

Äthylester der zugehörigen *p*-Nitro-stilben-*o*-carbonsäure zu verwandeln, jedoch ohne Erfolg. Leitet man in die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung des Nitrils in absolutem Methylalkohol ca. 2 Stunden lang trocknen Chlorwasserstoff ein, läßt die Lösung noch einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und arbeitet die Reaktionsmasse dann auf, so resultiert ein Körper vom Schmp. 142°; krystallisiert man das Rohprodukt aus Eisessig um, so erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 143–144°, die dem Ausgangsmaterial zum Verwechseln ähnlich sehen. Eine Mischprobe beider Körper schmilzt bei 143°, zeigt mithin keine Depression. Hiernach wird das *o*-Cyan-*p*-nitro-stilben unter den angegebenen Bedingungen nicht verändert; ebenso wenig gelingt es, das Nitril durch Behandeln mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff zu verestern.

13. Versuche zur Veresterung von *o*-Nitro-*p*-tolunitril und *p*-Nitro-*o*-tolunitril.

o-Nitro-*p*-tolunitril, $\text{H}_3\text{C} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\rangle \cdot \text{CN}$ (Schmp. 107°), läßt sich unter den

NO_2

oben angegebenen Bedingungen mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff glatt in den Methylester der *o*-Nitro-*p*-toluylsäure verwandeln. Derselbe schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 48–49°; in der Literatur ist als Schmelzpunkt 49° angegeben.

Es gelingt aber nicht, auf diese Weise aus dem isomeren *p*-Nitro-*o*-tolunitril, $\text{H}_3\text{C} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\rangle \cdot \text{NO}_2$, den entsprechenden Ester, $\text{H}_3\text{C} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right\rangle \cdot \text{COOCH}_3$, darzu-

CN

COOCH_3

stellen. Beim Anarbeiten der Reaktionsmasse resultiert unverändertes Nitril vom Schmp. 105–106°; der Schmelzpunkt des *p*-Nitro-*o*-toluylsäure-methylesters liegt nach der Literatur bei 69°.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im März 1911.

151. M. Tswett: Über die Löslichkeitsverhältnisse der Chlorophylline und eine neue Methode zur Isolierung derselben.

(Eingegangen am 8. April 1911.)

Die unten mitgeteilten Beobachtungen habe ich schon vor einem Jahre in meiner russischen Monographie: Die Chromophylle im Pflanzen- und Tierreiche¹⁾ veröffentlicht (S. 206). Eine deutsche Publikation sollte nach weiterer Bearbeitung der Frage erfolgen. In einer neuesten Abhandlung Willstätters finde ich aber unveröffent-

¹⁾ Warschau (bei Karbaßnikoff), erschienen im März 1910.

lichte Beobachtungen dieses Forschers und Hugs erwähnt¹⁾, welche sich augenscheinlich mit den meinigen decken und mich nötigen, diese letzten auch in einer internationalen Sprache sofort zu veröffentlichen.

Gemäß meiner früheren Feststellungen²⁾, welche neuerdings von Willstätter und Stoll glänzend bestätigt worden sind³⁾, ist das sogenannte krystallisierte Chlorophyll keine native Substanz, sondern ein Derivat, richtiger ein Derivatengemisch⁴⁾ der genuinen Chlorophylline α und β .

Entgegengesetzt dem Verhalten dieser von mir als Metachlorophylline α und β bezeichneten Farbstoffe, welche in Petroläther und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind und in der Krausschen Reaktion die alkoholische Phase einnehmen, erscheinen die Chlorophylline in beiden genannten Lösungsmitteln leicht löslich, löslicher sogar als in 80-prozentigem Alkohol. Ich war daher nicht wenig erstaunt zu sehen, daß die an der Hand meiner Adsorptionsanalyse aus dem Chlorophyll-Chromatogramm mittels alkoholhaltigen Petroläthers isolierten und mittels Ausschütteln mit 80-prozentigem Alkohol gereinigten Chlorophyll-Lösungen nach gründlichem Auswaschen mit Wasser (behufs vollständiger Entfernung des Alkohols) sich trübten und den Farbstoff vollständig absetzen ließen. Einige zugefügte Tropfen Alkohol, Äther oder Benzol brachten die Farbstoffe wiederum in Lösung. Die Chlorophylline α und β sind demgemäß in reinem Petroläther unlöslich, löslich aber in Gegenwart von Alkohol und einigen anderen Substanzen. Ähnlich wirkende Stoffe müssen sich in Chloroplasten vorfinden, denn man kann frischen zerquetschten Blättern auch mit reinem Petroläther die Chlorophylline entziehen, wenn man dafür sorgt, dieselben aus ihrer Adsorptionsverbindung mit dem Chloroplasten-Stroma zu lösen, was schon leicht durch kurzes Erwärmen der Blätter auf 60—70° geschieht⁵⁾. Es quellen dann die Chlorophyllfarbstoffe, mit einem kolloidalen Begleiter gemengt (Lösung?) als »Chloroglobulin-Kügelchen« aus den Chloroplasten heraus⁶⁾. Andererseits ist auch der trockne Rückstand eines ätherischen Blätterextraktes in Petroläther größtenteils löslich. Den die Löslichkeit der Chlorophylline in alkoholfreiem Petroläther verursachenden Körper (oder die

¹⁾ Willstätter und Stoll, A. 378, 21 [1910].

²⁾ Tswett, Arb. Naturf. Ges. in Kasan 35 [1907] und Bio. Z. 10, 414 [1908].

³⁾ Willstätter, A. 358, 266 [1908]; 378, 1, 18 [1910].

⁴⁾ Tswett, B. 43, 3139 [1910].

⁵⁾ Tswett, Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen. Ber. d. D. Bot. Ges. 24, 318 [1906].

⁶⁾ Tswett, Botan. Zentralbl. 81, 81 [1900].

Körper) kann man nun durch Verteilen zwischen den Phasen des Systems 100 Vol. Petroläther + 80 Vol. Alkohol + 20 Vol. Wasser von den Chlorophyllinen abtrennen, wobei er in die hydroalkoholische Phase übergeht. Bereitet man sich petrolätherische Chlorophyll-Lösungen, schüttelt diese mehrmals mit 80-prozentigem Alkohol, wäscht sorgfältig mit Wasser aus und läßt über Wasser stehen, so fällt der größte Teil der Chlorophylline als feines langschwebendes Präzipitat aus, während in der Lösung das Carotin mit etwas Xanthophyll hinterbleibt. Die Fällung kann man mittels Zentrifugieren, Filtrieren oder Adsorption durch wenig Calciumcarbonat sammeln.

In Schwefelkohlenstoff gelöst und der chromatographischen Analyse unterworfen, erweist sie sich als ein Gemenge der Chlorophylline α und β , was auch durch das Spektrum bezeugt wird. Die Versuche wurden zuerst mit *Lamium album*, *Malve spec.*, *Aspidistra elatior*, *Taxus baccata*, später mit *Urtica dioica*, *Chenopodium spec.*, *Taraxacum officinale*, *Cytisus laburnum* mit gleichem Erfolg angestellt. Als Beispiel sei hier das Protokoll einer speziellen Versuchsserie angeführt.

Taxus-Blätter am 8 Dezember 1906 mit Schmirgel und etwas Calciumcarbonat zerrieben und mit alkoholhaltigem (10-prozentigem) Petroläther extrahiert. Lösung filtriert und in 4 Portionen geteilt.

Erste Portion einige Male mit Wasser ausgewaschen und in geschlossener Flasche über doppeltem Volumen destillierten Wassers stehen gelassen (Vers. A). Zweite Portion dreimal mit erneuertem gleichem Volumen 80-prozentigen Alkohols ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit destilliertem Wasser wie in A unterschichtet (Vers. B). Dritte Portion mit einem Teil der Flüssigkeit des Vers. B gemischt, mit Wasser gewaschen und mit destilliertem Wasser unterschichtet. Vierte Portion zuerst wie die zweite behandelt; die vereinigten alkoholischen Fraktionen unter Aufsieden von dem gelösten Petroläther befreit, mit Wasser stark verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, Äther abgegossen, mittels wasserfreien Natriumsulfats entwässert, im Vakuum abgedampft und Rückstand in Petroläther gelöst; in die Lösung das Chlorophyllin-Präzipitat eines früheren Versuches eingetragen und mittels eines Tropfens Alkohol in Lösung gebracht; Lösung mit Wasser gewaschen und über destilliertem Wasser wie in Vers. A—C gekocht (Vers. D). Nach 48 Stunden: in A — klare grüne Lösung ohne Bodensatz, in B — trübe, gelbliche Flüssigkeit und reichliche tiefgrüne Fällung, in C — klare grüne Lösung und wenig Präzipitat, in D — klare grüne Lösung und keine Fällung.

Das mittels der beschriebenen Methode aus *Cytisus*-Blättern isolierte Chlorophyllin-Gemisch habe ich näher betrachtet, und ich beabsichtige, dasselbe im nächsten Sommer chemisch zu untersuchen. Die Substanz ist wachsartig, in reinem Petroläther unlöslich, leicht löslich in alkoholhaltigem Petroläther, sowie in reinem Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Aus seiner Lösung in 80-prozentigem Äthyl-

oder Methylalkohol geht das Farbstoffgemisch beim Ausschütteln mit Petroläther so gut wie vollständig in den letzteren über (normale Kraussche Reaktion). Bei Auflösung in wenig Alkohol und langsamer Abdunstung im Uhrglas beobachtete ich mitunter undeutliche mikrokristallinische, bläulich schimmernde, schwarze Aggregate, ähnlich denjenigen, welche ich vor 10 Jahren unter nicht sehr abweichenden Bedingungen aus Lösungen von α -Chlorophyllin erhielt¹⁾.

Den Lösungsverhältnissen nach zu urteilen, ist die eingangs erwähnte, von Willstätter und Hug erhaltene Substanz mit der hiernach viel früher von mir isolierten identisch. Hat sie sich, den Angaben Willstätters gemäß, als phytolhaltig erwiesen, so ist eine neue, wohl entscheidende Stütze für die Anschauungen Willstätters gewonnen. Man wird jedoch nicht weiter ignorieren können, wie es die Züricher Schule noch tut, daß »das Chlorophyll« eigentlich nicht existiert und einem Gemische zweier Farbstoffe entspricht, welche ich, unstreitbaren Prioritätsgründen zufolge²⁾, als Chlorophylline α und β seit 1900 bezeichnet und in optisch reinem Zustande zuerst isoliert und untersucht habe. Die chemischen Konsequenzen dieser Tatsachen brauchen hier nicht betont zu werden.

Botan. Institut des Polytechnikums in Warschau, d. 4. April 1911.

152. R. Stollé und J. Laux: Über eine neue Art der Darstellung von Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. April 1911.)

Für die Halogenabspaltung aus Bis-Diphenyl-chloracetylhydrazidchlorid,



sind, von einer Zusammenlagerung zweier Moleküle abgesehen, zwei Möglichkeiten gegeben, Bildung einer den Iminen entsprechenden chlorfreien Verbindung oder Abspaltung von Halogen in 1.6-Stellung und Verschiebung der Doppelbindungen zu dem noch chlorhaltigen Azokörper:



¹⁾ Tswett, Arb. d. Naturf.-Ges. in Kasan 35, 95 [1901] u. C. r. 181, 842 [1900].

²⁾ Tswett, Bio. Z. 5, 9 [1907]; 10, 427 [1908].