

3. Als einzige charakterisierbare Umwandlungsproducte der Stärke durch Diastase konnten 3 Dextrine (Amylo-, Erythro- und Achroodextrin) und 2 Zuckerarten (Isomaltose und Maltose) nachgewiesen werden.

4. Der Umstand, dass vor der Maltose stets die Isomaltose auftritt, legt die Annahme nahe, dass die Dextrine und damit die Stärke aus Isomaltosegruppen zusammengesetzt sind.

Mit dem Studium des Abbaues der Stärke unter dem Einflusse von Säure sind wir zur Zeit beschäftigt. Wir hoffen, in nicht allzu ferner Zeit darüber berichten zu können.

München, im August 1893.

487. H. Wichelhaus: Ueber α - und β -Naphtalin-Indigo.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. October vom Verf.)

Nachdem die verschiedenen Indigo-Synthesen dazu geführt haben, auch neue Indigo-Arten, die das Benzol zur Grundlage haben, herzustellen, blieb die Frage offen, ob man diese Reactionen auf Naphtalin übertragen, also zu Naphtalin-Indigo gelangen könne.

Dies ist mehrfach versucht worden, namentlich unter Benutzung der Heumann'schen Indigo-Synthese, jedoch ohne Erfolg. Auch ich kann bestätigen, dass eine einfache Uebertragung des angeführten Verfahrens nicht zum Ziele führt.

Dennoch kann man nicht sagen, dass die Sache so liegt, wie bei der Einwirkung von Glyoxal auf aromatische Amine, welche aus Anilin das Anilid der Anilidoessigsäure, dagegen aus Naphtylamin Naphtoxindol, also ganz verschiedene Verbindungen entstehen lässt¹⁾. Vielmehr gelingt es, Naphtalin-Indigo und zwar in isomeren Formen herzustellen, wenn man, wie folgt, arbeitet.

Eine grössere Menge von wasserfreiem Natriumacetat, 50 Gewichtstheile, wird mit etwas gewöhnlicher Essigsäure, verrieben und nach einiger Zeit, wenn die Masse wieder trocken geworden, mit 16 Gewichtstheilen Chloressigsäure und 24 Gewichtstheilen α - oder β -Naphtylamin in einem geräumigen eisernen Gefäss unter beständigem Umrühren zusammengeschmolzen. Bei etwa 120° tritt starkes Aufschäumen und schliesslich gegen 180° Gelbwerden der Masse ein, die nun schnell wieder zusammenfällt und fast trocken wird. Dann giebt man unter fortgesetztem Umrühren Kali, 50 Gewichtstheile, pulverisirt oder in kleineren Stücken, zu und steigert die Temperatur bis gegen 290°, indem man für freien Abzug der von 220° stark auftretenden

¹⁾ O. Hinsberg, diese Berichte 21, 110.

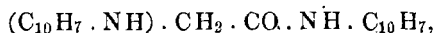
Dämpfe Sorge trägt. Wenn die letzteren sich grünlich färben und am Glasstabe herausgenommene Proben ein dunkelbraunes, fast schwarzes, blasiges Aussehen haben und beim Eintauchen in warmes Wasser, unter Durchschütteln von Luft, grüne Ausscheidungen geben, unterbricht man die Arbeit, und kühlt durch Einsetzen der Schale in kaltes Wasser möglichst schnell ab. Nachdem man die in kleinere Stücke zerschlagene Schmelze in viel heissem Wasser unter Durchblasen von Luft gelöst hat, filtrirt man und behandelt den schwärzlich-grünen Rückstand noch mit salzsäurehaltigem, heissem Wasser. Sollten trotzdem noch Verunreinigungen zurückbleiben, welche den Farbstoff beim Kochen mit Wasser zusammenschmelzen lassen, wodurch die Reduction verhindert werden würde, so beseitigt man dieselben durch Extraction mit Aether. Die völlige Reinigung des Farbstoffs geschieht dann entweder durch wiederholte Reduction, nach dem unten angegebenen Verfahren, oder besser durch einmalige Reduction mit darauf folgender Krystallisation aus Anilin.

Die Analysen der reinen Producte ergaben Folgendes:

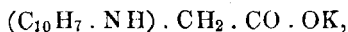
Ber. für $C_{24}H_{14}N_2O_2$.

		Procente: C 79.56, H 3.87, N 7.59.
Gef. {	α -Naphtalin-Indigo	» 79.80, » 4.10, » 7.91.
	β - »	» 79.10, » 4.33, » 7.42.

Der Unterschied des zum Ziele führenden Verfahrens von der Glycinschmelze liegt auf der Hand. In der aus Naphtylamin und Chloressigsäure gebildeten Schmelze sind neutrale Verbindungen, wie das Naphtalid,



anzunehmen und diese können sehr wohl Indigo liefern, während das Glycin selbst in der Kalischmelze zunächst ein Kalisalz,



wird und in dieser Form verbrennt, weil die Temperatur der Zersetzung zu hoch liegt oder keine richtige Schmelzung eintritt.

Ich habe daher auch den Benzol-Indigo aus dem Anilid des Phenylglycins dargestellt. Dies gelingt ganz gut, wenn man Natriumacetat zur Lösung des sonst nicht mit Kali verschmelzenden Anilids verwendet, scheint mir aber keinen besonderen Vorzug zu bieten.

Die beiden Arten von Naphtalin-Indigo erhält man auch nach dem angegebenen Verfahren nicht gerade reichlich; dieselben haben aber bemerkenswerthe Eigenschaften.

Im amorphen Zustande sind beide grüne Pulver, die beim Reiben um so deutlicher Kupferglanz zeigen, je reiner sie werden. Beide sind in Anilin genügend löslich, um gute Krystallisationen zu liefern, und zwar bildet α -Naphtalin-Indigo schwarzviolette Nadeln, β -Naphtalin-Indigo bläuliche, weniger deutliche Krystalle.

Auch durch Sublimation erhält man kupferglänzende Nadelchen, von ersterem leicht, vom anderen schwieriger. Die Löslichkeit des α -Naphtalin-Indigos erwies sich als ausreichend für die Bestimmung des Moleculargewichts. Unter Anwendung des Beckmann'schen Siedeapparats wurden folgende Zahlen erhalten:

	Substanz Mengen in Gramm	Anilin	Concentration	Siedepunkts- Erhöhung	Gefundenes Mol.-Gew.
1.	0.1485	19	0.782	0.07	359.7
2.	0.1849	18	1.027	0.09	367
3.	0.174	17	1.024	0.09	366

M. berechnet für $C_{24}H_{14}N_2O_2$: 362. Durchschnitt 364

Entsprechende Versuche mit Benzol- und β -Naphtalin-Indigo ergaben nichts Zuverlässiges, weil die Löslichkeiten zu klein sind.

Dagegen zeigen die Farbenercheinungen, welche bei Reduction, Sublimation, Lösung, Sulfurirung und Ausfärbung eintreten, ein vollkommen den Farben des Spectrums entsprechendes Fortschreiten, wenn man die einzelnen Beobachtungen ordnet, wie in der folgenden Zusammenstellung:

	Benzol- Indigo	α -Naphtalin-Indigo	β -Naphtalin- Indigo
Reductionsproduct in Lösung	gelb	orange	roth
Dampf	roth	violet	blau
Lösung in Anilin, in Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w.	roth violet bis blau	blau	blaugrün bis grün
Sulfosäure in wässriger Lösung	blau	beim Kochen blau ¹⁾ , kalt blaugrün	blaugrün
Sulfosäure auf Wolle und Seide	blau	blau bis grün	grün
Küpfenfärbung auf Baumwolle	blau	blau bis grün	grün

Dementsprechend reicht der Absorptionsstreifen, welcher in Chloroformlösung zu bemerken ist, weiter nach der Seite des Roth im Spectrum, wenn man die beiden Arten von Naphtalin-Indigo mit Benzol-Indigo vergleicht. In einem von Hrn. Landolt gütigst zur Verfügung gestellten Apparate ergaben sich die Absorptionsstreifen von Benzol-Indigo zwischen 8.7 und 9.6, α -Naphtalin-Indigo zwischen 8.2 und 10, β -Naphtalin-Indigo zwischen 7.5 und 8.5 der bei dem Spectrum angebrachten Scala.

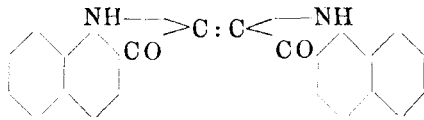
Zu den so zusammengestellten Erscheinungen ist noch Einiges zu bemerken. Die Reduction von α - und β -Naphtalin-Indigo lässt sich

¹⁾ Beim Ausfärben aus heisser Lösung bemerklich.

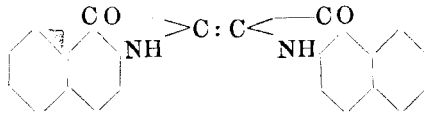
durch hydroschweflige Säure, sowie durch Alkali und Traubenzucker odere andere alkalische Mittel, unter der Bedingung, dass viel freies Alkali zugegen ist, bewirken. Am besten ist es, mit Eisenvitriol und Kali zu erwärmen. Zuerst, wenn der Farbstoff noch unrein ist, wie er aus der Schmelze hervorgeht, ist 3procentige Kalilauge zu verwenden und sind 3 Gewichtstheile Rohfarbstoff mit 1 Gewichtstheil Eisenvitriol längere Zeit in gelindem Sieden zu erhalten. Mit reinem Farbstoff bildet sich die Küpe leichter, bei etwa 90°.

Die Untersuchung der Sulfosäuren ist noch nicht abgeschlossen; sowohl gewöhnliche als auch rauchende Schwefelsäure kann zu deren Herstellung benutzt werden. Bei der ersten Einwirkung treten Farbenerscheinungen auf, die am besten zur Unterscheidung der beiden Farbstoffe führen: α -Naphthalin-Indigo löst sich sowohl in gewöhnlicher, als in rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe, und zwar geben Spuren des Farbstoffes ganz auffallende Färbung; β -Naphthalin-Indigo löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure mit grüner Farbe und fällt beim Verdünnen wieder aus, während rauchende Schwefelsäure mit schöner tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen in Blaugrün übergeht, löst.

Was endlich die Constitution betrifft, so liegt am nächsten, unter Berücksichtigung der Stellung der Amidgruppe in α - und β -Naphtylamin, sowie nach der Regel, dass die Ringschliessung bei β -Verbindungen des Naphthalins nach der Verdichtungsstelle hin stattfindet, für α -Naphthalin-Indigo die Formel:



und für β -Naphthalin-Indigo die Formel:



anzunehmen; doch müssen weitere Versuche dies noch erhärten.