

Darstellung aus Salvarsan und Silbernitrat wie bei den vorherigen Substanzen, Fällen mit Bicarbonat, Lösen mit wenig verdünnter Salpetersäure und Fällen durch verdünnte Salpetersäure im Überschub. Zentrifugieren, Waschen mit verdünnter Salpetersäure und Trocknen wie vorher. Ausbeute fast quantitativ. Braungelbe Substanz.

0,1210 g Sbst. (Jannasch u. Seidel) verbrauchten 7,8 n/10-Jod.

0,1451 g Sbst.: 0,0348 g AgCl.

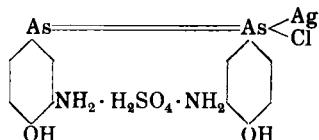
0,1105 g Sbst.: 7,9 ccm Stickstoff (17°, 761 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2AgCl \cdot 2NO_3H$ Ber. Ag 16,98 As 23,59 Cl 5,58 N 8,82
Gef. " 18,05 " 5,93 " 8,48
" 16,67 " 22,77 " 5,48 " 8,52

Auch diese Substanz läßt sich aus der alkalischen Lösung der Verbindung V als anfänglich brauner, dann braungelber Niederschlag fällen.

Gef. As. 21,33; Ag 18,94; 17,58; Cl 6,25; 5,78; N 7,86

Sulfat von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arseno-benzol-mono-silber-chlorid.



Die wie vorher mit Bicarbonat ausgefällt, gewaschene und dann aufgeschlammte Diamino-dioxy-arsenobenzol-silber-säure wird unter Eiskühlung mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, welch letztere addiert wird, ohne daß die Substanz in Lösung geht. Braungelbes Pulver. Unlöslich in Wasser. Zentrifugieren, Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, Trocknen in der Pistole wie oben. Ausbeute quantitativ.

0,2509 g Sbst. (Jannasch u. Seidel): 17,0 ccm n/10-Jod.

0,3141 g Sbst.: 0,0707 g AgCl (Aufschluß mit ammoniakalem Perhydrol und Ansäuern mit Salpetersäure).

0,2697 g Sbst.: 0,1271 g BaSO₄.



Ber. Ag 17,75 As 24,60 Cl 5,84 S 5,28
Gef. " 16,94 " 25,41 " 5,57 " 5,56

Auch diese Substanz erhält man durch Fällen einer alkalischen Lösung von Verbindung V.

Gef. As 25,36; Ag 16,67; Cl 5,48; S 5,95.

Titration von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arseno-benzol-mono-silber-chlorid mit Jod.

Die Substanz wurde nicht isoliert, sondern durch Mischen von Salvarsan und Silbernitrat in wässriger Lösung frisch dargestellt, entsprach also dem Chlorhydrat-nitrat der Formel IV.

0,1000 g Salvarsan in 100 ccm Wasser wurden mit 1,73 ccm n/10-Silbernitrat eine Stunde lang stehen gelassen. Die rote Lösung verbrauchte 13,60 ccm n/10-Jod und entfärbte sich unter Abscheidung von 0,0404 g AgJ.

0,1000 g Salvarsan in 100 ccm Wasser verbrauchten nach einstündiger Einwirkung von 1,91 ccm n/10-Silbernitrat, 14,05 ccm n/10-Jod unter Ausfallen von 0,443 g AgJ.

Auf 1 Mol. AgJ nach Gleichung (1) ber. J 8 Atome.

Gef. 7,90
7,45

Berechnet auf den Reingehalt des Salvarsans entspricht die Jodmenge der bekannten Tatsache¹⁵⁾, daß keine vollkommene Oxydation eintritt, sondern die Reaktion bis zu einem gewissen Grade wegen der Einwirkung des entstandenen Jodwasserstoffes auf die Arsenoverbindungen umkehrbar ist.

¹⁵⁾ Gaebel, C. 1911 II, 106.

Anmerkung von A. B i n z : Als ich im Jahre 1899 auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf über die Indigoküpe vortrug, fand meine erste Begegnung mit August Bernthsen statt. Die Folge war für mich eine fast zwanzigjährige, erst durch Übernahme der chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses endende Beziehung zur B. A. S. F. als deren auswärtiger Mitarbeiter. Meine Arbeiten führten mich vom Indigo und der Hydrosulfatküpe zu den Sulfoxylverbindungen und von diesen zum Salvarsangebiet¹⁶⁾. Ich veröffentlichte darum obenstehende Arbeit in Dankbarkeit und Verehrung für den hervorragenden Mann, dem das vorliegende Heft unserer Zeitschrift gewidmet ist. [A. 95.]

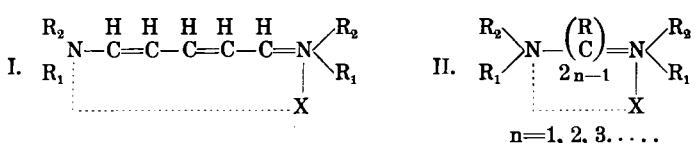
Über „vinylenhomologe“ Indol- und Pyrrol-Farbstoffe.

Von W. KÖNIG.

Mitgeteilt aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.

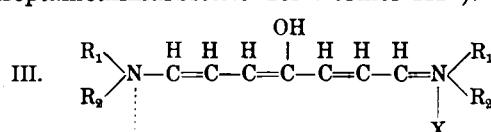
(Eingeg. 14.8. 1925.)

In einer größeren Reihe von meist noch unveröffentlichten Einzeluntersuchungen habe ich mit mehreren Schülern die Gesetzmäßigkeiten zu ergründen gesucht, welche die im Gefolge der streptostatischen Einfügung von Vinylengruppen in ein konjugiertes System auftretenden Lichtabsorptions-Verschiebungen und die oft damit parallel laufende Erhöhung des Farbstoffcharakters der betreffenden Substanzen regeln. Aus dem diesbezüglichen Material sei im folgenden Verschiedenes herausgegriffen, das zwar nicht die einfachsten Fälle¹⁾ betrifft, aber dafür in anderer Hinsicht mancherlei Lehrreiches bietet. Es handelt sich um besondere Polymethinfarbstoffe vom Typus der von Zincke und mir gleichzeitig entdeckten sogenannten „Pyridin-farbstoffe“ (I), die (als Pentamethinderivate) der allgemeinen Formel II untergeordnet werden können.



n=1, 2, 3....

Während von den Polymethinverbindungen II (für den Fall, daß R = H ist) nicht nur die eben erwähnten Vertreter mit n = 3 (Formel I), sondern auch solche mit n = 1 und 2, also die niedrigeren Vinylenhomologen (nämlich die Salze der Amidine bzw. der Claisenschen Dianilide des β-Oxyakroleins) bekannt geworden sind, kennen wir von den höheren Gliedern dieser Reihe, d.h. von den Hepta- und Nonamethinfarbstoffen — sofern es sich um reine Strepto-Polymethin-Abkömmlinge handelt — nur einige wenige Vertreter mit Hydroxyl als Substituent an einem Kohlenstoffatom der Kette. Es sind dies die vom Furfurakrolein derivierenden, von mir²⁾ beschriebenen Heptamethinfarbstoffe der Formel III³⁾.

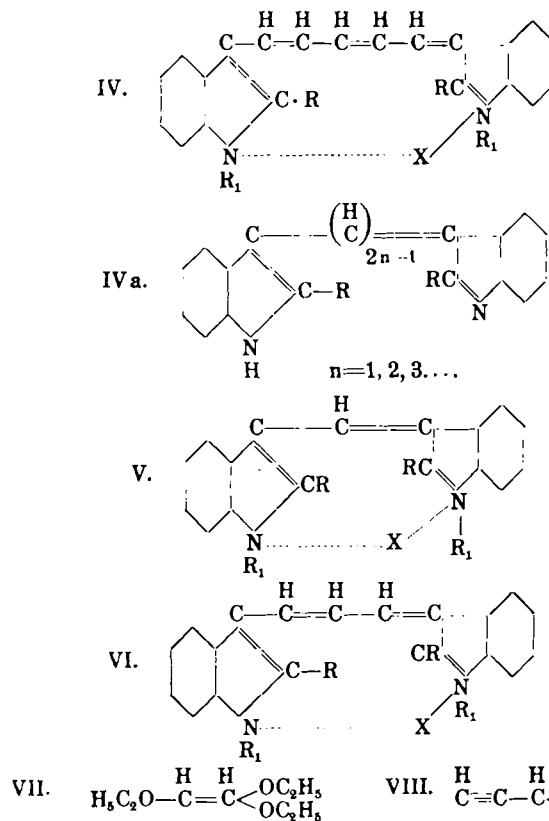


¹⁶⁾ Z. ang. Ch. 33, 266 (1920).

¹⁷⁾ Diese bleiben späteren Publikationen vorbehalten.

¹⁸⁾ Journ. pr. Ch. (2) 88, 193.

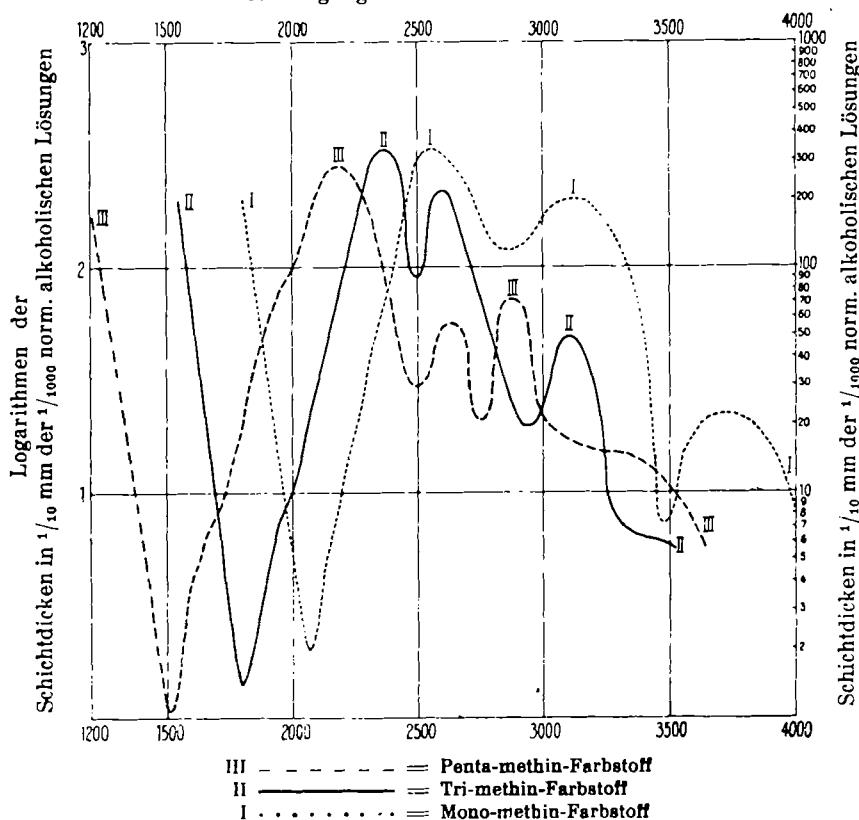
¹⁹⁾ Über die nächst höheren, bereits dargestellten Vinylen-Homologen dieser Reihe muß an anderer Stelle berichtet werden.



In der Gruppe der Heterocyclo-Polymerthinfarbstoffe, bei denen das Polymethinsystem nicht rein kettenförmig ausgestreckt ist, sondern an gewissen Stellen über Heteroringe hinwegläuft, sind dagegen Beispiele von Nonamethin-Verbindungen be-

Fig. 1.

Onium-Halochromie der Verbindungen IVa ($R = \text{CH}_3$, $n = 1, 2, 3$)
Schwingungszahlen

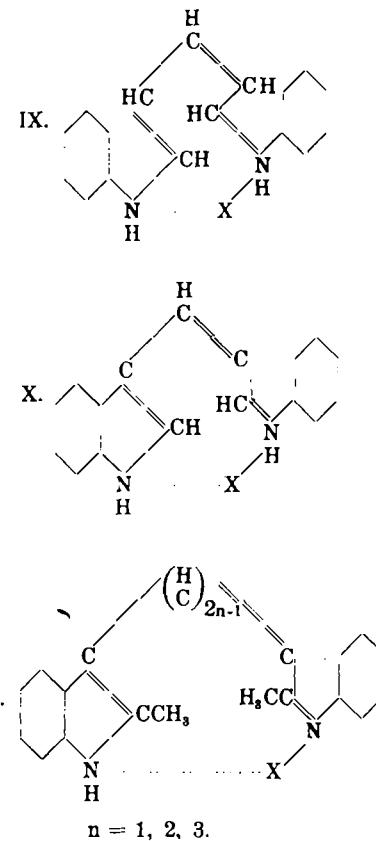


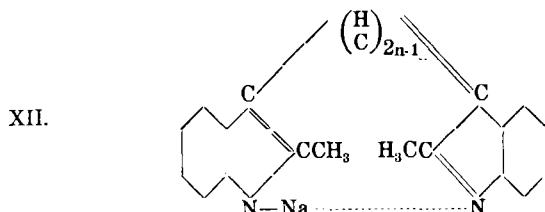
reits bekannt geworden in Gestalt der von Schreckenbach und mir⁴⁾ synthetisierten blauen

⁴⁾ Journ. pr. Ch. (2) 87, 241 [1913].

basischen Farbstoffe der Formel IV, die sich von roten Anhydrofarbbasen (IVa, $n = 3$) ableiten. Sie stellen die Di-vinylen-Homologen der von Ellinger⁵⁾, Plancher⁶⁾, und mir⁷⁾ gewonnenen orangefarbenen Farbsalze V dar. Zwischen IV und V fehlte nun noch das Bindeglied in Form der Mono-vinylen-Homologen von V; d. h. Heptamethinverbindungen VI waren bisher noch unbekannt. Vertreter dieses Typus lassen sich nun leicht nach Versuchen von Dr. K. P. Pelikan — was bereits vor vielen Jahren von mir angedeutet worden ist⁸⁾ — durch Einwirkung von β -Äthoxyakroleinacetal (VII) (das als Vinylenhomologes des von mir für die Darstellung der Verbindungen V empfohlenen ortho-Ameisenesters auffassbar ist) resp. von Propargylacetat (VIII) auf in β -Stellung unsubstituierte Indole in Form gut kristallisierender, rotvioletter Farbsalze gewinnen. Damit steht jetzt eine lückenlose Reihe von drei vinylenhomologen Farbstoffen zur Verfügung, die sich von der allgemeinen Formel II theoretisch auch so ableiten lassen, daß man in ihr für R_2 an den beiden endständigen Stickstoffatomen Aryl setzt und diesen Arylen zugleich die Funktion von R an zwei symmetrisch gelegenen Methingruppen zuerteilt, indem man sie substituierend — als Phenylengruppen — in die Polymethin-Kette eingreifen läßt.

Die Farbstoffe V, VI, IV sind also den Streptomethinderivaten II ($R_1 = \text{Aryl}$, $n = 3, 4, 5$) vergleichbar. Nimmt man als konkretes Beispiel $R = \text{Phenyl}$, $R_2 = \text{H}$, so ist es zunächst von Interesse, festzustellen, welchen Farbton auf der Faser resp. welches Hauptabsorptions-Maximum der einfachste Pyridinfarbstoff (IX) im Vergleich zu dem einfachsten Indolfarbstoff jener Reihe (X) aufweist; dadurch wird der Effekt der oben geschilderten inneren Substitution deutlich.

⁵⁾ Z. physiol. Chem. 62, 278 [1909].⁶⁾ Atti 16 (ser. 5a) 130 [1907].⁷⁾ Journ. pr. Ch. (2) 84, 202, 216 [1911].⁸⁾ Journ. pr. Ch. (2) 88, 210 [1913].



Aus der untenstehenden Tabelle (S. 747), wo eine Anzahl hier interessanter Farbsalze mit den Ostwaldschen Farbtönen ihrer Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle und mit ihren Absorptions-Maximis aufgeführt sind, ergibt sich ein sehr deutlicher bathochromer Effekt für den Übergang des Strepto- (IX) in den Heterocyclo-Polymethinfarbstoff (X). Merkwürdig ist hierbei, daß bei diesem einfachsten Indolfarbstoff sich die Hauptbande in zwei Einzelbanden aufgelöst hat: eine langwelligere, recht schwache, und eine etwas kurzwelligere, starke, die in ähnlichen Regionen liegt wie die einzige kräftige Bande von IX.

Weiter zeigt sich, daß die vom Methylketol (α -Methyl-indol) derivierenden Farbstoffe gegenüber den vom unsubstituierten Indol abgeleiteten, ja sogar gegenüber dem Farbstoff IX, eine nicht unbeträchtliche negative Farbverschiebung erkennen lassen, die offenbar lediglich auf die α -ständigen Methylgruppen zurückzuführen ist, ebenso wie die bei ihnen zustande gekommene Wiedervereinigung der beiden Banden von X zu einer einzigen.

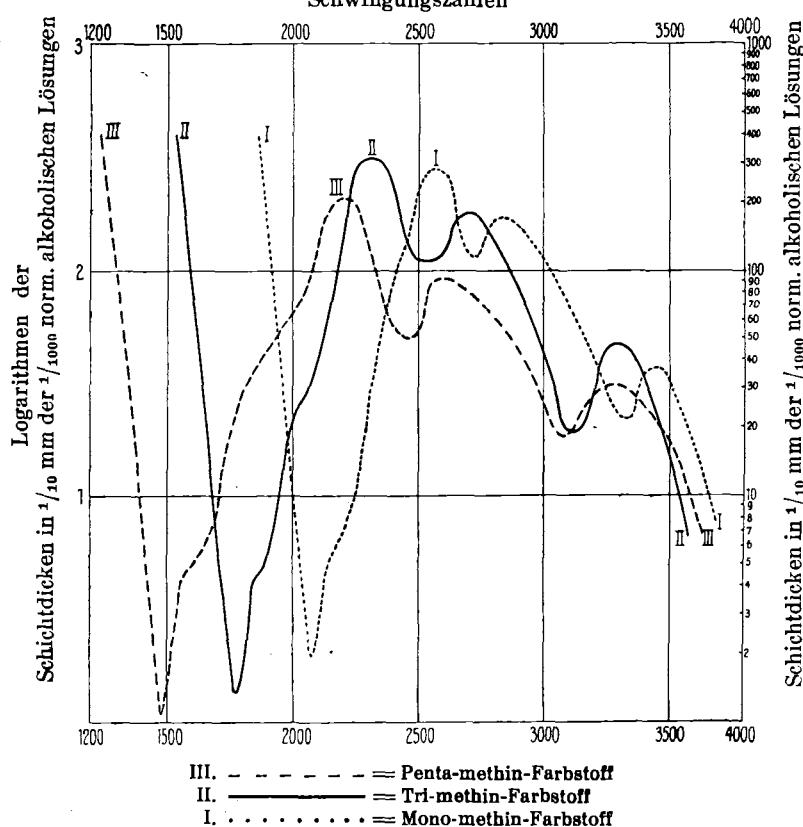
Zu wesentlich interessanteren Ergebnissen führt die Betrachtung der Farbstoff-Triade XI ($n = 1, 2, 3$; Nr. 3 bis 5 der Tabelle). Beim Übergang von Nr. 3 zu Nr. 4 ergibt sich pro Vinylengruppe — gemessen an der Verschiebung der Hauptabsorptionsmaxima — ein positiver Farbeffekt von $73 \mu\mu$. Dieser Betrag vergrößert sich beim Fortschreiten von Nr. 4 zu Nr. 5 ziemlich beträchtlich, denn er beträgt hier $103 \mu\mu$. Hinzuweisen ist auf die bemerkenswerte Tatsache, daß bei dieser Triade jedem „Vinylen-Sprung“ ein gleicher Sprung um je 20 Einheiten der Ostwaldschen Farbskala entspricht.

Die Frage, welche Wirkung die Kettenverlängerung auf den Gesamtcharakter der Absorption ausübt, wie er sich in den Absorptionskurven qualitativ ausdrückt, läßt sich durch einen Blick auf Fig. 1 beantworten, wo die diesbezüglichen Verhältnisse für die gleiche Triade XI dargestellt sind. Man erkennt, daß diese vinylenhomologen Farbstoffe, trotz ihrer verhältnismäßig kompliziert gebauten Absorptionsspektren, doch eine außerordentlich weitgehende Familienähnlichkeit aufweisen. Sie bilden in dieser Hinsicht ein noch instruktiveres Beispiel als die von mir früher beschriebene Dyade in der Reihe der 2,2'-Chinocyanine⁹⁾.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser spektroskopischen und spektrographischen Untersuchungen, die gemeinsam mit Dr. Mietzsch durchgeführt wurden, ist dies, daß die drei „oniumhalochromen“ gerung auf den Gesamtcharakter der Absorptionskurven der Fig. 1, nach Form und Lage den in Fig. 2 dargestellten der analogen „aci-halochromen“ Substanzen XII äußerst ähnlich sind. Letztere konnten zwar noch nicht in reinem Zustand isoliert werden, sie bilden sich aber zweifellos bei der Zufügung von Ätznatron oder Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung der Anhydrobasen (IVa) der Farbstoff XI. Dank dem bekannten sauren Charakter der am Stickstoff unsubstituierten Indole und Pyrrole, der sie mit Phenolen oder allgemeiner mit Enolen

vergleichen läßt, haben jene Farbbasen IVa die Fähigkeit, Alkalialalte — die allerdings leicht hydrolysierbar sind — zu bilden. Die Lage der Absorptions-Maxima dieser acihalochromen Substanzen ist bei dem niedrigsten Gliede ($n = 1$) fast genauso wie bei den entsprechenden oniumhalochromen Verbindungen, während sich bei Einführung von Vinylengruppen eine — allerdings ziemlich geringfügige — Differenz bei beiden Salzreihen herausbildet, so zwar, daß die Alkalialalte mit Zunahme der Kettenlänge einen kleinen positiven Farbeffekt gegenüber den Säuresalzen aufweisen; mit anderen Worten: die Anhydrosäuren (IVa) von XI, die identisch sind mit den ψ -Säuren von XII und die ihre Eigenfarbe mit wachsendem n von Gelb über Orange nach Rot verschieben, geben sowohl mit starken Säuren wie mit Ätzalkalien, sofern die Hydrolyse ausgeschaltet wird, in großen Zügen den gleichen Farbeffekt. Auch die Absorptions-Maxima von Nr. 2 und Nr. 6a der Tabelle, sowie die von Nr. 9 und Nr. 10 sind nahezu identisch. Das sind lehrreiche Beispiele für den auch sonst¹⁰⁾, aber nicht in so guter Übereinstimmung, beobachteten Parallel-Lauf von Onium- und Aci-Halochromie. Analoge Verhältnisse haben sich auch noch bei zahlreichen anderen Indol-Polymethin-Farbstoffen ergeben, worüber gelegentlich später berichtet werden soll.

Fig. 2.
Aci-Halochromie der Verbindungen IVa ($R = CH_3, n = 1, 2, 3$)
Schwingungszahlen



Hier sei nur noch einer speziellen Anwendung der oben erwähnten Propargylacetalsynthese Erwähnung getan, die deshalb Interesse beanspruchen darf, weil sie zur Darstellung eines Vinylen-Homologen (XIV) des von Piloty¹¹⁾ und später von H. Fischer¹²⁾ synthetisierten „Pyrrol-

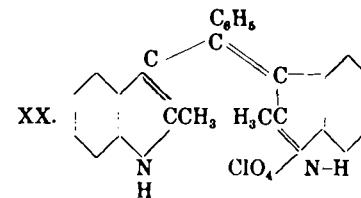
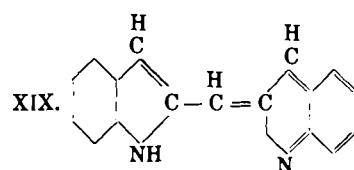
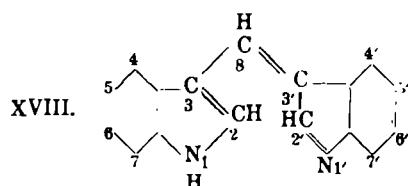
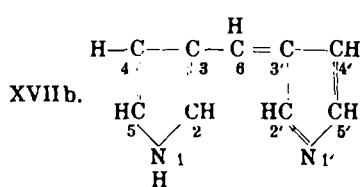
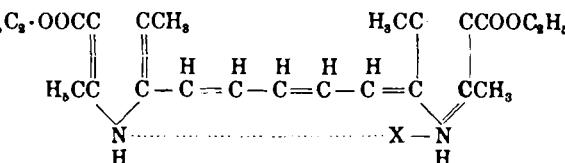
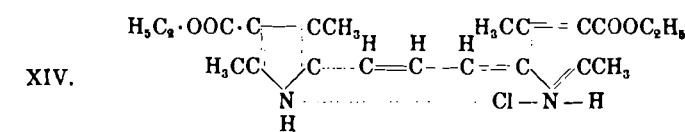
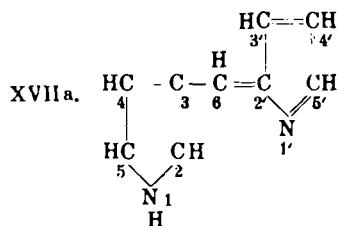
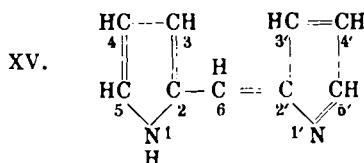
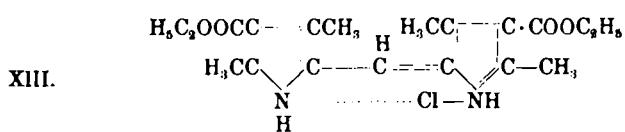
¹⁰⁾ z. B. beim Benzaurin.

¹¹⁾ B. 47, 2544 [1914].

¹²⁾ B. 55, 1947 [1922].

Methens“ XIII geführt hat, das seinerseits darum von Bedeutung ist, weil seine Muttersubstanz (XV) zweifellos auch die des Blut- und wahrscheinlich auch die des Blattfarbstoffs darstellt.

Jenes Vinylenhomologe XIV, das zu XIII im Verhältnis eines Tri- zu einem Mono-Methinfarbstoff steht, hat sich als ein sehr gut kristallisierender, in Anbetracht des Nichtvorhandenseins von irgendwelchen Benzolkernen auffallend tief gefärbter, nämlich violetter basischer Farbstoff, erwiesen, der tannierte Baumwolle etwa im Tone 46 der Ostwald-Skala anfärbt. Der Effekt der streptostatischen Einfügung einer Vinylengruppe ist also hier etwas beträchtlicher als bei dem analogen Indolfarbstoff-Paar (XI, $n=1$ oder 2). Er beträgt rund $100 \mu\mu$ und behält diesen Wert bei, wenn man von den „Onium“- zu den „Aci“-Salzen (Nr. 13 und 14 der Tabelle) übergeht.

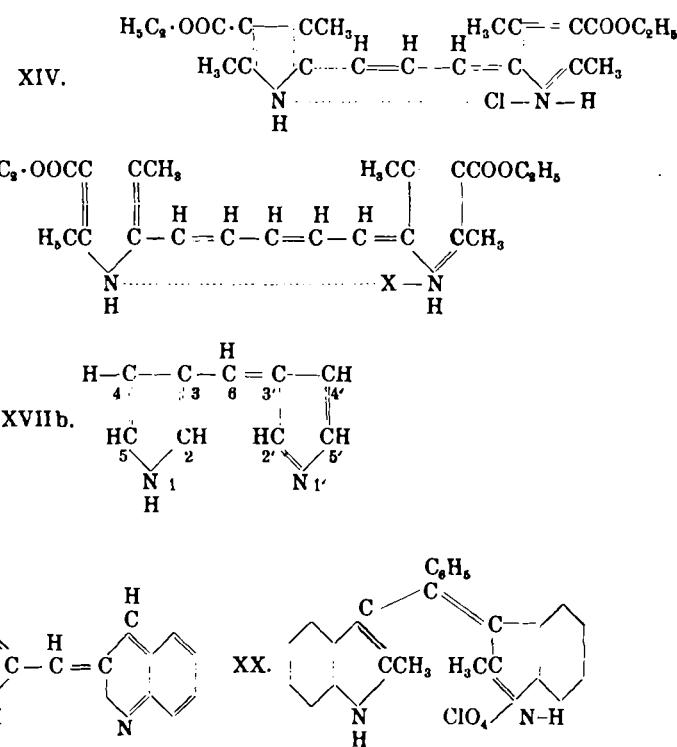


Versuche, die zwischen den beiden α -Stellungen der Pyrrolkerne ausgespannte Polymethinkette — so wie im Falle der Indolderivate XI — mit Hilfe von Bromcyanpyridin noch weiter zu verlängern, führten zu einem blauen Farbstoff, der höchstwahrscheinlich nach der Lage seines wiederum um rund $100 \mu\mu$ nach längeren Wellen verschobenen Hauptabsorptionsmaximums das gesuchte nächsthöhere Vinylenhomologe (XVI) von XIV repräsentiert. Seine Reindarstellung — es entstehen dabei gewisse interessante Nebenprodukte — ist allerdings noch nicht gelungen¹³⁾.

Die Versuche in der Pyrrolreihe sind — insbesondere von Dipl.-Ing. Hausdörfer — auch noch nach anderen Richtungen hin ausgedehnt worden und haben z. B. bei Verwendung der Benaryschen Oxypyrrole¹⁴⁾ ganz ähnliche Ergebnisse geliefert. Ihre Publikation wird jedoch in anderem Zusammenhang erfolgen, nämlich im Anschluß an eine weitere, sehr interessante Reihe von Polymethinverbindungen, die aus Phloroglucin und verwandten mehrwertigen Phenolen von

Mietzsch¹⁵⁾ dargestellt worden sind und den oben beschriebenen Farbstoffen in ihren Absorptionsverhältnissen außerordentlich ähneln.

Zum Schluß sei noch die Nomenklatur der hier behandelten Substanzen diskutiert. Man kann diese Farbstoffe zwar als Indyl-indolyden- oder als Pyrryl-pyrrolyden-Methane-, Propylene-, -Piperylene usw. bezeichnen, ich halte es aber, um die zusammengehörigen vinylenhomologen Verbindungen durch gleichartige Bezeichnungen zu charakterisieren, für angebracht, so zu verfahren, wie es bekanntlich Friedländer¹⁶⁾ in der Reihe der indigoiden Farbstoffe getan hat und wie ich es später in der Cyaninreihe nachgeahmt¹⁷⁾ habe: nämlich den theoretisch einfachsten, heute zwar noch unbekannten, aber sicherlich gelben Mono-methin-Farbstoff der Pyrrolreihe, der in drei Spielarten XV, XVIIa, XVIIb exi-



stieren kann, als Farbbase oder Pseudosäure mit dem Trivialnamen „Pyrroflavin“ zu belegen. Danach wäre XV als 2,2'-, XVIIa als 3,2'- und XVIIb als 3,3'-Pyrroflavin zu bezeichnen. Die davon abgeleiteten Oniumsalze würden dann die allgemeine Bezeichnung „Pyrroflaviniumchlorid“ (-bromid, -jodid usw.) bekommen, die acihalochromen Verbindungen würden Pyrroflavin-natrium usw. heißen. Das oben erwähnte Indolderivat IVa, ($R=H$, $n=1$) müßte man dann als 3,3'-Bis-indol-pyrroflavin oder, da seine Salze rot aussehen, mit einem besonderen Namen gemäß der in XVIII dargestellten Bezeichnung als 3,3'-Indorhodin bzw. als Indorhodinium-chlorid oder Indorhodinium-natrium bezeichnen. Ihm könnte sich später noch das zurzeit unbekannte 2,2'-Indorhodin (XIX) als Stammvater einer isomeren

¹⁵⁾ Fr. Mietzsch: Über den Parallelismus kationischer und anionischer Halochromie bei Polymethinfarbstoffen aus mehrwertigen Phenolen und Indolen. Dr.-Ing.-Dissert. Dresden 1922.

¹⁶⁾ B. 41, 722 [1908].

¹⁷⁾ B. 55, 3306 [1922].

¹³⁾ Die Bearbeitung wird fortgesetzt.

¹⁴⁾ B. 46, 1386 [1913].

Absorptions-Maxima und Farbtöne von Polymethin-Farbstoffen aus Indolen und Pyrrolen.

	Formel	Farbton n. Ostwald	Absorptions-Maxima der alkohol. Lö- sungen in $\mu\mu$
1.		20	492
2.		27	532 482
3.	desgl. R = CH ₃ , n = 1	18	482 350 290
4.	desgl. R = CH ₃ , n = 2	38	555 400 340
5.	desgl. R = CH ₃ , n = 3	58	658 400 360
6.a.		—	526 486
6.	desgl. R = CH ₃ , n = 1	—	482 370 300
7.	desgl. R = CH ₃ , n = 2	—	560 395 320
8.	desgl. R = CH ₃ , n = 3	—	677 405 330
9.		30	518
10.		—	526
11.		8	464
12.	desgl. n = 2	46	567
13.	desgl. n = 3	blau	663

	Formel	Farbton n. Ostwald	Absorptions-Maxima der alkohol. Lö- sungen in $\mu\mu$
14.		—	484
15.	desgl. n = 2	—	586

Reihe von Indolfarbstoffen anschließen, ebenso wie die analoge 3,2-Verbindung.

Die Vinylenhomologen sind dann durch die Präfixe: *strepto*-*Monovinyl*, -*Di*-, -*Tri*- usw. -*vinylen* zu charakterisieren. Hiernach käme beispielsweise dem oben erwähnten Chlorhydrat des Pilotyschen Methens (XIV) der Name 3,5,3',5'-Tetramethyl-1,4-dicarbäthoxy-2,2'-pyrroflaviniumchlorid zu, während das zu den Indolfarbstoffen gehörige Emil Fischer'sche, lange bekannte Rosindol XX als 2,2'-Dimethyl-8-phenyl-indorhodinium-salz zu bezeichnen wäre. Das oben erwähnte blaue Farbsalz XI (n = 3) bekäme dann die Bezeichnung 3,3'-*strepto*-*Di-vinyl*-2,2'-dimethyl-indorhodinium-perchlorat. Auch auf hierher gehörige asymmetrische Farbstoffe lässt sich diese Nomenklatur gegebenenfalls übertragen, wenn man die oben erwähnten Friedländer'schen Vorschläge sinngemäß benutzt.

Beschreibung der Versuche.
3,3'-*strepto*-*Monovinyl*-2,2'-dimethyl-indorhodinium-perchlorat (XI, n = 2).

10 g Methylketol werden zusammen mit 3,7 g Propargylacetal und etwa zwei Äquivalenten Überchlorsäure 1 Std. am Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Schon während des Kochens scheiden sich dunkle, metallisch glänzende Kristallchen ab, die nach dem Absaugen prächtig grün schillern und durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in noch schönerer Form erhalten werden können. Die Ausbeute an dem in Wasser fast unlöslichen, in Alkohol und Nitrobenzol in der Wärme leichter mit violetter Farbe löslichen Produkt beträgt etwa 7 g. Das Farbsalz hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, es verpufft oberhalb 280°. Die Absorptionsmaxima in Äthylalkohol liegen bei 555, 400 und 340 $\mu\mu$.

Bei dem Versuche, das entsprechende Chlorid in analoger Weise zu gewinnen, wurden schöne, lange, violette Nadeln gebildet, die in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure ziemlich leicht löslich waren und auf tannierter Baumwolle ein klares, rotstichiges Violett erzeugten. Analysenrein war dieses Salz indessen noch nicht zu bekommen, da es die bei seinem höheren Vinylenhomologen früher¹⁸⁾ festgestellte Tendenz zur Aufnahme weiterer Salzsäureinoleküle ebenfalls besitzt. Dagegen konnte das Bromid in prächtig grünschillernden Kristallen durch Ausköchen des entsprechenden Rohproduktes mit Aceton leicht erhalten werden.

0,1956 g des Perchlorats gaben 0,0699 g AgCl
Ber. für C₂₁H₁₈O₄N₂Cl
Cl 8,89 %

Gef. Cl 8,84 %

¹⁸⁾ Journ. pr. Ch. (2) 87, 244 (1913).

0,1624 g des Bromids gaben 0,0807 g AgBr
 Ber. für $C_{21}H_{19}N_2Br$
 Br 21,1 % Gef.
 Br 21,15 %

Die Anhydrobase (IV a, n = 2, R = CH₃) bildet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Bromids oder Chlorids mit etwas Ammoniak und überschüssigem Wasser als feinkristallinische, dunkelbraune Masse, die über 250° schmilzt und sich in Alkohol, Aceton und anderen organischen Solventien leicht mit orangeroter Farbe löst. Ihr Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung zeigt eine im Vergleich zu den von ihr derivierenden Farbsalzen viel weniger „persistente“, ziemlich verwaschene breite Bande mit dem Boden bei ungefähr 475 μμ. Durch Zugabe von Natriumäthylat oder konzentrierter Natronlauge geht sie in das im theoretischen Teil erwähnte, prachtvoll karminrote, scharf selektiv absorbierende Natriumsalz der Formel XII (n = 2) über, dessen Hauptabsorptionsbande ihr Maximum bei 560 μμ hat, während die Nebenbanden bei 395 und 320 μμ spektrophotographisch festgestellt wurden.

3,3'-strepto-Monovinyl-en-2,2',5,5'-tetra-methyl-indorhodinium-perchlorat.

Dieses Farbsalz läßt sich in besonders schön ausgebildeten grünschillernden Nadeln, ganz analog dem Methylketolderivat, aus 2,5-Dimethylindol und Progargylacetal bzw. β-Äthoxyakroleinacetal, gewinnen. Alkohol löst den Farbstoff mit violetter Farbe. Das Absorptionsmaximum ist nur um etwa 5 μμ positiv verschoben gegenüber dem seines niedrigeren Homologen, XI, n = 2, da es in Äthylalkohol bei 560 μμ liegt. Mit starken Alkalien gibt die Substanz ebenfalls — über eine orangefarbene lösliche Farbbase hinweg — ein tiefblaurotes Natriumsalz mit der Hauptbande bei etwa 564 μμ.

2,2'-strepto-Monovinyl-en-3,5,3',5'-tetra-methyl-4,4'-dicarbäthoxy-pyrroflavium-chlorid (XIV)¹⁹⁾.

Die Gewinnung dieses prächtig violettblau schimmernde Nadeln darstellenden Farbsalzes, dessen Schmelzpunkt bei 211° liegt, erfolgt ganz konform der der analogen Indolderivate durch Umsetzung von 2 Mol. 1,3-Dimethyl-2-carbäthoxy-pyrrol mit 1 Mol. Progargylacetal in alkoholisch-salzsaurer Lösung. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der theoretischen. Der Farbstoff ist ziemlich schwer löslich in Alkohol mit violetter Farbe (Absorptionsmaximum: 567 μμ), sehr wenig löslich in Wasser; doch gelingt es, mit ihm in essigsaurer Bade-tannierte Baumwolle in sehr klarem Violett anzufärben.

¹⁹⁾ Bearbeitet von W. Hoffmann (vgl. „Beiträge zur Kenntnis der Polymethin-Farbstoffe aus Indolen und Pyrrolen“, Dissert. Dresden, 1924.

Mit reinem Wasser erleidet der Farbstoff leicht teilweise, mit Ammoniak völlige hydrolytische Spaltung, wobei die rotbraune, in Alkohol orangefarbene lösliche und dort ein sehr unscharfes, verhältnismäßig hoch liegendes Absorptionsmaximum bei etwa 490 μμ zeigende Anhydrobase entsteht, die sich ihrerseits mit Ätzalkalien weiter in das reinviolette Natriumsalz, das 2,2'-strepto-Monovinyl-en-3,5,3',5'-tetra-methyl-4,4'-dicarbäthoxy-pyrroflavin-natrium umzuwandeln vermag, dessen Absorptionsmaximum bei 586 μμ liegt.

0,1602 g des aus Methylalkohol umkristallisierten und dann im Vakuum bei 70° getrockneten Farbstoff-chlorids gaben 0,0570 g AgCl

$C_{21}H_{27}O_4N_2Cl$ Ber. Cl : 8,73 Gef. Cl 8,80
 [A. 137.]

Neue Apparate.

Filterkonusse aus porösem keramischen Material.

Von der Porzellan-Manufaktur W. Haldenwanger in Spandau wird neuerdings ein Filtergerät hergestellt, das gegenüber den verschiedenen bisher üblichen, namentlich in der präparativen Chemie verwendeten Filtern erhebliche Vorteile bietet. Das aus einer hochporösen Spezialmasse gefertigte Filter besteht aus einem Konus von der Form eines glatten Papierfilters, an dessen Stelle es in einen Glastrichter passender Größe eingesetzt wird. Zum Filtrieren unter Druck wird ein konischer Gummiring um den oberen Rand gelegt, so daß zwischen Filter und Glastrichter luftdichter Abschluß erfolgt. Der Trichter wird dann mittels durchbohrten Gummistopfens auf die Saugflasche aufgesetzt.

Die Filtriergeschwindigkeit der neuen Filterkonusse ist sehr groß, sie beträgt für 100 ccm $\frac{1}{2}$ Minuten, ist also nur wenig geringer als die eines Papierfilters; unter Druck an der Wasserstrahlpumpe erfolgt die Filtration momentan. Der Vorteil dieser Filter ist hauptsächlich darin zu sehen, daß schleimige Niederschläge, wie zum Beispiel mit Ammoniak gefälltes Aluminiumhydroxyd sich sehr glatt filtrieren und auswaschen lassen. Eine Verstopfung der Poren konnte hierbei nicht beobachtet werden, der Niederschlag läßt sich von der ziemlich glatten Oberfläche bequem und sauber ablösen. Das Material ist gegen Temperaturschwankungen unempfindlich und nimmt beim Filtrieren beliebig heißer Flüssigkeiten keinen Schaden. Besonders hervorzuheben ist der Umstand, daß auch konzentrierte Säuren und Laugen oder auch stark oxydierende Lösungen wie Permanganat ohne das Filtermaterial anzugreifen filtriert werden können. Da das Filter nach dem Gebrauch durch Waschen oder Einlegen in eine geeignete Waschlösung leicht gereinigt werden kann und von unbegrenzter Verwendungsdauer ist, dürfte es bei an sich schon billigem Herstellungspreis ein wohlfeiles und vielseitig verwendbares Gerät darstellen, das ich nach meinen bisherigen Erfahrungen bestens empfehlen kann.

R. Schwarz.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Teer, Nebenprodukte.

Christian Reinhard, Hersfeld. Vorrichtung zur Abscheidung von Koks aus Feuerungsrückständen, wobei in einem wasser-gefüllten Behälter die Feuerungsrückstände durch Erzeugung einer Strömung in der Weise getrennt werden, daß die leichteren Koksteile aufwärts einer Austragvorrichtung zu bewegen und die absinkenden Schlacken unter einer bis unter den Wirkungsbereich der Strömung hinabgehenden Teilwand hindurch in ein Sonderabteil gelangen und dort für sich gehoben werden, dad. gek., daß das Scheidegut auf einem im Wasser liegenden geneigten Schüttelrost unter einer ummantelten, in der Scheide-flüssigkeit um eine senkrechte Achse rotierenden Schnecke entlanggeführt wird, wobei diese Schnecke einen Saugstrom er-

zeugt, welcher die leichteren Teile in die Schnecke hineinsaugt, während die Schlacke von dem Schüttelrost unter der bekannten Teilwand hindurch in das Austragabteil gelangt. — Bei Verwendung eines solchen Saugstromes wird die Wirbelbildung völlig vermieden, was auf das Separationsgut eine äußerst günstige Wirkung hat, weil dieses unbedingt gleichmäßig dem Saugstrom folgt und nicht ausweichen kann, wie es bei einem Druckstrom der Fall ist. Zeichn. (D. R. P. 413 609, Kl. 1 a, vom 1. 4. 1923, ausg. 12. 5. 1925.) dn.

Arthur Cobbaert, Brüssel. Verfahren zur trockenen Kühlung von glühendem Koks oder Halbkoks, 1. dad. gek., daß die mit dem Koks in Berührung kommende Luft verdünnt wird, um die durch Verbrennung verlorene Koksmenge zu vermindern und eine Expansion der inaktiven Gase sowie deren rasche Ab-