zu geben, auch für die Nitrat-Reduktion von Bakterienarten nach Kraftquellen zu fahnden, die im Ultrarot liegen. O. Loew glaubt immer die Verhältnisse bei Pilzen auch für grüne Pflanzen verwerten zu dürfen.

Warum O. Loew eine intermediäre Nitritbildung bei der Nitrat-Assimilation bestreitet, ist kaum einzusehen. Es liegt auf der Hand, daß die grünen Pflanzen ein Salpeter-Speichervermögen besitzen, um den spärlich zufließenden wichtigen Stickstoff als Reservenahrung zu besitzen. Die salpetrigsauren Salze hingegen sind in größerer Konzentration für die grüne Pflanze giftig. In geringer Menge können sie intermediär fast immer nachgewiesen werden, selbst in Fällen, wo Ammoniumsalze ausschließlich als Stickstoffnahrung dienen.

Hier muß man eine Oxydation des Ammoniaks oder Aminstickstoffs annehmen, was von mir bei Bakterien (*Cholera Bacillus*) auch experimentell mit Sicherheit erbracht worden ist. Die Sätze von O. Loew in seiner Zusammenfassung<sup>1)</sup> werden heute kaum mehr Anerkennung finden.

Durch meine in dieser und in den vorhergehenden Publikationen über Nitrat- und Nitrit-Assimilation gemachten Beobachtungen wird man dazu gedrängt, die Abspaltung von Sauerstoff aus salpetersauren Salzen und die Reduktion der salpetrigsauren Salze über Stickstoffsäure zu Ammoniak rein chemisch und auch physiologisch-chemisch vollkommen getrennt aufzufassen. Ebenso muß auch die Oxydation von Ammoniak über Stickstoffsäure zu Nitrit und die weitere Oxydation zu Nitrat in ihrer prinzipiell verschiedenen Eigenart vom physiologisch-chemischen Standpunkt aus viel mehr Beachtung finden. Die verschiedenen nitrifizierenden und denitrifizierenden Bakterienarten geben uns doch direkt einen Schlüssel dafür. Die Natur arbeitet

<sup>1)</sup> »Die Eiweißbildung in Pflanzen ist weder von einer partiellen Oxydation des Ammoniaks (Nitrosylbildung) abhängig, noch von Belichtung, was am einfachsten mittels niederer Pilze demonstriert werden kann. . . . Eine direkte Wirkung des Lichtes auf den Chemismus der Eiweißbildung in den Blättern dürfte deshalb nicht wahrscheinlich sein, weil bei den Pilzen ein solcher Einfluß nicht stattfindet.«

mit viel feineren Instrumenten als der Chemiker, und es ist von besonderer Wichtigkeit, die wenigen der Pflanze zur Verfügung stehenden Metalle in ihrer höchstwahrscheinlich sehr vielseitigen Verwertung näher zu studieren.

#### Anhang.

Die Komplexverbindung Aldo- oder Keto-hexose-Eisenalkali ist ein prinzipiell neues Reduktionsmittel. Es hat mit einer reduzierenden alkalischen Zuckerlösung direkt nichts gemein, was auf folgendem Wege als Vorlesungsversuch leicht demonstriert werden kann.

Man löst eine große Spatelspitze Traubenzucker (Mannose, Lävulose, Lactose) in ca. 10 ccm destilliertem Wasser und teilt die Lösung in zwei Reagensgläschen. Zu dem einen gibt man ein paar Stäubchen festes Ferrosulfat (oder einen Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung), kocht auf und versetzt mit einer großen Spatelspitze wasserfreier Soda. Zu dem anderen Gläschen gibt man nur die wasserfreie Soda. Beide Gläscheninhalte werden einige Minuten aufgekocht. Jetzt zeigt sich schon der überaus große Unterschied in der Farbe der Lösungen. Nun gibt man in beide Reagensröhrchen die gleiche Menge ( $\frac{1}{4}$  Tropfen) Nitrobenzol und kocht kurze Zeit auf. Hierauf kühlt man am Wasserhahn rasch ab und schüttelt mit wenig Äther kräftig durch. Einige Tropfen Äther aus den beiden Gläschen in zwei Reagensröhrchen abgegossen und mit Chlorkalklösung durchgeschüttelt, ergaben in einem Röhrchen eine tiefblauviolette wäßrige Schicht, im anderen Röhrchen keine Veränderung. Ohne Eisen ist das Nitrobenzol nicht zu Anilin reduziert worden.

#### Experimenteller Teil.

Es seien in der Folge einige Versuche mit wechselndem Zucker- und Nitrit- bzw. Nitratgehalt beschrieben.

1. 2 g Traubenzucker wurden in ca. 100 ccm destilliertem Wasser gelöst, dazu 10 g Natriumphosphat, 2 g Natriumcarbonat und eine kleine Taschennesserspitze festes Eisensulfat gegeben und das Ganze aufgekocht. Hierauf wurde mit 1 g festem Kaliumnitrit versetzt und das Ganze auf der heizbaren Schüttelmaschine in einem Rundkolben unter Durchleiten von Kohlensäure geschüttelt. Die abziehende Kohlensäure durchlief eine Waschflasche mit wenig destilliertem Wasser. Nach dreistündigem Schütteln wurde der Versuch unterbrochen. In der Waschflasche ist salpetrige Säure in relativ großer Menge vorhanden. Der stark alkalische Schüttelkolben-Inhalt wird im Vakuum destilliert.

Das farblose Destillat ist ganz schwach gelblich und reagiert vollkommen neutral. Es reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. Beim Kochen mit Lauge wird es gelb, dabei macht sich unter starker Ammoniak-Entwicklung ein Caramelgeruch bemerkbar. Das ganze

Destillat, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft, gibt einen gelblichen Rückstand, der Fehlingsche Lösung in der Kälte reduziert. Mit CaO trocken erhitzt, gibt intensive Pyrrolreaktion, bei gleichzeitiger Zugabe von Zinkstaub, Piperidingeruch. Der Schüttelkolben-Rückstand entwickelt mit Kalilauge reichlich Ammoniak und gibt, mit CaO erhitzt, ebenfalls intensive Pyrrolreaktion.

II. 2 g Traubenzucker werden mit 5 g Natriumphosphat, 2 g Natriumcarbonat und einer sehr geringen Menge Eisensulfat in 150 ccm Wasser mit 0.5 g Kaliumnitrit in der im ersten Versuch angegebenen Weise geschüttelt. Nach 6 Stunden versagt die Griessche Reaktion im Schüttelkolben vollkommen, hingegen ist in der Waschflasche salpetrige Säure nachweisbar. Es ist auch keine Spur Salpetersäure im Schüttelkolben-Inhalt nachweisbar. Der alkalische Kolbeninhalt, im Vakuum destilliert, ergibt ein ganz schwach gelblich gefärbtes, neutral reagierendes Destillat. Mit alkalischer Kupferlösung in der Kälte intensive Reduktion. Mit Lauge Gelbfärbung und reichliche Ammoniak-Entwicklung. Das ganze, mit verdünnter HCl angesäuerte Destillat zur Trockne verdampft, ergibt gelb umränderte Nadelchen, die alkalische Kupferlösung nicht mehr reduzieren. Mit Lauge massenhaft Ammoniak und Caramelgeruch.

III. 2 g Traubenzucker, 10 g Natriumphosphat, 2 g Natriumcarbonat und 1 g Natriumnitrit wurden ohne Eisensulfat in Kohlensäure-Atmosphäre wie früher geschüttelt. Nach zweistündigem Schütteln und Erhitzen keine Spur Ammoniak und auch keine Spur salpetriger Säure in der Waschflasche. Jetzt wurde eine kleine Taschenmesserspitze festes Eisensulfat hinzugegeben und weiter geschüttelt. Schon nach einer halben Stunde kann man reichliche Ammoniak-Entwicklung und in der Waschflasche salpetrige Säure konstatieren. Der dunkelschwarzbraune, stark alkalische Kolbeninhalt gibt bei der Destillation ein farbloses, neutrales Destillat von den früher angegebenen Eigenschaften. Nur war in diesem Falle mit alkalischer Kupferlösung keine Reduktion wahrnehmbar.

#### Versuche mit Nitrat.

I. 2 g Traubenzucker, 10 g Natriumphosphat und 2 g Natriumcarbonat werden mit ganz wenig festem Eisensulfat versetzt und aufgeköcht. Zu der Lösung gibt man 1 g festes Kaliumnitrat. Es wurde in der früher angegebenen Weise 3 Stunden im Kohlensäurestrom geschüttelt. Die Waschflasche enthält keine Spur salpetrige Säure. Das farblose, neutrale Destillat wird auf Zusatz von Lauge intensiv gelb, es entwickelt sich aber keine Spur Ammoniak. Der Schüttelkolben-Inhalt gibt keine Gries-Reaktion und beim Kochen mit Lauge kein Ammoniak.

II. 2 g Traubenzucker, 2 g Natriumphosphat, 4 g wasserfreie Soda und 3 g Eisensulfat in Wasser aufgeköcht, dazu 0.5 g Kaliumnitrat. Das Ganze im Luftstrom heiß geschüttelt. Nach dreistündigem Schütteln ist weder Ammoniak noch salpetrige Säure nachweisbar.

III. 3 g Milchzucker, 10 g Natriumcarbonat und 0.2 g wasserfreies Eisensulfat in ca. 150 ccm Wasser aufgeköcht, dazu 1 g Kaliumnitrat. 3 Stunden

in der Kochhitze im Kohlensäurestrom geschüttelt. In der Waschflasche keine Spur salpetrige Säure, ebensowenig im Schüttelkolben. Das Destillat ist farblos, wird mit Lauge intensiv gelb, aber keine Ammoniak-Abspaltung. Schüttelkolben-Inhalt, mit konzentrierter Kalilauge gekocht, ergibt keine Spur Ammoniak.

IV. »Reduktionslösung« = 2 g Traubenzucker + 10 g wasserfreie Soda + 0.2 g wasserfreies Eisensulfat in Wasser, dazu ein Gemisch von 0.2 g Kaliumnitrit und 1 g Kaliumnitrat. Im Kohlensäurestrom 5 Stunden wie gewöhnlich geschüttelt. Nitrit im Schüttelkolben verschwunden. In der Waschflasche salpetrige Säure und Ammoniak sehr reichlich. Im Schüttelkolben Kaliumnitrat unverändert.

#### Versuche mit Ammoniak.

2 g Traubenzucker, 10 g Natriumphosphat mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak mehrere Stunden in der Kochhitze geschüttelt. Der rotbraune Schüttelkolben-Inhalt wird im Vakuum destilliert. Das farblose, ammoniakalische Destillat reduziert alkalische Kupferlösung nicht. Mit Lauge tritt keine Verfärbung und kein Caramelgeruch auf. Der Schüttelkolben-Inhalt gibt, mit CaO trocken erhitzt, intensive Pyrrolreaktion.

Mit den anderen erwähnten Zuckerarten wurden nur Reagensglasversuche angestellt. Um die Ammoniak-Entwicklung im Falle des Nitrits gut zu demonstrieren, muß man reichlich Soda hinzugeben. Mit rotem Lackmuspapier kann man dann sehr rasch den Unterschied zwischen salpeter- und salpetrigsauren Salzen nachweisen. Bei Lävulose ist die Ammoniak-Entwicklung schon nach kurzem Aufkochen besonders intensiv. Es empfiehlt sich, Zucker immer im Überschuß anzuwenden.

Hamburg, wissenschaftl.-chem. Labor. von P. Beiersdorf & Co.

#### 97. Kurt Hoesch: Berichtigung.

In der vor kurzem (B. 50, 462 [1917]) mit Th. v. Zarzecki veröffentlichten Abhandlung wurde das Protocatechunitril als erstmalig dargestellt beschrieben. Indessen ist dieser Körper bereits von Ewins (Soc. 1909, 95, II, 1488) aus Piperonylnitril als bei 152° — wir finden 156° — schmelzende Substanz gewonnen worden, eine Tatsache, die uns bei dem noch unzulänglichen Bestand der hiesigen Bibliothek entgangen war.

Stambul, 30. März 1917.