

$\alpha$ -Methylnitroimidazol zum Verwechseln ähnlich ist. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, schmilzt bei 252° und krystallisiert in langen Nadeln.

0.1676 g Sbst.: 0.2596 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O. — 0.1107 g Sbst.: 27.8 ccm N (16°, 765 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 42.53, H 5.00, N 29.79.  
Gef. » 42.24, » 5.09, » 29.55.

Für diese Verbindung ist die Konstitution eindeutig als die eines  $\alpha, \mu$ -Dimethyl- $\beta$ -nitro-imidazols,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \geqslant \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , festgelegt. Ob auch im Nitroimidazol, im  $\alpha$ -Methylnitroimidazol und im  $\alpha, N$ -Dimethyl-nitroimidazol die Nitrogruppe am  $\beta$ -Kohlenstoffatom steht, ist nicht untersucht worden.

Auch das  $\alpha, \mu$ -Dimethyl- $\beta$ -nitro-imidazol, dessen farblose, wäßrige Lösung neutral reagiert, löst sich mit intensiv gelber Farbe in Kalilauge auf. Nach Hantzsch<sup>1)</sup> sollen die gelben Salze der Nitrokörper die Gruppe C:NO.OK enthalten. Eine solche Formulierung ist aber in den hier besprochenen Fällen nur dann möglich, wenn eine Wanderung der Doppelbindungen im Imidazolring angenommen wird. Dem Kaliumsalz müßte dann die Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \geqslant \text{C} \cdot \text{CH}_3$  zugeschrieben werden, so daß es sich von einem Icimidazol  $\text{CH} : \text{N} \geqslant \text{CH}$   $\text{CH}_2 \cdot \text{N}$  ableiten würde. Die am Stickstoff alkylierten Imidazole können in eine solche Isoform nicht übergehen; tatsächlich sind denn auch, wie oben erwähnt, die N-Alkyl-nitro-imidazole nicht befähigt, mit Alkalien Salze zu bilden.

### 113. G. Barger: Die Konstitution des »Dichlor-piperonals«.

(Eingegangen am 19. Februar 1909.)

Aus der im vorletzten Hefte dieser Berichte<sup>2)</sup> enthaltenen Mitteilung Hrn. Pauly's ersehe ich, daß er sich der von Delange<sup>3)</sup> aufgestellten und alsdann von mir<sup>4)</sup> weiter begründeten Konstitution des »Dichlorpiperonals« anschließt. Nach Hrn. Pauly's Ansicht wäre die Auffassung dieser Verbindung als cyclisches Carbonat noch nicht

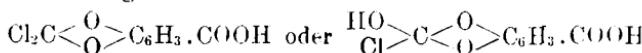
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3137 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 417 [1909]. <sup>3)</sup> Compt. rend. 144, 1278 [1907].

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 93, 563 [1908].

sicher festgestellt, denn es fehlt in immer noch an einem strikten Beweise für die Konstitution«.

Der Irrtum, welcher bei der Aufstellung der älteren Formel für Dichlorpiperonal gemacht wurde, ist eben dem Umstand zuzuschreiben, daß in der Muttersubstanz dieses Körpers, nämlich dem Tetrachlorpiperonal, zwei verschiedene Paare von Chloratomen sich befinden. Andere Dichlormethylenderivate aber, welche Delange z. B. aus Methylenäthylbrenzcatechin, aus Methylenpropyl- und Methylenisopropylbrenzcatechin, aus Piperonylsäureäthylester und ich aus dem einfachsten Repräsentanten dieser Klasse, dem Methylenbrenzcatechin, darstellte, werden sofort durch kaltes Wasser in chlorireie cyclische Carbonate umgewandelt. Außerdem gelang es mir zu zeigen, daß die entsprechende Verbindung aus Piperonylsäure nicht die von Fittig und Remsen angenommene Formel



besitzt, sondern daß diese als das cyclische Carbonat des Protocatechusäurechlorids,  $\text{OC}=\text{O} > \text{C}_6\text{H}_3\text{.COCl}$ , zu betrachten ist. Analog war auch das Ergebnis des in Gemeinschaft mit Herrn Ewins<sup>1)</sup> unternommenen Studiums von Verbindungen mit zwei Brenzcatechin-Resten.

Diese Analogien sowohl, wie die Entdeckung von Delange, daß das Pauly'sche Protocatechualdehydcarbonat sich mit Chlorphosphor nur zum »Dichlorpiperonal«, nicht aber zum »Tetrachlorpiperonal« umsetzt, ließen damals schon auf die Unrichtigkeit der Fittig-Remsenschen Formel schließen. Hr. Pauly sah sich anfangs aber durch die Reaktion zwischen Piperonal und Chlorschwefel (D.R.P. 165727) veranlaßt, dem Dichlorpiperonal eine Sonderstellung einzuräumen und es nicht als ein cyclisches Carbonat aufzufassen. Es ist eben die ganz analoge Reaktion zwischen Piperonal und Thionylchlorid, welche mich vor Jahresfrist zu dem, wie ich glaube, strikten Beweis der Carbonatformel führte. Wie ich damals und bald darauf Hoering und Baum<sup>2)</sup> zeigten, wird Piperonal von Thionylchlorid bei relativ niedriger Temperatur in Piperonal dichlorid,  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{:C}_6\text{H}_3\text{.CHCl}_2$  umgewandelt. Letztere Verbindung enthält noch die Methylengruppe, denn sie wird durch Ameisensäure wieder in Piperonal übergeführt. Bei etwa 180° wurde die Methylengruppe jedoch auch angegriffen, und es resultierte »Dichlorpiperonal«, dessen zwei Chloratome noch in der Aldehydgruppe sein müßten. Die Methylengruppe war also sofort zur Carbonylgruppe oxydiert worden.

<sup>1)</sup> Barger und Ewins, Journ. Chem. Soc. **93**, 735 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1917 [1908].

Die Wirkung des Schwefelchlorids ist offenbar der des Thionylchlorids sehr ähnlich, nur ist die Oxydationsstufe des Schwefels im ersteren Chlorid zu niedrig, so daß der auftretende elementare Schwefel, wie Pauly neuerdings gefunden hat, durch späteres Einleiten von Chlor beseitigt werden muß. Ich benutzte immer einen Überschuß von Thionylchlorid, so daß es nur zur Bildung von Schwefelchlorid kam, nicht aber von Schwefel.

Paulys Annahme, daß sich aus Chlorschwefel und Piperonal primär eine Dichlormethylenverbindung bilde, ist wohl nur wenig wahrscheinlich; Thionylchlorid jedenfalls greift, wie gesagt, unter etwa 180° nur die Aldehydgruppe an.

Die von Pauly gefundene interessante Tatsache, daß sich »Dichlorpiperonal« zum Carbonat des Methylbrenzatechins reduzieren läßt, ist zwar ein strikter Beweis der Unrichtigkeit der Fittig-Remsenschen Formel; ein solcher scheint mir jedoch, wie aus den obigen Bemerkungen hervorgeht, bereits vorher durch die mittels Thionylchlorid ausgeführte Reaktion von mir geliefert zu sein.

Brockwell Hall, Herne Hill, London S. E.

#### 114. P. Friedländer:

#### Über den Farbstoff des antiken Purpurs aus *murex brandaris*.

[Mitteilung aus dem Chem. Labor. d. K. K. Technol. Gewerbemuseums zu Wien.]  
(Eingeg. am 10. Februar 1909; vorgetr. vom Verf. in der Sitzung am 11. Jan. 1909.)

In einer früheren vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> berichtete ich über die Isolierung und einige Reaktionen des Farbstoffs, der durch Belichtung der Drüsen von *murex brandaris* entsteht und konstatierte die Verschiedenheit desselben von Indigblau wie von Thioindigo, sowie die Zugehörigkeit zu den indigoiden Farbstoffen. Für die Verarbeitung von *murex brandaris* war für mich bestimmend, daß diese Schnecke am besten mit der Beschreibung der von Plinius als *purpura* bezeichneten übereinstimmt, die in erster Linie für die Herstellung der Purpurfärbungen des Altertums benutzt wurde. Allerdings wurden auch noch andere Murex-Arten wie *murex trunculus*, *erinaceus*, ferner *purpura haemostoma* (vermutlich identisch mit *buccinum* des Plinius) und *lapillus* (?) verwendet, anscheinend nur, um Nuancendifferenzen hervorzurufen, die sich von Rotviolett bis Blauviolett erstreckten; doch geht die Bevorzugung von *murex brandaris* aus der Zusammen-

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 28, 991.