

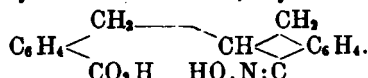
188. Hermann Leuchs und Hubert Rauch¹⁾:
 Über eine neue Art von Umlagerung bei Oximen gewisser
 Ketone. (Über Spirane, VIII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

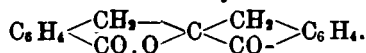
(Eingegangen am 14. August 1915.)

Neben vielen anderen Mitteln ist auch das Acetylchlorid zur Herbeiführung der Beckmannschen Umlagerung verwendet worden. Wir waren deshalb überrascht, als wir bei einem damit ausgeführten Versuch weder eine solche noch die Bildung eines Acetylderivates, sondern einen ganz andern Verlauf eintreten sahen.

In dem von uns untersuchten Fall handelte es sich um das Oxim des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrindons²⁾:

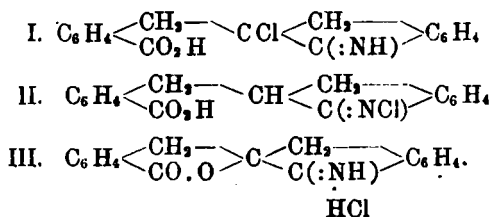


Als dieses mit 5 Tln. Acetylchlorid eine Stunde im Rohr auf 95° erhitzt wurde, lieferte es eine braune Lösung. Nach der Zersetzung mit Wasser gab der dunkle Niederschlag an Äther eine Substanz ab, die in einer Ausbeute von $\frac{1}{3}$ des Oxims gewonnen wurde und sich nach allen Eigenschaften und der Analyse als das von Stickstoff freie Lacton, das Dihydro-isocumarin-1-hydrindon-3.2-spiran erwies:



In der wäßrigen Lösung aber befand sich eine reichliche Menge von Salmiak.

Durch weitere Versuche stellten wir fest, daß die gleiche Umsetzung durch Acetylchlorid auch in der Kälte herbeigeführt wird. Der farblose Niederschlag des Oxims verschwand in einigen Stunden und an seine Stelle traten grünliche, kleine Krystalle, die ein Zwischenprodukt darstellten. Sie ließen sich wegen ihrer Empfindlichkeit nicht reinigen; aber die Analyse sprach einigermaßen dafür, daß in ihnen im wesentlichen ein Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$ vorlag, dem man eine der folgenden Formeln zuschreiben kann:



¹⁾ Bei einzelnen Versuchen war Hr. L. Lock beteiligt.

²⁾ H. Leuchs und J. Wutke, B. 46, 2430 [1913].

Das Verhalten des Körpers gegen wasserhaltige Mittel weist auf die Formel III eines Salzes des Dihydroisocumarin-1-hydrindon-imin-3.2-spirans hin; denn er verwandelte sich mit Wasser übergossen zu mehr als zwei Dritteln in das oben erwähnte Lacton, zu dem er also eine Zwischenstufe bildet.

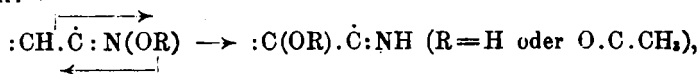
Das Nebenprodukt schien das Oxim der Säure zu sein, das wohl als eine Verunreinigung des Niederschlages vorhanden gewesen war oder sich aus einem andern Stoff, vielleicht einem stereoisomeren Acetylderivat zurückbildete.

Die Formel I ist deshalb wenig wahrscheinlich, weil sie bei der Hydrolyse zunächst das β -Chlor- β -(benzyl-o-carbonsäure)- α -hydrindon entstehen lassen müßte und diese Säure nur bei Gegenwart von Basen (oder in fester Form bei 154°) in das Lacton übergeht.

Wie der erste Versuch gezeigt hat, wird dieses aber auch bei der Hydrolyse in stark saurer Lösung erhalten und ferner auch, wenn man die Zerlegung der Zwischenstufe mit verdünnter Salzsäure vornimmt.

Für die Formel II gilt das Gleiche, da sie für die Lactonbildung natürlich den Übergang in Formel I voraussetzt, auch wäre von einem Körper II. Abscheidung von Jod aus Jodwasserstoff zu erwarten¹⁾.

Wir glauben deshalb auch nicht, daß eines dieser Chloride eine Zwischenstufe der Reaktion darstellt, sondern denken eher an einen unmittelbaren Austausch von Hydroxyl oder Acetoxyl gegen Wasserstoff:



weil dabei Körper entstehen, die wohl ohne weiteres in das Lacton übergehen.

Die Chlorylverbindung bildet sich vermutlich bei der wirklichen Beckmannschen Umlagerung, die wir auch bei dem Oxim der Säure durch Phosphorpentachtorid in Äther bewirken konnten und die zu ganz anderen Körpern führt, wie später dargelegt wird.

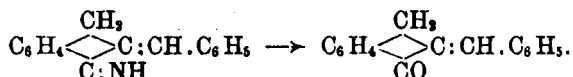
Man könnte die Reaktion vielleicht durch eine sogenannte Umlagerung zweiter Art erklären, wobei die Gruppe $:\text{CH}:\dot{\text{C}}:\text{N}(\text{OH})$ in $:\text{CH}(\text{OH})\dot{\text{C}}:\text{N}$ übergeht. Auf dem Weg über den Iminoäther, das Säurechlorid und das Imin des Lactons $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2$ ließe sich dieses selbst entstanden denken. Allein ein Eintritt solcher Reaktionen ist unter den Bedingungen vielleicht teilweise gar nicht möglich und würde durch andere Umsetzungen, so etwa die Lactonbildung zwischen dem Carboxyl und dem Rest $:\text{CH}(\text{OH})$ gestört.

¹⁾ Vergl. Stieglitz und Peterson, B. 43, 782 [1910].

Um diese Erklärung jedoch völlig auszuschließen, haben wir die Wirkung des Acetylchlorids auf das einfachere, aber ganz ähnliche β -Benzyl-hydrindon-oxim untersucht.

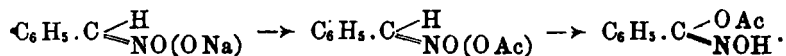
Es fand auch hier schon in der Kälte eine Einwirkung statt, die das Oxim zu 25 % in gelbe Krystalle verwandelte. Sie sind ziemlich beständig und konnten durch Umlösen aus Alkohol fast rein erhalten werden. Sie entsprachen der Formel $C_{16}H_{14}NCl$, und wir fassen sie als das salzsaure Salz des β -Benzal-hydrindon-imins auf.

Denn beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zerfiel der Körper ziemlich glatt in Chlorammonium und das bekannte β -Benzal-hydrindon, das aus Benzaldehyd und α -Hydrindon wie aus α -Benzylzimtsäure dargestellt worden war:



Das Endergebnis der Einwirkung von Hydroxylamin und Acetylchlorid ist also hier wie im ersten Fall eine Oxydation: die Verwandlung des β -Benzyl- in das β -Benzal-hydrindon.

Es mag hier angeführt werden, daß Hydroxylamin in manchen Fällen oxydierend wirkt. So werden Mercaptane in Disulfide¹⁾ verwandelt, Hydrochinone in Chinonoxime²⁾. Eine größere Ähnlichkeit dürfte aber bei der Einwirkung des Acetylchlorids auf Phenylnitro-methan-natrium bestehen, wo sich Acetbenzhydroxamsäure³⁾ offenbar so bildet:



Es ist ferner die Beobachtung von Sommer und Templin⁴⁾ anzuführen, wonach die aus Chlorsulfonsäure und Hydroxylamin hergestellte Hydroxylamin-isomonosulfosäure oder Amidosulfopersäure, $(HO)O_2S.O.NH_2$, die als ein α - oder O -Acylderivat des Hydroxylamins erscheint, stark oxydierend wirkt.

Ob es sich bei der beschriebenen Umlagerung um eine allgemeinere Reaktion handelt, haben wir noch nicht feststellen können. Bedingung dafür ist jedenfalls die Anwesenheit von Wasserstoff am α -C-Atom, das vielleicht tertiär sein muß.

Im Einklang damit steht, daß wir bei einem andern Körper dieser Gruppe, dem einfachen Oxim des Bis-hydrindon- β , β -spirans sogar bei 95° nur die Bildung eines Acetylabbkömmlings erzielen konnten.

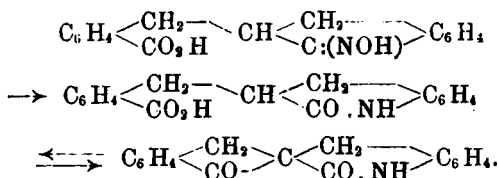
¹⁾ B. 21, 1471 [1888].

²⁾ B. 20, 613 [1887]; 43, 1246, 1247 [1910].

³⁾ C. 1900, I, 177.

⁴⁾ B. 47, 1221 [1914].

Die oben erwähnte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindonoxim lieferte das normale Produkt, eine Säure, die noch eine Säureamidgruppe enthält:



Die Säure war allerdings zum größten Teil weiter verändert, indem sie unter Wasserabspaltung, vielleicht auf dem Weg über das Säurechlorid, in ihr spiranartiges Anhydrid übergegangen war. Wir fassen die Verbindungen auf als das 3-(Benzyl-*o*-carbonsäure)-dihydro-carbostyryl und das 1-Hydrindon-dihydro-carbostyryl-2.3-spiran und zwar wegen des leichten Übergangs beider Körper in einander, der mit Phosphorpentachlorid und beim Schmelzen von der Säure zum Spiran, durch *n*-Lauge und heiße Schwefelsäure von diesem zur Säure führt. Wir sehen die Ursache dieser Umsetzungen in der β -Stellung der Carbonylgruppen und der α -Stellung von $:\text{CH}$ zum Carbonyl, wie dies auch bei dem sich ähnlich verhaltenden Bis- α -hydrindon- β,β -spiran und der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ der Fall¹⁾ ist.

Das schon früher aus dem Monoxim dieses Spirans erhaltene Umlagerungsprodukt²⁾ wäre demnach als 1-Hydrindon-dihydroisocarbostyryl-2.3-spiran anzusehen. Es scheint in der Tat durch Schwefelsäure und Natronlauge nicht in glatter Weise verändert zu werden.

Oxim des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrindons und Acetylchlorid: Oxydation zum Lacton $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Das verwendete Acetylchlorid war frisch fraktioniert. Eine reichliche Menge davon hinterließ nach dem Zersetzen mit Wasser und Eindampfen nur eine Spur Rückstand, der mit Molybdänsäure als Phosphorsäure erkannt wurde.

Versuch I. 2 g des bei 188° schmelzenden Oxims wurden mit 10 ccm Acetylchlorid eine Stunde im Rohr auf 95° erhitzt. Dabei löste sich der Stoff mit brauner Farbe völlig auf. Man goß schließlich in Wasser und saugte den entstandenen festen Niederschlag ab. Das Filtrat schüttelte man noch mit reinem Chloroform aus und dampfte es unter niederem Druck ein. Es blieben mehr als 0.2 g

¹⁾ B. 45, 195 [1912]. ²⁾ B. 46, 2429 [1913].

Salmiak zurück. (Krystallform, Entwicklung von Ammoniak mit kalter Kalilauge.)

Der noch Stickstoff enthaltende Niederschlag wurde entweder durch Auskochen mit einigen 100 ccm Äther aufgearbeitet, dessen Rückstand man aus Alkohol zur Krystallisation brachte, oder durch unmittelbares Aufnehmen in Alkohol, woraus der neue Körper nach der Behandlung mit Tierkohle auskrystallisierte. In beiden Fällen erhielt man unter Verarbeitung der Mutterlauge 0.7 g Substanz.

Für die Analyse löste man sie aus heißem Alkohol um. Die rechtwinkligen, flachen Prismen enthielten kein Wasser und waren frei von Stickstoff.

0.1507 g Sbst.: 0.4274 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (264). Ber. C 77.26, H 4.55.

Gef. » 77.35, » 4.65.

Nach dem Ergebnis der Analyse und dem Schmp. 154° liegt in ihm das Dihydro-isocumarin-hydrindon-spiran vor. In der Tat stimmen auch alle andern Eigenschaften überein, und die Mischprobe bestätigte die Identität.

Versuch II. 2 g Oxim der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ wurden mit 40 ccm Acetylchlorid übergossen. Nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit gelb gefärbt und an Stelle des allmählich verschwindenden farblosen Körpers begann ein grünlichgelber auszukrystallisieren. Man ließ unter häufigem Umschütteln 1—2 Tage stehen, filtrierte dann den Niederschlag unter Nachwaschen mit Chlorid und trocknete ihn im Exsiccator. Seine Menge war 1.6 g. Da eine Reinigung nicht möglich war, wurde das Rohprodukt analysiert.

0.1423 g Sbst.: 0.3270 g CO_2 , 0.0562 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 61.43, H 4.66.

Gef. » 62.67, » 4.39.

Der Körper begann sich gegen 200° zu zersetzen und schmolz bei 223° unter Aufschäumen und Braunfärbung. Er löst sich in organischen Mitteln nicht oder nur unter Zersetzung. Auch kaltes Wasser zerlegt ihn sofort. Der Körper scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod ab.

Bei einem Versuch wurde die aus 2 g Oxim erhaltene Menge von 1.6 g mit 80 ccm Wasser eine Stunde lang digeriert. Dann fügte man Sodalösung hinzu und saugte den bleibenden Niederschlag ab. Seine Menge war 0.95 g und er schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 154° , war also das Lacton $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Das alkalische Filtrat, das Salzsäure und Ammoniak enthielt, gab beim Ansäuern 0.40 g einer stickstoffhaltigen Säure, die nach

der Krystallform und dem Schmelzpunkt nicht ganz reines Oxim zu sein schien. In gleicher Weise verlief die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure, auch wenn bei der Aufarbeitung Soda vermieden wurde.

Beckmannsche Umlagerung des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrindon-oxims.

1.68 g der oximierten Säure ($\frac{6}{1000}$ Mol.) wurden in 35 ccm trockenem Äther mit 2.52 g Phosphorpentachlorid ($\frac{13}{1000}$ Mol.) zusammengebracht. Beim Umschütteln verschwanden beide Substanzen, während sich ein gelbes Pulver absetzte, das nach 2-tägigem Stehen teilweise braun und schmierig wurde.

Man filtrierte unter Nachwaschen mit Äther und zersetzte den Niederschlag mit Eiswasser, worauf mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Den Rückstand davon erwärmte man gelinde mit wenig Alkohol, woraus sich 0.4 g farblose Blättchen abschieden. Eine geringe Menge davon konnte noch aus der Ätherlösung in ähnlicher Weise gewonnen werden.

Versuche mit einem und vier Molekülen Pentachlorid gaben geringere Ausbeuten.

Für die Analyse wurde der Körper zweimal aus heißem Eisessig umgelöst. Man erhielt $\frac{2}{3}$ wieder als glänzende, schiefe, vierseitige Blättchen vom Schmp. 268°, die bei 100° und 12 mm nichts an Gewicht verloren.

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.56, H 4.94, N 5.31.

Gef. » 77.10, » 5.05, » 5.40.

Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln schwer oder kaum löslich, wie dies in Äther der Fall ist.

Der Stoff hat dieselbe Zusammensetzung wie das Umlagerungsprodukt des Monoxims $C_{17}H_{13}O_2N$ vom Bis-hydrindon-spiran. Er unterscheidet sich aber von diesem, das aus Alkohol und aus Eisessig in Nadeln krystallisiert, durch den höheren Schmp. 268° gegen 255°, der bei der Mischprobe auf 210–230° herabgedrückt wird.

Ob bei beiden Umlagerungen nicht auch daneben das isomere Produkt entsteht, können wir nicht entscheiden.

Die Untersuchung der Mutterlaugen erfolgte bei einem Versuch, wo 10.8 g Säure verwendet wurden, so: Das Eisessig-Filtrat vom Umkrystallisieren wurde eingedampft und der Rückstand mit 20 ccm Eisessig auf 100° erwärmt. Man saugte in der Hitze ab und krystallisierte den Niederschlag aus heißem Alkohol um. Man erhielt so 0.5 g Nadeln einer bei 235° schmelzenden Säure.

Die gleiche Substanz wurde in einer Menge von 0.3 g aus dem ersten alkoholischen Filtrat isoliert, indem dessen Rückstand mit Soda-

lösung und Chloroform behandelt wurde. Durch Ansäuern der alkalischen Schicht erhielt man dann die Säure vom Schmp. 235°. Sie erwies sich als identisch mit dem unten beschriebenen Aufspaltungsprodukt des bei 268° schmelzenden Spirans.

Aufspaltung des Amids $C_{17}H_{15}O_2N$ durch Schwefelsäure und durch Natronlauge zum 3-(Benzyl-*o*-carbonsäure)-dihydrocarbostyryl.

1 g des bei 268° schmelzenden Stoffes wurde mit 30 ccm 75-proz. Schwefelsäure 5 Minuten auf 160–170° erhitzt. Dabei erfolgte Lösung und auch beim Abkühlen fiel nichts aus. Man verdünnte deshalb mit Eiswasser und saugte den fast farblosen Niederschlag ab. Bei der Behandlung mit wäßriger Soda ging fast alles bis auf eine geringe Menge des Ausgangsstoffes in Lösung. Nach dem Filtrieren fällte man den Körper wieder mit Salzsäure und krystallisierte ihn zuerst aus 100 Tln. Alkohol, dann aus Eisessig um. Man erhielt farblose Nadeln, die von 217° an sinterten und um 235° unter Gasentwicklung schmolzen.

$C_{17}H_{15}O_2N$ (281). Ber. C 72.59, H 5.34, N 4.98.
Gef. » 72.29, » 5.56, » 5.20.

Die Säure spaltet bei 235° Wasser ab und geht in das bei 268° schmelzende Amid über. Sie ist in organischen Mitteln meist sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heißem Eisessig.

0.5 g Amid $C_{17}H_{15}O_2N$ wurden mit 4 ccm *n*-Lauge (2 Mol.) 2½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei trat unter Verbrauch von einem Molekül Alkali fast völlige Lösung ein. Man filtrierte, säuerte an und krystallisierte die erhaltenen 0.45 g aus Eisessig um. Man erhielt Nadeln oder zugespitzte Prismen, die sich beim Erhitzen wie die Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ verhielten.

Acetylderivat des Monoxims vom Bis-hydrindon-spiran.

Das Monoxim war durch Behandlung mit Äther und Tierkohle in Benzollösung gereinigt und schmolz bei 214°.

0.5 g wurden mit 10 ccm Acetylchlorid eine Stunde auf 95° erhitzt. Zersetzen der entstandenen Lösung mit Wasser lieferte 0.45 g festes, fast farbloses Produkt. Umlösen aus heißem Alkohol unter Zufügung von Tierkohle verwandelte es in grobe, schiefe, vierseitige Tafeln, die viel Stickstoff enthielten. Bei 78° und 12 mm änderten sie ihr Gewicht nicht.

$C_{19}H_{15}O_3N$ (305). Ber. C 74.75, H 4.92.
Gef. » 74.69, » 5.15.

Der Stoff färbt sich von 180° an gelb, dann braun und schmilzt um 200–205°. Auch im Vakuum ist kein scharfer Punkt zu beobachten.

Der Körper ist in organischen Mitteln meist ziemlich leicht löslich; von verdünnten Säuren und Alkalien wird er nicht aufgenommen.

Oxim des β -Benzyl- α -hydrindons.

Das Keton war in der früher beschriebenen Weise¹⁾ durch katalytische Zersetzung des Dibenzyl-essigsäurechlorids mit Metaphosphorsäure dargestellt und nach der Vorschrift gereinigt.

10 g des Ketons wurden mit 200 ccm absolutem Alkohol und einer Lösung von 6.2 g salzsauerm Hydroxylamin (2 Mol.) in 8 ccm Wasser und 6.6 ccm 10*n*-Natronlauge (1.5 Mol.) zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Dann verdünnte man mit dem gleichen Volumen Wasser und kühlte ab, wobei das Oxim als farbloser Niederschlag ausfiel. Die Ausbeute war 10 g (ber. 10.7 g).

Für die Analyse löste man den Körper aus wenig heißem Alkohol um und trocknete die ausgefallenen feinen Nadeln an der Luft.

$C_{16}H_{15}ON$ (237). Ber. C 81.01, H 6.33, N 5.91.

Gef. • 80.83, • 6.18, • 5.87.

Das Oxim schmilzt unveränderlich bei 122–123°²⁾ zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 131° klar wird. Ob der unscharfe Schmelzpunkt auf die Anwesenheit eines Stereoisomeren oder auf eine Umwandlung zwischen solchen zu schieben ist, können wir nicht entscheiden. Nach dem Ergebnis der Analyse lag jedenfalls ein strukturell einheitliches Oxim vor. Der Körper ist in organischen Mitteln meist leicht löslich, in Petroläther sehr wenig, reichlich in heißem Ligroin, kaum in Wasser, nicht in Natronlauge. Er ist nicht dauernd haltbar; eine Probe verwandelte sich im Laufe mehrerer Wochen in ein hellbraunes Harz.

Einwirkung von Acetylchlorid und Übergang in das Hydrochlorid des β -Benzal-hydrindon-imins.

3 g Oxim wurden bei 0° mit 30 ccm Acetylchlorid übergossen. Der zuerst entstandene dicke Brei farbloser Krystalle löste sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unter Gelbfärbung und an seine Stelle trat ein neuer gelber Niederschlag. Nach 24 Stunden filtrierte

¹⁾ B. 46, 2211 [1913].

²⁾ Dieses Oxim hatte vielleicht schon C. A. Cutts in Händen. B. 47, 1657 [1914].

man ihn ab und wusch ihn mit Acetylchlorid nach. Seine Menge war 0.75 g.

Er stellte aus 200 ccm heißem, absolutem Alkohol umkrystallisiert schief abgeschnittene, glänzende, massive Prismen von citronengelber Farbe dar, deren Gewicht sich bei 100° und 12 mm Druck nicht änderte.

$C_{16}H_{14}NCl$ (255.5). Ber. C 75.10, H 5.50, N 5.50.
Gef. » 74.40, 74.50, » 5.30, 5.52, » 5.20.

Die Verbindung verfärbt sich von 210° an und zersetzt sich allmählich. Sie reizt die Nasenschleimhäute so stark, daß man sie nur unter dem Abzug handhaben kann. Sie ist in den meisten organischen Mitteln kaum löslich; aus heißem Eisessig krystallisiert sie anscheinend unverändert.

Bei längerem Kochen mit wäßrigem Alkohol wird sie zersetzt. Von kaltem Wasser wird sie nicht allzuschwer gelöst; beim Erwärmen oder auf Zusatz von Soda trübt sich die Lösung durch die Abscheidung eines Öles. Die wäßrige Lösung gab mit angesäuertem Jodkalium einen gelben Niederschlag; freies Jod war nicht nachzuweisen. Das ursprüngliche Acetylchloridfiltrat lieferte nach der Zersetzung mit Eiswasser ein gelbes dickes Öl, dessen Reinigung nicht ausführbar war.

Verwandlung von $C_{16}H_{14}NCl$ in β -Benzal-hydrindon.

0.4 g der gelben Prismen wurden in kaltem Wasser gelöst, worauf man eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmte. Die trübe Flüssigkeit zog man nach dem Erkalten mit Chloroform aus, dessen Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurde: 0.3 g. Die wäßrige Schicht enthielt Chlorammonium.

Die Krystalle, rechtwinklige gelbliche Tafeln, bisweilen Nadeln, enthielten lufttrocken kein Wasser. Sie waren frei von Stickstoff und Chlor.

$C_{16}H_{12}O$ (220). Ber. C 87.27, H 5.45.
Gef. » 87.35, » 5.52.

Der Körper ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwerer in Alkohol, wenig in Ligroin.

Er schmilzt langsam erhitzt bei 113° (unkorr.). Nach der Analyse und den Eigenschaften stellt er das β -Benzal-hydrindon dar, das zuerst aus α -Hydrindon und Benzaldehyd¹⁾, später aus Benzylzimtsäure²⁾ gewonnen worden ist. Die Beschreibung des Körpers

¹⁾ Soc. 65, 498. ²⁾ J. pr. [2] 62, 546.

an letzterer Stelle stimmt in allen Einzelheiten mit unseren Beobachtungen überein.

Auch beim Erwärmen mit *n*-Salzsäure gehen die gelben Prismen des Körpers $C_{16}H_{14}NCl$ in Benzal-hydrindon über, wenn die Hydrolyse auch, vielleicht wegen der geringeren Löslichkeit, langsamer erfolgt.

189. Richard Willstätter und Arthur Stoll: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure.

(Erste vorläufige Mitteilung¹⁾: Über die Beziehungen zwischen Chlorophyllgehalt und assimilatorischer Leistung der Blätter.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 12. August 1915; vorgetr. in der Sitzung vom 12. Juli 1915.)

Einleitung.

Die Kenntnis des Chlorophylls in Bezug auf Zusammensetzung, chemische Eigenschaften und quantitative Bestimmung hat uns als Grundlage gedient, um eine Untersuchung der chemischen Einrichtungen des Assimilationsapparates der grünen Gewächse in Angriff zu nehmen. Wir wollen versuchen, dadurch den Verlauf der Assimilationsreaktion näher kennen zu lernen.

Es ist festgestellt worden, daß die grünen Pflanzen der verschiedenen Klassen den gleichen Blattfarbstoff hervorbringen, und es ist gelungen, ihn zu isolieren und in seine Komponenten aufzulösen. Die Chlorophyllkörner enthalten nämlich ein Gemisch von zwei grünen Farbstoffen, Chlorophyll a und b, und zwei gelben Pigmenten, Carotin und Xanthophyll, zu welchen sich in der Klasse der Phäophyceen ein drittes Carotinoid, das Fucoxanthin, gesellt. Das blaugrüne Chlorophyll a und das gelblichgrüne Chlorophyll b sind komplexe Magnesiumverbindungen von ähnlicher Zusammensetzung; es ist noch nicht gelungen, die beiden Komponenten wechselseitig in einander überzuführen.

Für die quantitative Bestimmung des Chlorophylls in den Pflanzenteilen dienen uns colorimetrische Methoden, welche die Anwendung

¹⁾ Diese vorläufige Mitteilung ist hervorgegangen aus dem ersten Kapitel des in den Sitzungsberichten der Kgl. Preuß. Akad. der Wissensch. 1915, S. 322 veröffentlichten Vortrags: »Über die chemischen Einrichtungen des Assimilationsapparates« und aus der an gleicher Stelle S. 524 erschienenen Untersuchung: »Über die Assimilation ergrünender Blätter«.