

vier Stunden mit einem Phloroglucin-Zusatz und Molybdänsäure als Katalysator vollständig zu kjeldahlisieren.

Schlußbemerkung: Von den zwei- und dreiwertigen Phenolen eignen sich als Fixierungsmittel für Nitrat-Stickstoff an Stelle des Phenols nur Resorcin und Phloroglucin. Die Ergebnisse bestätigen auch die von ganz anderen Gesichtspunkten aus unternommenen und in neuerer Zeit bekanntgewordenen Arbeiten von Milbauer und Nemeč (1919) und von Bordas (1923).

343. K. Kunz und W. Stühlinger: Über komplexe Metallverbindungen des Indigblaues (III).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 20. Juni 1925.)

In zwei früheren Arbeiten¹⁾ war eine ausgeprägte Fähigkeit des Indigo-Moleküls zur Bildung von Komplexverbindungen festgestellt worden, die sowohl zur Aufnahme von Metallen wie Kupfer, Zink oder Natrium als auch zur Entstehung von Molekülverbindungen analoger Zusammensetzung führt. Aus der Tatsache, daß die Einwirkung von Alkalimetallen auf den Farbstoff ohne Wasserstoff-Entwicklung erfolgt, und daß auch beim *N, N'*-Diphenyl-indigo ähnliche Verhältnisse nachgewiesen werden konnten, war geschlossen worden, daß für die Auffassung der Konstitution dieser Verbindungen nur eine Bindung des Metalls durch Restvalenzen in Betracht zu ziehen ist. Diese Annahme war bereits früher durch die Ergebnisse der Analysen und die Eigenschaft der Körper, in hochsiedenden Lösungsmitteln das Metall wieder abzugeben, wahrscheinlich gemacht worden und fand eine neue Stütze in der Fähigkeit des Indigo-Moleküls, auch mit NaOH, Na-Alkoholat, SnCl₄ und Grignardschem Reagens zu Molekülverbindungen zusammenzutreten, die sich in ihren Eigenschaften eng an die reinen Metallverbindungen anschließen. Was speziell die Natronlauge-Additionsverbindungen der indigoiden Farbstoffe anbetrifft, deren komplexe Natur im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen entgegen der Friedländer'schen Auffassung zuerst ausgesprochen worden war, so hat eine inzwischen angestellte Nachprüfung der Verhältnisse²⁾ zu einer Bestätigung der von uns vertretenen Auffassung geführt.

Zu einer endgültigen Anschauung über die Valenzverhältnisse der angeführten Verbindungen reichten allerdings die vorhandenen Tatsachen noch nicht aus, und es war nun Aufgabe dieser Arbeit, unsere Kenntnisse auf diesem Gebiet zu erweitern und wenn möglich auch sauerstoff-freie, dem Indigo nahestehende Verbindungen in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Leitend war dabei noch der Gedanke, einen Parallelismus der gewonnenen Resultate mit den Erscheinungen beim Blattgrün zu finden, bei dem ähnliche Bindungsverhältnisse des Metalls wie bei den entsprechenden Indigoverbindungen vermutet wurden.

Als wichtigste Darstellungsmethode der Metallverbindungen des Chlorophylls findet sich nun bei Willstätter die Einwirkung von Metallacetaten auf die metall-freien Porphyrine, die nur durch einen Ersatz der Wasserstoffatome zweier Pyrrol-Kerne durch Metall und Bildung von Essigsäure er-

1) K. Kunz, B. 55, 3688 [1922], 56, 2027 [1923].

2) P. Friedländer und L. Sander, B. 57, 649 [1924].

klärt werden konnte. Beim Indigo war eine derartige Reaktion noch nicht versucht, ihre Verwirklichung ergab die sehr auffallende Tatsache, daß Metallacetate, wie Kupfer- und Zinkacetat, unter geeigneten Bedingungen auf Indigblau einwirken unter Bildung derselben Verbindungen, die früher aus den Metallen erhalten worden waren, und bei denen ein Ersatz von Wasserstoffatomen nicht angenommen wird. Trotzdem konnte die Entstehung einer annähernd theoretischen Menge Essigsäure nachgewiesen werden.

Der Mechanismus dieser interessanten Reaktion konnte bis jetzt noch nicht experimentell begründet werden; doch scheinen in einer Untersuchung von W. Krönig³⁾ über die Zersetzung von Metallacetaten bereits wichtige Fingerzeige für ihre Erklärung zu liegen. Ihre Ergebnisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß einmal die seitherigen Ansichten über die Bildung von Aceton beim Erhitzen von Alkali- und Erdalkaliacetaten modifiziert werden und andererseits gezeigt wird, daß die Wärmezersetzung einiger Schwermetallacetate in ganz anderem Sinne verläuft und z. B. für Cupriacetat (bei 250°) durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben wird:



Bei den Alkali- und Erdalkaliacetaten konnte keine Neigung zu einem derartigen Zerfall festgestellt werden, und im Einklang mit dieser Tatsache führt auch in der vorliegenden Arbeit nur die Einwirkung von Schwermetallacetaten auf indigoide Körper zur Bildung von Komplexverbindungen, während z. B. Magnesiumverbindungen auf diese Weise nicht zu erhalten sind. Die Bemühungen, bei der angeführten Reaktion die Zwischenbildung von Diacetylsuperoxyd nachzuweisen, entsprechend:



führte noch zu keinem einwandfreien Ergebnis.

In Parallele zu den Versuchen beim Indigo wurde die Einwirkung von Kupferacetat auf *N,N'*-Diphenyl-indigo in Pyridin-Lösung untersucht, die zu den früher dargestellten Metallverbindungen einen neuen interessanten Typus von abnorm hoher Koordinationszahl des Kupfers hinzubachte. Das erhaltene, schön krystallisierte Produkt enthält auf ein Atom des Metalls vier Moleküle *N,N'*-Diphenyl-indigo. Die Reaktion verläuft unter Farbvertiefung von Blaugrün nach Grün; die Lösungen des Körpers zeigen eine außerordentliche Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, Essigsäure usw., Eigenschaften, die bei allen folgenden Verbindungen wiederkehren und ihre Isolierung ziemlich schwierig gestalten. Versuche, die eventuell gebildete Essigsäure auch in diesem Falle nachzuweisen, ergaben zwar positive, jedoch bei der großen Oxydationsempfindlichkeit des Farbstoffes gegenüber Cupriacetat nicht ganz einwandfreie Resultate.

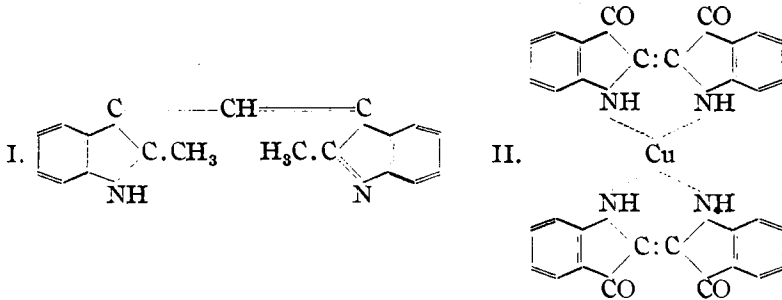
Im Gegensatz zu der angegebenen Reaktion indigoider Farbstoffe mit Metallacetaten verläuft die Einwirkung von FeCl_3 derart, daß unter Farbvertiefung Additionsprodukte von 1 Mol. des Salzes auf 1 bzw. 2 Mol. des Farbstoffes entstehen. Als Lösungsmittel bewährte sich hier besonders Acetonitril, während geringste Zusätze von Pyridin momentan zu einer Regeneration des Ausgangsmaterials führen und deshalb für die Darstellung nicht in Betracht kommen. Auf diesem Wege konnte aus dem leichter löslichen 7.7'-Dimethyl-indigo in Acetonitril eine Verbindung erhalten

³⁾ Z. Ang. 37, 667 [1924].

werden, der die folgende Summenformel zukommt: $(7,7'$ -Dimethyl-indigo) $_2$, FeCl_3 , während die Einwirkung von FeCl_3 in Toluol-Lösung zu einer Verbindung führt, die nur 1 Mol. des Eisensalzes auf 1 Mol. des Farbstoffs enthält: $(7,7'$ -Dimethyl-indigo), FeCl_3 . Dagegen konnte mit Ferriacetat oder mit Enol-Eisensalzen bis jetzt keine Reaktion erzielt werden.

Bei einer aus N, N' -Diphenyl-indigo und FeCl_3 in Acetonitril erhaltenen grünen Verbindung von der Zusammensetzung $(N, N'$ -Diphenyl-indigo), FeCl_3 wurde noch eine interessante Beobachtung gemacht, indem beim Behandeln einer Suspension des Körpers in Äther mit einem Tropfen Pyridin oder konz. NaOH ein Zwischenprodukt der Zersetzung beobachtet werden konnte, das momentan mit roter Farbe — (auch die Kalium- und Zinkverbindungen des N, N' -Diphenyl-indigos sind intensiv rot) — in Lösung geht, die im Gegensatz zu der ursprünglichen Eisenchlorid-Verbindung mit Eisessig Diphenyl-indigo regeneriert. Eine analytische Prüfung der Erscheinung war infolge der ganz außerordentlichen Empfindlichkeit der Verbindung, die nur wenige Augenblicke beständig ist, noch nicht möglich; doch liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei dem beschriebenen Vorgang um eine Herausnahme von Chloratomen handelt, eine Reaktion, die an eine ähnliche beim Blutfarbstoff erinnert und hier von dem chlorhaltigen Hämin zum chlorfreien Hämatin führt.

Um den Einwand auszuschließen, daß die beiden Carbonylgruppen des Indigo-Moleküls bei der Bildung der Komplexverbindungen ausschlaggebend beteiligt seien, sollten im Verlauf der Arbeit auch sauerstoff-freie, dem Indigo nahestehende Verbindungen untersucht werden. Als leicht zugängliches Ausgangsmaterial wurde das von Ellinger⁴⁾ und von Scholtz⁵⁾ aus α -Methyl-indol und Ameisensäure erhaltene [2-Methyl-indyl]-[2'-methyl-indolyden]-methan (I) gewählt, ein Körper, in dem zwei Pyrrol-Kerne in



ähnlicher Weise durch ein C-Atom verknüpft sind, wie dies von Willstätter beim Grundkörper des Chlorophylls, dem Äthioporphyrin angenommen wird. Ebenso wie bei den Indigoiden wurden auch hier mit Kupfer- und Silberacetat einerseits und FeCl_3 andererseits Komplexverbindungen erhalten, die auch hier nur Kupfer bzw. Silber ohne Essigsäure-Rest aufgenommen haben, während das FeCl_3 als solches addiert wird. Mit Ausnahme der sehr schwer löslichen Silberverbindung liegen schön krystallisierte Körper vor, die auch in ihrem Verhalten gegen chemische Eingriffe weitgehende Analogie mit den entsprechenden komplexen Indigo-Verbindungen zeigen.

In anderem Sinne scheint die Einwirkung von metallischem Natrium-Kalium in Xylol-Lösung bei 140^0 zu verlaufen, wobei ziemlich rasch Um-

⁴⁾ H. 71, 19 [1911], 78, 365 [1912].

⁵⁾ B. 46, 2145 [1913].

setzung zu einer Alkaliverbindung eintritt, allerdings in diesem Falle unter Entwicklung der zur Entstehung einer echten Substitutionsverbindung nötigen Menge Wasserstoff. Die Tatsache, daß bei der Entstehung dieser Verbindung nur eine kaum bemerkbare Farbänderung eintritt, während die Bildung der Schwermetallverbindungen unter starker Farbvertiefung von Gelb nach Rot erfolgt (auch die Säure-Additionsprodukte sind intensiv rot gefärbt) läßt vermuten, daß der energische Angriff des Alkalimetalls bei der β -ständigen Verknüpfung der Pyrrol-Kerne genau so wie beim Indol zu einem Ersatz der Wasserstoffatome der NH-Gruppe führt, während für die anderen Metallverbindungen die Annahme einer rein komplexen Konstitution große Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die vorliegende Arbeit hat somit neues Material für die vertretene Auffassung der Indigometallverbindungen herbeigebracht und gleichzeitig auch einen entscheidenden Anteil der Carbonylgruppen an der Bindung unwahrscheinlich gemacht. Vergleichende, ergebnislose Versuche beim Thioindigo lassen die Wichtigkeit der Stickstoffatome für die Valenzverhältnisse erkennen. Allerdings kann man annehmen, daß nicht eine einzelne Atomgruppe an der Bindung beteiligt ist, sondern vielmehr die gesamte freie Valenz des Moleküls, die man sich allerdings auf den am meisten ungesättigten Stickstoff konzentriert denken kann. Unter dieser Voraussetzung wäre der zuerst dargestellten Kupferverbindung die Konstitution II zuzuschreiben, die sinngemäß auf die anderen Typen zu übertragen wäre.

Auch für die wechselnde Beständigkeit der Komplexverbindungen der verschiedenen indigoiden Körper wäre durch eine derartige Formulierung eine zwanglose Erklärung zu finden. Bekanntlich wird den auffallenden Eigenschaften des Indigblaus in allen modernen Konstitutionsformeln dieses Farbstoffs durch die Annahme einer Wechselwirkung zwischen NH- und Carbonylgruppe Rechnung getragen, bei der die letztere ihre freie Valenz wohl gegen die stärker ungesättigte Iminogruppe absättigt. Die am Stickstoff übrig bleibenden Affinitätsbeträge werden beim *N, N'*-Diphenyl-indigo durch die starke Valenz-Inanspruchnahme der Phenylgruppen weiter geschwächt, und in Übereinstimmung damit ist in allen Fällen die Festigkeit der Bindung bei den Komplexverbindungen dieses Farbstoffs sehr gering. Dagegen zeigen die analogen Derivate des [2-Methyl-indyl]-[2'-methyl-indolyden]-methans, wo ein derartiger Valenzaustausch zwischen der NH- und einer Carbonylgruppe nicht stattfinden kann, eine viel größere Beständigkeit als die Verbindungen des Indigblaus und würden damit auch überleiten zu den Chlorophyll-Salzen, bei denen auch noch die Wirkung von Nebenvalenzen der Carboxylgruppen für die Bindung herangezogen werden kann. Im Einklang damit stehen auch begonnene, vorläufig allerdings noch qualitative Beobachtungen bei den Indigo-carbonsäuren.

Umgekehrt müssen bei der Entstehung einer Komplexverbindung beim Indigblau an den Carbonylgruppen vorher intramolekular gebundene Valenzbeträge freierwerden, und aus dieser Annahme ergibt sich wohl auch eine Theorie der Zinkstaub-Indigo-Küpe und der elektrolytischen Reduktion dieses Farbstoffs, die nur in einer alkalischen Zinkoxyd-Lösung durchführbar ist, während Binz in irriger Deutung seiner Beobachtungen eine direkte Addition des Zinks an die Carbonylgruppen zum Zinksalz des Indigweiß für die Erklärung der Erscheinungen annimmt.

Das Studium der komplexen Metallverbindungen der indigoiden Farbstoffe und der Vergleich der gewonnenen Tatsachen mit den Ergebnissen der parallel laufenden Untersuchung beim Chlorophyll hat die Beziehungen zwischen beiden Gebieten klar hervortreten lassen. Sollte dieser Zusammenhang durch vergleichende spektroskopische und elektrolytische Untersuchungen eine weitere Bestätigung erfahren, so wäre bei der Wichtigkeit des Magnesiumkomplexes für die pflanzenphysiologische Rolle des Blattgrüns der Gedanke nicht ganz aussichtslos, die Willstätterschen Kohlen-säure-Assimilationsversuche an einfacheren Körpern nachzuahmen.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Metallacetaten auf Indigblau.

1 g Indigo wird in der gerade ausreichenden Menge trocknen Pyridins unter Zusatz von 0.8 g bei 105° getrocknetem Kupferacetat etwa $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt, bis die blaue Farbe der Lösung in ein reines Grün übergegangen ist. Nach teilweisem Abdampfen des Lösungsmittels scheidet sich beim Erkalten das Reaktionsprodukt in schön krystallisierter Form aus (0.9 g); der Körper erweist sich seinen Eigenschaften nach als identisch mit der aus Indigo und Kupferpulver erhaltenen Komplexverbindung.

0.2033, 0.1254 g Sbst.: 0.0284, 0.0176 g CuO, 0.4910, 0.3001 g CO₂, 0.0684, 0.0405 g H₂O. — 0.1943 g Sbst. (aus Indigo und Kupferpulver): 0.0252 g CuO, 0.4624 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

Gef. Cu 11.16, 11.21, 10.37, C 65.87, 65.27, 64.95, H 3.76, 3.61, 3.75.

C₃₃H₂₀O₄N₄Cu. Ber. Cu 10.82, C 65.36, H 3.44.

C₃₂H₁₈O₄N₄Cu. Ber. Cu 10.85, C 65.50, H 3.09.

Zur Prüfung auf Essigsäure wurde derselbe Versuch im geschlossenen Schlenkschen Gefäß wiederholt. Nach beendigter Einwirkung wurde die Lösung in einem mit Kühler verbundenen Claisen-Kolben zweimal unter Zugabe von neuem Pyridin im Vakuum zur Trockne eingedampft und das Destillat in titrierter n_{10} -Natronlauge aufgefangen. Die überschüssige Natronlauge wurde darauf mit n_{10} -H₂SO₄ zurücktitriert und nach dem Eindampfen der Lösung die Essigsäure durch die Essigester-Reaktion nachgewiesen.

Bei Anwendung von 0.570 g Indigo wurden 16.45 + 2.36 ccm n_{10} -NaOH verbraucht.

Ber. 21.0 ccm n_{10} -NaOH. Gef. 18.80 ccm n_{10} -NaOH.

Vorangehende blinde Versuche hatten einmal ergeben, daß sich NaOH bei Gegenwart von viel Pyridin mit H₂SO₄ und Phenol-phthalein als Indicator titrieren läßt, daß weiter bei dem erwähnten Destillationsversuch eine bestimmte, dem Pyridin zugesetzte Menge Essigsäure fast quantitativ übergeht, und schließlich daß das verwendete Cupriacetat bei den angeführten Bedingungen keine Essigsäure liefert. Bei einem zweiten Versuch wurden 0.2830 g krystallisierter Indigo mit 0.9 g feinpulverisiertem Cupriacetat in trockenem Xylol 6 Stdn. im Schlenkschen Gefäß bei 100° geschüttelt, bis die kupferglänzenden Krystalle des Ausgangsmaterials vollständig in die dunkelgrüne Metallverbindung umgesetzt waren. Nach dem Öffnen des Gefäßes, das keinen Überdruck zeigte, wurde die Xylol-Lösung vom Reaktionsprodukt und dem überschüssigen Kupfersalz filtriert, mit überschüssigem n_{10} -NaOH durchgeschüttelt und mit Säure zurücktitriert.

Verbraucht n_{10} -NaOH: 10.05 ccm; ber. 10.70 ccm.

Die Beobachtung, daß der Auszug, den man beim Durchschütteln der oben erwähnten Xylol-Lösung mit Wasser erhält, Lackmus-Lösung und Kaliumpermanganat entfärbt und aus KJ-Lösung Jod in Freiheit setzt, wurde auf die Anwesenheit von Acetyl-superoxyd, soweit es sich unter den Versuchsbedingungen nicht schon vorher zersetzt

hat, geschlossen. Allerdings wurde bei einem blinden Versuch nur mit Cupriacetat und Xylol eine ähnliche, wenn auch nur schwache Reaktion mit KMnO_4 und KJ festgestellt und auf die Anwesenheit von jeweils Spuren des organischen Lösungsmittels und von Cuprisalz im wäßrigen Auszug zurückgeführt.

Versuche der Einwirkung von Zinkacetat auf Indigo führten zu einem Körper, der zweifellos identisch ist mit der früher erhaltenen Zinkverbindung, jedoch war in diesem Falle eine Trennung vom anorganischen Bestandteil des Reaktionsgemisches nicht möglich.

Andere Metallacetate, etwa die der alkalischen Erden oder Eisenacetat konnten teilweise wohl wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen, wasserfreien Lösungsmitteln nicht zur Reaktion gebracht werden, doch führt vielleicht die Anwendung der löslichen Rhodanverbindungen zum Ziel.

N, N'-Diphenyl-indigo und Kupferacetat: $(\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2)_4\text{Cu}$.

0.4 g *N, N'*-Diphenyl-indigo werden in 20 g trockenem Pyridin in der Hitze gelöst und in der Kälte unter Zusatz von 0.4 g Kupferacetat so lange geschüttelt, bis die blaue Farbe in ein reines Grün übergegangen ist. Eine herausgenommene Probe der Lösung zeigt dann nach dem Verdünnen mit trockenem Äther auch im durchfallenden Licht eine rein grüne Farbe, die mit Spuren von Wasser oder Alkohol momentan den rot-durchscheinenden Diphenyl-indigo regeneriert. Die erhaltene Pyridin-Lösung der Kupferverbindung wird darauf im Vakuum unterhalb 30° und unter sorgfältigstem Abschluß der Feuchtigkeit trocken gesaugt, der Rückstand in 15 ccm Benzol aufgenommen, mit derselben Menge Petroläther versetzt und nach mehrstündigem Stehen von einem geringen Niederschlag abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrates auf 3 ccm scheidet sich das Reaktionsprodukt neben geringen Verunreinigungen (Pyridin-Kupferacetat) in schön krystallisierter Form aus und wird durch zweimaliges Durchschütteln mit trockenem Äther rein erhalten.

11.924 mg Sbst.: 0.517 mg Cu. — 7.706 mg Sbst.: 0.426 ccm N (16° , 746 mm).
Ber. Cu 3.70, N 6.51. Gef. Cu 3.47, N 6.40.

Zur Prüfung auf Essigsäure wurde eine gewogene Menge *N, N'*-Diphenyl-indigo in Pyridin-Lösung zur Kupferverbindung umgesetzt und darauf das Lösungsmittel im Vakuum unterhalb 40° , wie beim Indigo beschrieben, abdestilliert. Um eine Zersetzung der Komplexverbindung durch Wasserdämpfe zu vermeiden, ist in diesem Falle zwischen Kühler und titrierter Natronlauge eine Vorlage mit trockenem Pyridin einzuschalten. Die Werte sind nicht scharf, weil eine geringe Oxydation des Farbstoffs durch Cupriacetat nebehergeht und die zu erwartende Menge Essigsäure zu klein ist.

0.940 g *N, N'*-Diphenyl-indigo verbrauchten: $5 + 4.95 + 1.7 + 1.6$ ccm n_{10} -NaOH.
Ber. 11.0 ccm n_{10} -NaOH.

0.735 g Sbst. verbrauchten: $4.5 + 2.8 + 1.7$ ccm n_{10} -NaOH.
Ber. 8.5 ccm n_{10} -NaOH.

Die Frage des Austritts des Essigsäure-Restes soll deshalb in diesem Falle noch nicht als unbedingt bewiesen angesehen werden.

7.7'-Dimethyl-indigo und Eisenchlorid.

I. Einwirkung in Acetonitril-Lösung:

$(7.7'\text{-Dimethyl-indigo})_2, \text{FeCl}_3$.

0.5 g 7.7'-Dimethyl-indigo werden in 15 ccm trockenem Acetonitril unter Zusatz von 0.6 g wasserfreiem Eisenchlorid bei 30° so lange geschüttelt, bis aller Farbstoff in Lösung gegangen ist. Die tiefblaue Flüssigkeit wird durch einen Vorstoß unter Feuchtigkeits-Ausschluß filtriert, im Vakuum bei 30° eingengt und zur Krystallisation auf Eis gestellt. Die ausgeschiedenen, fast schwarzen Krystalle werden abgenutzt und zweimal mit Acetonitril

gedeckt, wobei ein großer Teil wieder verloren geht. Ausbeute 0.2 g. Die Verbindung ist kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Acetonitril und Chloroform. Die grünen Lösungen scheiden beim Zusatz eines Tropfens Wasser rasch 7.7'-Dimethyl-indigo wieder aus.

0.0664 g Sbst.: 0.0396 g AgCl. — 12.120 mg Sbst.: 1.305 mg Fe_2O_3 .

Ber. Cl 14.52, Fe 7.54. Gef. Cl 14.75, Fe 7.53.

II. Einwirkung von FeCl_3 in Toluol-Lösung: (7.7'-Dimethyl-indigo), FeCl_3 .

0.4 g trockner 7.7'-Dimethyl-indigo werden in 30 ccm wasserfreiem Toluol heiß gelöst und nach dem Abkühlen auf 80—90° unter kräftigem Schütteln nach und nach 0.5 g sublimiertes FeCl_3 zugefügt, wobei die Farbe der Lösung von Violett nach Grün übergeht. Die noch warme Reaktionsflüssigkeit wird unter peinlichem Abschluß der Luft-Feuchtigkeit durch einen Vorstoß filtriert, worauf sich beim Erkalten das Additionsprodukt in Form kleiner Nadeln abscheidet. Man erhält ein dunkelgrünes Pulver, das in niedrigsiedenden Lösungsmitteln kaum löslich ist und bereits beim Auswaschen mit trockenem Toluol in geringer Menge zerfällt. Ein vollkommen analysenreines Produkt konnte aus diesem Grund nicht erhalten werden. Durch Spuren von Feuchtigkeit, Säuren — auch Eisessig —, selbst mit absol. Alkohol tritt momentan Regeneration von 7.7'-Dimethyl-indigo ein.

77.92, 68.67 mg Sbst.: 62.35, 56.94 mg AgCl.

Eisen-Bestimmung: Nach dem Abrauchen mit konz. HNO_3 wird mit Ammoniak angefeuchtet und geglüht. (Analysensubstanz aus verschiedenen Versuchen!)

16.673, 26.482 mg Sbst.: 2.868, 4.798 mg Fe_2O_3 .

Ber. Cl 23.45, Fe 12.38. Gef. Cl 19.80, 20.5, Fe 12.03, 12.67.

Auch die Einwirkung von Zink- und Kupferacetat in Pyridin-Lösung, ebenso SnCl_4 in Benzol-Lösung auf 7.7'-Dimethyl-indigo wurde untersucht und dabei analoge Erscheinungen wie beim Indigblau festgestellt. Dagegen konnte keine Reaktion mit Thioindigo (selbst nicht mit SnCl_4) erhalten werden.

Einwirkung von Eisenchlorid auf *N, N'*-Diphenyl-indigo: (*N, N'*-Diphenyl-indigo), FeCl_3 .

0.5 g trockner *N, N'*-Diphenyl-indigo wurden in 50 ccm trockenem Acetonitril bei 30° unter allmählichem Zusatz von 0.6 g sublimiertem FeCl_3 geschüttelt und nach vollständiger Lösung des Farbstoffs die tiefblaue Flüssigkeit im Vakuum unter Abschluß der Feuchtigkeit auf 15 ccm eingedampft. Das nach längerem Stehen auf Eis abgeschiedene Reaktionsprodukt wird aus Acetonitril umkrystallisiert. Ausbeute 0.4 g. Man erhält auf diese Weise blauschwarze, glänzende Krystalle, die im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop starken Dichroismus zeigen. Die Verbindung ist schon löslich in Äther, Benzol und Eisessig, dagegen tritt mit Wasser oder Alkohol sofort Zersetzung ein. Beim Durchschütteln der in Äther aufgeschlämmten Verbindung mit konz. Natronlauge oder Pyridin tritt die bereits in der Einleitung näher beschriebene Erscheinung der Bildung eines roten, außerordentlich unbeständigen Zwischenproduktes der Zersetzung ein.

0.1234 g Sbst.: 0.0983 g AgCl. — 12.831, 10.418 mg Sbst.: 1.733, 1.400 mg Fe_2O_3 .

Ber. Cl 18.47, Fe 9.68. Gef. Cl 18.30, Fe 9.45, 9.50.

Auch beim *N, N'*-Diphenyl-7.7'-dimethyl-indigo wurde eine ganz analoge Fähigkeit der Komplexsalzbildung wie beim *N, N'*-Diphenyl-indigo festgestellt. Näher untersucht wurde z. B. auch die Einwirkung

von metallischem Kalium auf diesen Farbstoff, die beim *N, N'*-Diphenyl-indigo früher über eine Verbindung der Zusammensetzung $(C_{28}H_{18}O_2N_2)_2K$ zu einer Verbindung $(C_{28}H_{18}O_2N_2)K$ geführt hatte. Beim methylierten Farbstoff erhält man sofort einen sehr unbeständigen roten Körper, der ein Atom Kalium auf ein Mol. *N, N'*-Diphenyl-7.7'-dimethyl-indigo enthält.

0.1980 g Sbst.: 0.0370 g K_2SO_4 . — $(C_{30}H_{22}O_2N_2)K$. Ber. K 8.12. Gef. K 8.36.

Darstellung der Metallverbindungen des [2-Methyl-indyl]-[2'-methyl-indolyden]-methans, $C_{19}H_{16}N_2$.

Das Ausgangsmaterial wurde ohne den umständlichen Umweg von Scholtz folgendermaßen sofort in reiner, krystallisierter Form erhalten, während Ellinger nur ein amorphes Produkt erhalten konnte. Die aus 5 g 2-Methyl-indol und 15 g Ameisensäure beim Stehen erhaltene tiefrote Lösung des ameisensauren Salzes wird in viel Wasser eingegossen und von einem entstandenen Niederschlag abfiltriert. Im Filtrat wird durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelsäure das schwefelsaure Salz in Form von langen, roten Nadeln erhalten. Der Niederschlag wird nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Ammoniak digeriert, wobei die freie Base sofort als schön krystallisierter, orangegelber Körper, Schmp. 228°, erhalten wird. Ausbeute 4 g.

Kupferverbindung $(C_{19}H_{16}N_2)Cu$.

0.27 g des Ausgangsmaterials werden unter Luftabschluß in 15 ccm heißem Pyridin gelöst und unterhalb 85° mit einer Lösung von 0.35 g Cupriacetat tropfenweise versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Kupferverbindung in grünlich-metallglänzenden Krystallflittern aus, die mehrmals mit Pyridin ausgekocht wurden. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, ein Umkrystallisieren deshalb nicht möglich. Mit Säuren wird das Ausgangsmaterial regeneriert.

0.1314 g Sbst.: 0.3298 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 8.548 mg Sbst.: 0.670 ccm N (22°, 748 mm). — 11.918 mg Sbst.: 2.662 mg CuO.

Ber. C 67.7, H 4.80, N 8.40, Cu 18.9. Gef. C 68.4, H 4.95, N 8.93, Cu 17.71.

Silberverbindung $(C_{19}H_{16}N_2)Ag$.

0.27 g der Base, gelöst in 20 ccm Pyridin, werden bei 60° tropfenweise mit einer Lösung von 0.166 g Ag-Acetat in 5 ccm Pyridin versetzt, wobei sofort ein roter, in Pyridin und allen anderen Lösungsmitteln vollkommen unlöslicher Körper ausfällt, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 70° im Vakuum folgende Zahlen ergab:

9.990 mg Sbst.: 0.658 ccm N (23°, 748 mm). — 30.262 mg Sbst.: 8.430 mg Ag. Ber. N 7.37, Ag 28.27. Gef. N 7.31, Ag 27.86.

0.2148 g Ag-Verbindung gaben nach der Zersetzung mit Säure 0.1464 g über das Sulfat gereinigtes, krystallisiertes Ausgangsmaterial, Schmp. 228°, zurück (ber. 0.1485 g).

Eine Prüfung auf eventuell entstandene Essigsäure ist in beiden Fällen infolge gleichzeitiger, teilweiser Oxydation der Base nicht möglich.

Darstellung der Eisenchloridverbindung $(C_{19}H_{16}N_2), FeCl_3$.

0.4 g des Indol-Derivates werden in 20 ccm trockenem Acetonitril suspendiert und nach und nach 0.4 g wasserfreies $FeCl_3$ unter dauerndem Schütteln zugesetzt. Die erhaltene rotbraune Lösung wird im Vakuum bei 30° bis zur Abscheidung des Reaktionsproduktes eingeeengt. Das Produkt wird abfiltriert und unter starken Verlusten nochmals mit Acetonitril gedeckt;

es krystallisiert in prachtvoll glänzenden, grünen Prismen, die infolge ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht völlig vom überschüssigen FeCl_3 gereinigt werden konnten. Gegen Wasser zeigt der Körper eine größere Beständigkeit als die analogen Indigo-Derivate.

0.1964 g Sbst.: 0.2033 g AgCl . — 0.1410 g Sbst.: 0.0276 g Fe_2O_3 .

Ber. Cl 24.49, Fe 12.85. Gef. Cl 25.61, Fe 13.69.

Einwirkung von Alkalimetall auf das Indol-Derivat.

Die Base wird in trockenem Xylol im Schlenkschen Gefäß bei 140° mit einer Natrium-Kalium-Legierung geschüttelt. Die Umsetzung tritt im Gegensatz zu den Indigoiden sehr rasch und fast ohne Farbänderung ein, eine Abtrennung des Reaktionsproduktes vom Alkalimetall war in diesem Falle nicht möglich.

0.2703, 0.1950 g Sbst.: 10.5, 8.9 ccm H. Ber. 11.2, 8.4 ccm H.

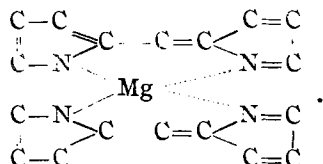
344. K. Kunz und K. Sehrbundt: Beitrag zur Kenntnis der komplexen Metallverbindungen des Chlorophylls (I.).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 20. Juni 1925.)

Zu den bedeutungsvollsten Ergebnissen der Willstätterschen Chlorophyll-Arbeiten gehört neben der experimentellen Bestätigung eines schon längst vermuteten Zusammenhangs mit dem Blutfarbstoff der Nachweis des Magnesiumkomplexes im Molekül des Blattgrüns. Seine Anwesenheit bedingt nicht allein die äußeren Eigenschaften dieses Farbstoffs wie Farbe und leichte Zersetzlichkeit, sie ist vielmehr auch ausschlaggebend für die pflanzenphysiologische Rolle des Blattgrüns bei der Assimilation der Kohlensäure. Schon Willstätter hat zur Erklärung seiner chemischen Funktionen die Anwesenheit des Magnesiums herangezogen und seine Wirkungsweise mit der großen Reaktionsfähigkeit der Grignard'schen Verbindungen in Parallele gesetzt.

Die von Willstätter angenommenen Bindungsverhältnisse des Metalls seien beim Grundkörper der Phylline, dem Äthiophyllin, erläutert, das außerdem über das metall-freie Äthioporphyrin mit dem Hämin in Verbindung steht, und in dessen vorläufiger Konstitutionsformel folgendes Ring-Skelett angenommen wurde:



Danach soll mit den beiden Valenzen, die an den Stickstoff zweier Pyrrol-Kerne gebunden sind, die Affinität des Metalls noch nicht erschöpft sein, es verbindet sich vielmehr mit zwei weiteren Pyrrol-Kernen zum Komplex. Die auffallende Ähnlichkeit der Chlorophylline mit den in den vorangehenden Untersuchungen beschriebenen Metallverbindungen indigoider Körper hatte zu einer Nachprüfung der Verhältnisse beim Blattgrün angeregt, über deren erste Ergebnisse in Folgendem berichtet werden soll.

Für die in dieser Arbeit beabsichtigten Untersuchungen scheinen besonders die beim alkalischen Abbau des Chlorophylls erhaltenen