

**417. F. Gaess und A. Ammelburg:**  
**Ueber das Verhalten einiger Nitro- $\beta$ -diazonaphtaline.**

(Eingegangen am 30. Juli.)

Wie der Eine von uns früher <sup>1)</sup> angab, wird beim Kochen des  $\alpha_1$ - $\beta$ -Dinitro- $\beta_1$ -diazonaphtalins mit absolutem Alkohol das zu erwartende  $\alpha_1$ - $\beta$ -Dinitronaphtalin stets nur in geringer Ausbeute erhalten, während das isomere  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Dinitro- $\beta_1$ -diazonaphtalin bei gleicher Behandlung eine befriedigende Ausbeute an  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Dinitronaphtalin <sup>2)</sup> liefert.

Zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung haben wir das Verhalten des  $\alpha_1$ - $\beta$ -Dinitro- $\beta_1$ -diazonaphtalins genauer untersucht. Die Darstellung der Diazoverbindung erfolgte in der Art, dass wir jeweils 5 g Dinitronaphtylamin mit ca. 20 g engl. Schwefelsäure zu einem dünnen Schleim verrieben, hierauf soviel Eis zusetzten, bis keine Erwärmung mehr eintrat, und dann in den feinen Brei bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur allmählich das Doppelte der berechneten Menge, nämlich 3.2 g gepulvertes Natriumnitrit gaben.

Die fortschreitende Diazotirung wurde an der Intensität der Rothfärbung erkannt, welche Tropfen der Diazolösung in sodaalkalischer *R*-Salzlösung hervorriefen. Um einer möglichst vollständigen Ueberführung des Dinitronaphtylamins in die Diazoverbindung sicher zu sein, liessen wir die Lösung noch einige Stunden, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 5°, stehen. Hierauf wurde die Diazolösung in 300 ccm Alkohol gegeben und dann zum Kochen erhitzt; als eine Probe mit sodaalkoholischer *R*-Salzlösung keine Farbenreaction mehr gab, wurde die beinahe klare alkoholische Lösung filtrirt, zur Abscheidung der Reactionsproducte mit viel Wasser versetzt und, nachdem auch bei weiterem Wasserzusatz nach längerem Stehen nichts mehr ausfiel, vom entstandenen hellgelben Niederschlag abfiltrirt und der Rückstand so lange mit wässrigem Ammoniak ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Der ungelöst bleibende Theil wurde, nachdem verschiedene andere Lösungsmittel versucht worden waren, mit siedendem Aceton ausgezogen und die Lösung mit Thierkohle gereinigt. Beim allmählichen Abdunsten schieden sich langgestreckte, scharf zugespitzte, goldgelb gefärbte, dünne, glänzende Blätter aus, die bei 140—145° ihren Glanz verloren, dunkler wurden und bei 150—152° explodirten. Da die Analyse des Körpers zu einer Formel führte, welche die Anwesenheit von Alkohol bei seiner Entstehung überflüssig erscheinen liess, so versuchten wir die Darstellung durch directes Eingiessen der Diazolösung in Wasser. In der That wurde hierbei der gleiche Körper und zwar in recht befriedigender Ausbeute

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 43, 32.

<sup>2)</sup> Ebenda 36.

erhalten. Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt: Die wie oben dargestellte Diazolösung wurde unter tüchtigem Rühren ziemlich rasch in ca.  $\frac{1}{2}$  Liter einer Mischung von Wasser und Eis gegeben; zunächst löst sich die Diazoverbindung im Wasser nahezu vollständig auf, aber schon sehr bald tritt die Ausscheidung gelber Flocken ein, und in dem Maasse, wie die Ausscheidung zunimmt, wird die Diazo-reaction mit *R*-Salz schwächer. Nach etwa 12stündigem Stehen ist die Reaction beendigt. Der rothgelb gefärbte Niederschlag wird abfiltrirt, auf Thontellern getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug nach zweimaligem Umkrystallisiren ca. 2.5 g. Die erhaltenen Krystalle zeigten das oben beschriebene Aussehen, ausser in Blättchen, deren dreieckige Form besonders charakteristisch ist, krystallisirt die Verbindung auch in Nadeln. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde der Explosionspunkt bei 142—145° gefunden. In Wasser ist der Körper unlöslich, in Alkohol, Benzol und besonders in Petroläther löst er sich wenig, in Aceton, Chloroform, Methylal und Eisessig leichter, in Acetylaceton und Acetessigester ziemlich und in Phenol sehr leicht. Zum Krystallisiren wird am besten Aceton als Lösungsmittel verwendet. Der Körper zeigt weder die Diazo-reaction mit *R*-Salz, noch die Liebermann'sche Reaction. Gegen Wärme ist er empfindlich; beim Erwärmen auf 90° tritt nach einigen Stunden eine durch die Analyse feststellbare Veränderung ein, die sich äusserlich durch ein Zusammenballen der zuvor lockeren Kryställchen kundgiebt. Diesem Umstand musste bei der Darstellung der für die Analyse bestimmten Substanz Rechnung getragen werden, wir zerrieben hierbei die aus Aceton erhaltenen Krystalle, wuschen sie wiederholt mit Alkohol und trockneten bei gewöhnlicher Temperatur im luftleer gemachten Exsiccator. Beim kurzen Erwärmen mit Natronlauge wurde keine Veränderung des Körpers beobachtet, insbesondere bildet er kein Salz, ebensowenig konnte durch Kochen mit Salzsäure ein Salz erhalten werden; bei längerem Erwärmen mit Natronlauge färbt sich dieselbe rothbraun. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung trat unter Gasentwicklung Dunkelfärbung ein, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid löst sich der Körper auf, scheidet sich aber beim Ein-giessen der Lösung in Wasser wieder unverändert ab. Beim längeren Kochen der anfangs hellgelben Lösungen des Körpers in Aceton oder Alkohol färben sich dieselben nach und nach braunroth, ebenso bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur; dabei scheiden sich ganz geringe Mengen schwarzer Kryställchen aus. Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 160° bewirkt vollständige Verkohlung, dagegen erhält man bei etwa 6stündigem Erhitzen mit conc. Salzsäure auf die angegebene Temperatur einen aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirenden, bei 178° schmelzenden Körper, welcher nach der Analyse 15.2 pCt. Cl enthält. Auch beim Kochen des Körpers vom Explosionspunkt 145°

mit Salzsäure und Kupferchlorür sowie beim Behandeln der Diazoverbindung aus  $\alpha_1$ - $\beta$ -Dinitro- $\beta_1$ -naphthylamin mit Kupferchlorür und Salzsäure nach der Sandmeyer'schen Methode erhielten wir eine chlorhaltige, bei 177—178° schmelzende Substanz, welche mit der oben beschriebenen identisch zu sein scheint; eine genaue Untersuchung war vor der Hand nicht möglich.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt sich der bei 145° explodirende Körper leicht; wir erhielten ein in Wasser leicht lösliches, durch Salzsäure in farblosen Nadelchen ausfällbares Zinndoppelsalz, aus welchem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das ziemlich zersetzliche salzsaure Salz eines Amidokörpers erhalten wurde; dieses Salz löst sich in Wasser leicht auf, durch concentrirte Salzsäure wird es wieder ausgeschieden; Eisenchlorid bringt in der wässrigen Lösung eine Grünfärbung hervor, welche rasch in der Rothbraun umschlägt, worauf eine braune Ausscheidung erfolgt; auf Zusatz von Natronlauge scheiden sich farblose Flocken aus, die sich rasch grün färben.

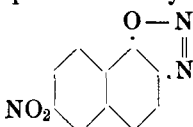
Für die Analyse stellten wir aus dem Zinndoppelsalz durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauerm Natron die Acetylverbindung dar, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Sie ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol erheblich schwerer löslich und krystallisirt in farblosen Nadelchen, welche bei 242—245° anfangen, sich zu zersetzen und bei 261° schmelzen.

Die Analysen des bei 145° explodirenden Körpers gaben folgende Zahlen:

C	56.39	56.36	56.03	56.08	55.98.
H	3.14	2.96	2.82	2.93	2.69.
N	20.54	19.35	19.3.		

Die Zahlen stimmen am besten auf einen Körper der Zusammensetzung  $C_{10}H_5N_3O_3$ , für welchen sich berechnen Procente: C 55.81, H 2.32, N 19.53, O 22.32. Eine Stickstoffbestimmung des Acetylderivates des Reductionsproductes ergab 9.14 pCt. N, was auf die Formel  $C_{16}H_{16}N_2O_4$  stimmt, für welche sich 9.33 pCt. N berechnen.

Die gefundene empirische Zusammensetzung, die Beständigkeit des Körpers gegen Alkalien und Säuren, die Unfähigkeit, Salze zu bilden, die leichte Reducirbarkeit und die Zusammensetzung des Reductionsproductes veranlassen uns, den Körper als ein dem Bamberger'schen Naphtalin-2.1-Diazoxyd<sup>1)</sup> entsprechend zusammengesetztes  $\beta$ - $\beta_1$ - $\alpha_1$ -Nitronaphtalindiazoxyd anzusehen, dessen Consti-

tution durch die Formel  wiedergegeben wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 680.

Bei der Entstehung eines solchen Körpers musste das Dinitrodiazonaphtalin salpetrige Säure abspalten:  $C_{10}H_5(NO_2)NO_2.N:N.OH = C_{10}H_5(NO_2)N:N.O + HNO_2$  und das ist thatsächlich der Fall. Wir diazotirten 5 g Dinitronaphtylamin mit 1.2 g — drei Viertel der berechneten Menge — Natriumnitrit, um sicher zu sein, dass alles Nitrit verbraucht werde, gossen eine Probe der Reaktionsmasse nach längerem Stehen auf Eiswasser und prüften mit Jodkalium-Stärkepapier auf salpetrige Säure. Anfangs zeigte sich nur schwache Bräunung, nach kurzem Stehen intensive Schwärzung. Im Einklang mit der obigen Formel steht auch die Zusammensetzung des Reductionsproductes, dasselbe ist als Diamidonaphtol anzusehen, das analysirte Acetylderivat als Triacetyldiamidonaphtol.

Nitronaphtalindiazooxyd aus  $\alpha_1\text{-}\alpha_4\text{-}\beta_1$ -Dinitronaphtylamin.

Aehnlich wie die Diazoverbindung aus Dinitro- $\beta$ -naphtylamin, Schmp. 242°, verhält sich die aus  $\alpha_1\text{-}\alpha_4\text{-}\beta_1$ -Dinitronaphtylamin dargestellte, nur geht die Umwandlung in das entsprechende Diazooxyd langsamer vor sich.

Das  $\alpha_4$ -Nitro- $\beta_1\text{-}\alpha_1$ -naphtalindiazooxyd ist in den früher angegebenen Lösungsmitteln durchweg leichter löslich als das oben beschriebene Isomere. Gegen Wärme ist es weniger empfindlich als jenes, es lässt sich bei 90° ganz gut trocknen.

Als Lösungsmittel für die Krystallisation wandten wir hauptsächlich Aceton an, woraus wir den Körper unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle in hellorange gefärbten Prismen erhielten, welche sich bei ca. 150° schwärzen und bei 155—156° mit sehr grosser Heftigkeit explodiren. Durch Umkrystallisiren aus einer alkoholischen Phenollösung gelang es uns, den Körper in grösseren, zu Büscheln vereinigten, zugespitzten prismatischen Krystallen zu erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5N_3O_3$ .

Procente: N 19.53.

Gef. » » 18.76, 18.78, 19.16.

Eine willkommene Bestätigung fand unsere Ansicht über die Constitution der oben beschriebenen Derivate der Dinitro- $\beta$ -diazonaphtaline in dem Verhalten des  $\alpha_1\beta_1$ -Nitronaphtylamins. Lässt man nämlich die wässrige Lösung der Diazoverbindung desselben stehen, so trübt sie sich langsam und nach etwa zwei Tagen ist keine Diazoreaction mit *R*-Salz mehr wahrzunehmen. Der entstandene orange-farbene Niederschlag löst sich beinahe vollständig in Alkohol und wird am besten aus einer wässrigen Mischung desselben unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Wir erhielten je nach den Verhältnissen orange gefärbte breite Prismen oder mehrere Centimeter lange Nadeln, die unter dem Exsiccator verwitterten und einen Schmp. von 73—75° zeigten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6N_2O$ .

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16.18.

Der Körper ist sonach identisch mit dem Bamberger'schen Naphthalin- $\beta_1$ - $\alpha_1$ -diazooxyd.

Nebenbei entsteht ein in Alkohol unlöslicher, aus Aceton in zu Drusen vereinigten schwarzen Prismen krystallisirender Körper, der bei  $115^\circ$  verpufft; eine genauere Untersuchung desselben haben wir nicht vorgenommen.

Freiburg i. B., Juli 1894.

#### 418. A. Kossel und Albert Neumann: Darstellung und Spaltungsproducte der Nucleinsäure (Adenylsäure).

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Kossel.)

Eine Reihe von biologischen Thatsachen führt zu dem Schluss, dass die Nucleinsäuren als typische Bestandtheile des Zellkernes in einer engen Beziehung zu den synthetischen Processen des Thierkörpers stehen. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint es daher als eine äusserst wichtige Aufgabe, die chemische Natur dieser Stoffe aufzuklären.

Der Eine von uns, A. Kossel, hat dies Ziel seit längerer Zeit verfolgt. Diese älteren Untersuchungen wurden an den aus Bierhefe dargestellten Nucleinstoffen ausgeführt, später diente jedoch ausschliesslich die aus Thymusdrüsen gewonnene Adenylsäure<sup>1)</sup>, da diese leichter zu reinigen und unschwer in grösseren Mengen zu erhalten ist.

##### I. Darstellung der Adenylsäure.

10 kg der käuflichen Drüsen werden durch sorgfältige Präparation von fremden Gewebstheilen befreit, die ungefähr 6 kg betragende reine Gewebssubstanz zerhackt und mit 12 L Wasser 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter Zusatz von 20 ccm Chloroform (zur Verhütung der Fäulniss) digerirt. Die Flüssigkeit wird Colirtücher abgeseiht, das trübe Filtrat mit einer concentrirten Barytlösung (1 kg krystallisirtes Aetzbaryt in 3 L Wasser heiss gelöst) versetzt und zum Absetzen des Niederschlages hingestellt. Der durch Abhebern resp. Filtriren abgetrennte Niederschlag wird mit Barytwasser ausgewaschen, mit  $\frac{3}{4}$  L Wasser angerührt, mit Essigsäure bis zur bleibend schwach sauren Reaction versetzt und mit noch 4 L Wasser in einen grossen Kolben gespült. Dann wird die Flüssigkeit 2 Stunden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2754.