

31. R. Nietzki und Th. Knapp: Ueber die Einwirkung von Untersalpetersäure auf β -Naphtholsulfosäure 2.6.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Wohl öfters ist es beobachtet worden, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Schaeffer'sche β -Naphtholsulfosäure zum Zwecke der Darstellung der bekannten Nitrosoverbindung¹⁾ ein eigenthümliches Nebenproduct entsteht. Fügt man zu der angesäuerten Lösung der Sulfosäure das Natriumnitrit etwas rasch hinzu, sodass stellenweise rothe Dämpfe entweichen, so scheidet sich an der Berührungsfläche der Letzteren mit der Flüssigkeit eine schön roth gefärbte Substanz in kleinen Krystallen aus, welche im auffallenden Licht einen goldigen Reflex zeigen. Diese Substanz ist, mündlichen Mittheilungen zufolge, bereits früher von H. Caro, G. Schultz und verschiedenen anderen Fachgenossen beobachtet, aber niemals untersucht worden. Allerdings ist auch die Natur des Körpers derart, dass diese Untersuchung mit aussergewöhnlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Zunächst versuchten wir für die Gewinnung des Körpers, der nach obigen Verfahren nur immer spurenweise erhalten wird, eine ergiebigere Methode zu finden.

Die Bildung der Substanz lässt sich sehr schön nach einem von H. Caro mitgetheilten Verfahren zeigen:

Man füllt einen geräumigen Kolben mit Untersalpetersäuredämpfen und giesst in denselben einige Cubikcentimeter einer Lösung der Schaeffer'schen Naphtholsulfosäure in verdünnter Schwefelsäure. Beim Schütteln überziehen sich die Wände des Kolbens mit Krystallblättchen, welche im durchfallenden Licht prachtvoll eosinroth, im auffallenden stark goldglänzend erscheinen.

So elegant diese Methode die Bildung des Körpers zeigt, ist sie doch für die Herstellung grösserer Mengen wenig geeignet. Wir bedienten uns schliesslich des folgenden Verfahrens: Schaeffer'sche β -Naphtholsulfosäure (aus dem Bleisalz abgeschieden) wurde mit verdünnter Salpetersäure von 1.30 spec. Gew. zu einem Brei angerührt und mit Eis stark gekühlt. Dann tropft man bei einer Temperatur, die den Nullpunkt nicht erheblich übersteigt, rauchende Salpetersäure ein, welche vorher mit salpetriger Säure ziemlich gesättigt wurde. Die farblosen Krystalle der Säure verschwinden bald, und an Stelle derelben erscheinen die rothen goldglänzenden Blättchen, welche schliesslich die Flüssigkeit

¹⁾ Letzere dient zur Herstellung des unter dem Namen Eikonogen bekannten Entwickelers (Amidonaphtholsulfosäure) und bildet ferner in Form ihres Eisensalzes den unter dem Namen Naphtholgrün (Cassella) bekannten grünen Beizenfarbstoff.

wieder zum Brei erstarren machen. Die Operation, bei welcher zweckmässig mit der Turbine gerührt wird, dauert 2 — 3 Stunden. Statt der freien Sulfosäure kann auch das leichter zugängliche Natriumsalz genommen werden, doch ist es alsdann schwierig, die Substanz völlig aschenfrei zu erhalten.

Nachdem die Einwirkung der Salpetersäure vollzogen ist, verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und filtrirt durch ein dichtes Filter, da die Krystalle sehr leicht durch die Filterporen laufen. Man wäscht alsdann so lange mit verdünnter Salpetersäure, bis das Waschwasser stark roth gefärbt abläuft, und trocknet die Substanz auf Thontellern. Man erhält schliesslich eine cantharidengrüne spröde Masse. Alle Versuche, den Körper weiter zu reinigen, scheiterten an der Zersetzlichkeit desselben.

In reinem Wasser, sowie in ganz schwachen Alkalien löst er sich mit gelber Farbe, concentrirte Alkalien färben ihn grün. Die Lösungen nehmen zwar beim Uebersättigen mit Säure wieder die rothe Farbe an, aber es gelingt immer nur einen sehr kleinen Theil der Substanz unverändert wieder zu erhalten. Die saure rothe Lösung des Körpers in Säuren ändert ihre Farbe schon nach kurzem Stehen in eine violette um. Der Körper lässt sich ohne sichtliche Veränderung bei 100° trocknen, verliert dann aber bis 145° noch erheblich an Gewicht. Es wurde die bei 100° und die bei 145° getrocknete Substanz analysirt, und die Analysen beweisen, dass hier nur Wasser entwichen ist.

Diese Analysen führten zu der interessanten Thatsache, dass hier auf 2 Moleküle der Naphtolsulfosäure ein Stickstoffatom eingetreten war. Bei den meisten der unten stehenden Analysen war ein kleiner Aschengehalt der Substanz in Abzug gebracht worden. Dieselben führten zu der Formel $C_{20}H_{13}NS_2O_8$ für die wasserfreie Substanz, während die wasserhaltige 1 Mol. Wasser mehr enthielt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{13}NS_2O_8 + H_2O$.

Procente:	C 50.31,	H 3.14,	N 2.93.
Gef. »	> 49.79, 50.08, 50.02, 50.21,	> 3.37, 3.75, 3.21, 3.06,	> 3.17.
»	S 13.41,	O 30.19.	
Gef. »	» 13.11, 12.8.	» 30.19.	

Wasserbestimmung:

Analyse: Ber. für H_2O .

Procente:	H_2O 3.79.
Gef.	» 3.90, 4.40, 4.00.

Analyse: Ber. für die wasserfreie Substanz: $C_{20}H_{13}NS_2O_8$.

Procente:	C 52.29, H 2.83, N 3.05, S 13.94.
Gef. »	» 51.87, » 2.88, » —, » 13.50.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird die Substanz in eine farblose krystallinische Leukoverbindung übergeführt.

Aus dieser scheint aber durch Oxydation nicht mehr der ursprüngliche Farbstoff zu entstehen. Oxydationsmittel erzeugen vielmehr eine blauviolette Färbung. Anilin und seine Homologen, Hydroxylanilin und viele andere Basen reagiren unter Bildung eigenthümlicher Condensationsproducte, von deren Untersuchung wir uns einige Aufklärung über die Constitution der Verbindung versprechen.

Bis jetzt wurde nur das Anilineinwirkungsproduct untersucht. Zu seiner Darstellung suspendirt man den frisch bereiteten rothen Körper in Wasser, setzt überschüssiges Anilin zu und erwärmt unter Schütteln auf dem Wasserbade. Die entstandene klare braungelbe Lösung wird rasch filtrirt und mit Essigsäure übersättigt. Das Condensationsproduct scheidet sich beim Erkalten in kleinen gelbbraunen Nadeln ab, welche in Wasser schwierig, in Alkohol fast gar nicht löslich sind. Es wurde mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse führte zu der bemerkenswerthen Thatsache, dass hier zwei Sauerstoffatome ausgetreten und durch Anilinreste ersetzt waren, die Substanz also, ausser dem in den Sulfogruppen vorhandenen, keinen Sauerstoff mehr enthielt. Bei 100° getrocknet, enthält sie aber noch 1 Mol. Wasser, welches bei 125° entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{23}N_3S_2O_6 + H_2O$.

Procente: C 61.23, H 3.99, N 6.69, S 10.20.

Gef. » 61.45, 61.37, 60.88, » 4.39, 4.83, 4.23, » 6.24, » 10.11.

Die Wasserbestimmung bei 135° ergab:

Analyse: Ber. Procente: H_2O 2.8.

Gef. » » 2.9, 3.0.

Eine Schwefelbestimmung der wasserfreien Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{23}N_3S_2O_6$.

Procente: C 63.05, H 3.77, S 10.51.

Gef. » » 62.78, » 4.12, » 10.70.

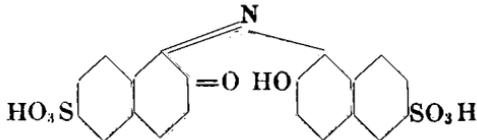
Der Körper war mithin durch Eintritt zweier Anilinreste unter Austritt zweier Wassermoleküle entstanden.

So wenig die Untersuchung dieser interessanten Körper zum Abschluss gebracht ist, berechtigen die erhaltenen Thatsachen doch schon zu einigen Schlüssen auf die Constitution der Verbindungen. Die Bildung der rothen Substanz geschieht dadurch, dass ein Stickstoffatom zwei Moleküle der Naphtolsulfosäure verkettet. Sie besitzt viel Aehnlichkeit mit der Bildung der Weselski'schen Resorcinfarbstoffe, welche nach den Untersuchungen von Nietzki, Dietze und Mäckler in die Klasse der Oxazone gehören. Es gab diese Analogie Veranlassung zu Versuchen, den Körper aus der Schaeffer'schen Säure durch Einwirkung ihrer Nitroverbindung zu erhalten; bis jetzt jedoch blieben diese Versuche ohne Erfolg.

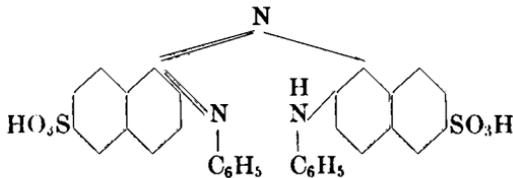
Was nun die Eigenschaften der Substanz betrifft, so erinnern diese weniger an die Oxazone als an die Indophenole, deren ein-

fachste Repräsentanten bei Herstellung der Weselski'schen Farbstoffe wohl als Zwischenproducte auftreten, aber noch nicht isolirt sind.

Mit einer indophenolartigen Constitution stimmt sowohl die procentische Zusammensetzung, als auch die grosse Zersetzlichkeit überein. Während das einfachste, bis jetzt noch hypothetische, Indophenol der Benzolreihe: $O = C_6H_4 = N - C_6H_4 - OH$ als ein Derivat des Parachinons aufzufassen ist, lassen sich vom β -Naphthol nur Orthochinonderivate ableiten, und diese Constitutionsverschiedenheit dürfte wohl die gänzliche Abweichung in der Färbung des Körpers zur Genüge erklären. Nach dieser Anschauung käme der rothen Substanz die folgende Constitution zu:



Bei der Einwirkung von Anilin reagirt dieses in der Weise, wie es bei Chinonen und Oxychinonen sehr häufig vorkommt, unter Ersetzung der sauerstoffhaltigen Reste. Dem Anilid muss demnach die folgende Formel zukommen:



Beim β -Naphthol selber, sowie bei den übrigen isomeren Mono- und Disulfosäuren desselben konnte die Bildung ähnlicher Körper wenigstens niemals in glatter Weise constatirt werden.

Nietzki's Laborat. für organische Chemie an der Universität Basel.

32. W. Preyer: Ueber die Synthese der Hämoglobine.

(Eingegangen am 18. Januar.)

In einem Aufsatz über die biologischen Beziehungen des Blatt- und Blut-Farbstoffes¹⁾ erwähnt Nencki eine kurze, 1893 erschienene Mittheilung von Bertin-Sans und Moitessier, die aus Eiweiss und Hämatin in alkalischer Lösung Methämoglobin darstellten und mittels Schwefelammonium daraus Hämoglobin und dann Sauerstoffhämoglobin erhielten. Der Verfasser zweifelt aber an der Richtigkeit der Synthese, denn er fügt die Bemerkung hinzu, leider fehle der wichtigste Beweis, die Darstellung der Krystalle der betreffenden Hämoglobine.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2878.