

primär gebildeten Ueberschwefelsäure. Die späteren Experimentaluntersuchungen, die elektrolytische Bildung der Ueberschwefelsäure betreffend, haben meine Resultate bestätigt und ihnen wenig Neues hinzugefügt.

Meine Anschauung über den Vorgang bei diesem Prozesse, von welcher ich mit Vergnügen sehe, dass auch Hr. Nernst sich ihr anschliesst, habe ich in diesen Berichten 21, 1673 [1888] zuerst ausgesprochen<sup>1)</sup>: Zwei Ionengruppen  $\text{SO}_4\text{H}$  vereinigen sich zu  $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$ . Ich habe damals darauf hingewiesen, in welchem Zusammenhange die Bildung der Ueberschwefelsäure mit der Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen stehen kann; ich gedenke diese Frage demächst wieder aufzunehmen.

Ferner möchte ich zu den Beobachtungen von Hrn. Glaser, dass bei steigender elektromotorischer Kraft die Stromstärke bei Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure für 1.08 Volt plötzlich stark ansteigt, bemerken, dass dies schon von Helmholtz gefunden wurde (Wiedemann's Annalen 11, 737 — 759 [1880]; Wissensch. Abh. 1, 903; 918); in einer mit Hrn. Carl Lönnes ausgeführten Untersuchung (Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 145 [1896]) habe ich dies bestätigt und nachgewiesen, dass bei derselben elektromotorischen Kraft auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode durch Reduction gelösten neutralen Sauerstoffs beginnt, auf welchen Process nachweisbar bis zu  $\frac{8}{9}$  der gesammten Strombildung entfallen kann.

Greifswald, Physik. Institut der Universität, 17. Juli 1897.

### 329. Otto Fischer und Eduard Hepp:

**Einwirkung von Chlorphosphor auf Rosindon und Aposafanon.**  
(Eingegangen am 21. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Löst man 1 Mol. Rosindon in der fünffachen Menge Phosphoroxychlorid und setzt 1 Mol. Phosphorpentachlorid zu, so tritt rasch Reaction ein. Man destillirte nach einiger Zeit das Oxychlorid fast vollständig ab und wusch den gelben Rückstand mit Aether. Man erhält so in quantitativer Ausbeute ein röthlich-gelbes krystallinisches Pulver, welches einige Male aus wenig Alkohol umkrystallisirt, schöne, röthlich-gelbe, metallisch glänzende Blättchen bildet. Die Verbindung ist ein Salz, welches sich leicht mit schön gelber Farbe in Wasser löst; auch in Alkohol ist dasselbe ziemlich leicht löslich, dagegen nicht in Aether oder Ligroïn. Aether scheidet dasselbe daher aus der alkoholischen Lösung ab. Die salzartige Natur verräth sich auch dadurch, dass durch Kochsalz die concentrirte wässrige Lösung aus-

<sup>1)</sup> Vgl. auch Richarz, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 18; 1889.

gesalzen wird. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach grünlich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorid schön kirschroth ohne Dichroismus, beim Verdünnen wieder gelb werdend.

Gegen Alkalien ist die Substanz sehr unbeständig; sie wird schon beim Stehenlassen mit verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung, ja sogar durch Erwärmen mit essigsäurem Natron wieder in Rosindon zurückgeführt.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}N_2Cl_2$

Procente: Cl 18.8.

Gef. » » 19.1 (bei 100° getrocknet).

Durch doppelten Austausch mit Bromkalium oder Jodkalium erhält man die entsprechenden Brom- und Jod-Verbindungen, von welchen letztere einen in Wasser ziemlich schwerlöslichen, grünlich-gelben Niederschlag bildet.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorids mit Kalisalpeterlösung, so scheidet sich das schwerlösliche Nitrat ab, welches aus heissem Wasser goldgelbe, derbe Krystalle bildet.

Goldsalz. Das Chlorid scheidet in heisser, verdünnter alkoholischer Lösung mit Goldchloridlösung prächtige, schwerlösliche, röthlich-gelbe, lange Nadeln ab:

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}N_2Cl_2 + AuCl_3$

Procente: Au 28.95.

Gef. » » 28.98 (bei 100° getrocknet).

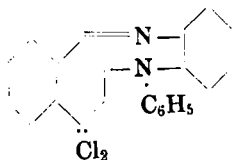
Das Platinsalz, ebenso wie das Goldsalz gewonnen, bildet schwerlösliche goldgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{14}N_2Cl_2)_2PtCl_4$

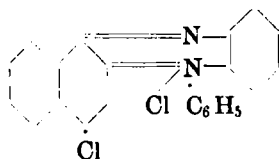
Procente: Pt 17.8.

Gef. » » 17.5.

Aus der Zusammensetzung der Salze und aus ihrem Verhalten geht die Thatsache hervor, dass das Product nicht der Körper



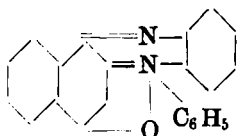
sein kann, sondern dass ein Chloratom am Stickstoff sich befinden muss. Die Substanz dürfte demgemäss als Chlornaphtophenazoniumchlorid



zu bezeichnen sein. Man hat es also hier mit einer ähnlichen Umwandlung zu thun, wie sie unserer Auffassung nach eintritt, wenn die

grünen Rosindulinsalze nach Kehrman diazotirt werden. Durch letztere Operation entstehen bekanntlich Naphtophenazoniumkörper. Der Unterschied ist nur der, dass die Ueberführung des Rosindons in das gechlorte Naphtophenazoniumchlorid äusserst glatt verläuft.

Wir wollen nicht unterlassen zu bemerken, dass diese Umwandlung des Rosindons mehr zu Gunsten der Anhydridformel:



spricht, als für die Parachinonformel des Rosindons, obzwar immerhin das Phosphorchlorid auch umlagernd wirken könnte.

Die Salze des Chlornaphtophenazoniums sind, wie zu erwarten, äusserst reactionsfähig. Mit Ammoniak, Anilin, Toluindinen, Naphtylaminen etc. entstehen schon in der Kälte in wässriger oder alkoholischer Lösung die Rosinduline, die man nach diesem Verfahren mit der grössten Leichtigkeit gewinnen kann. Zum Belege dienen folgende Darstellungen des Phenylrosindulins, des Methylrosindulins und des Aethylrosindulins.

Lässt man das salzsaure Azoniumchlorid mit etwas überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung stehen, so wird die Masse bald schön rosindulinroth. Man erwärmt dann noch etwas, verjagte das überschüssige Anilin mit Wasserdampf und krystallisirte die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Phenylrosindulinbase aus heissem Alkohol. Es wurde so in quantitativer Ausbeute das bekannte Product (Schmp. 236°) in schönen, rothbraunen, grünschimmernden Tafeln oder Blättchen gewonnen.

Analyse: Ber. Procenle: N 10.63.  
Gef. » » 10.85.

Methylrosindulin. Uebergiesst man das feste Chlornaphtophenazoniumchlorid mit Methylaminlösung, so tritt heftige Reaction ein. Es ist daher besser das Chlorid in verdünntem Alkohol zu lösen und nun etwas überschüssige 33-procentige Methylaminlösung zuzusetzen und bei Darstellung etwas grösserer Mengen auch durch Abkühlen die Reaction zu mässigen. Der Process ist sehr rasch beendigt. Die Methylrosindulinbase scheidet sich eventuell nach Verdünnen mit Wasser in grünlich schimmernden Nadeln ab.

Sie löst sich nicht unbeträchtlich in reinem Wasser, während sie in ammoniakhaltigem oder Alkali enthaltendem Wasser schwer löslich ist. In Benzol oder Aether ist sie mit gelbrother Farbe leicht löslich, schwer in Ligroin.

Aus Benzol-Ligroin krystallisirt sie in dicken, wohlausgebildeten, cantharidenglänzenden, derben Prismen. Beim Erhitzen wird die Base bei 175° tiefschwarzglänzend und schmilzt bei 180—181° zusammen.

Die rosagefärbten Lösungen der Salze in Alkohol fluoresciren stark feurig. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure löst sich die Base schön grün.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{17}N_3$

Procente: C 82.38, H 5.1.

Gef. » » 82.6, » 5.4.

Sehr schön krystallisirt das Nitrat, welches durch Umsetzen des salzsauren Salzes mit Kaliumnitratlösung in prächtigen grünlänzenden Spießen gewonnen wird.

Aethylrosindulin. Dasselbe wurde in gleicher Weise mittels Aethylaminlösung gewonnen, wie das Methylderivat. Es ist, wie zu erwarten, identisch mit dem von uns früher (Ann. d. Chem. 256, 237) beschriebenen Product aus Benzolazo- $\alpha$ -Aethylnaphtylamin. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in schönen grünschimmernden Nadeln vom Schmp. 184°.

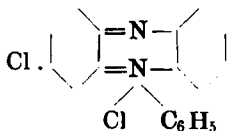
Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{19}N_3$ .

Procente: N 12.0.

Gef. » » 11.9.

Aposafranon und Phosphorpentachlorid. Die Reaction verläuft hier ebenso wie beim Rosindon, doch bilden sich immer etwas harzige Nebenproducte.

Feingepulvertes Aposafranon wurde kalt in Phosphoroxychlorid gelöst, dann vorsichtig 1 Mol. Pentachlorid zugesetzt und etwa eine Stunde unter Schütteln sich selbst überlassen. Es wurde nun die grünlich-gelbe Lösung bei 40—50° durch einen Luftstrom vom Phosphoroxychlorid befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und von eventuell gebildetem Harz die gelbe Lösung filtrirt. Das Chlorphenylphenazoniumchlorid



ist sehr leichtlöslich in Wasser und daraus durch starkes Concentriren und Versetzen mit Kochsalzlösung krystallinisch zu erhalten. Aus Alkoholäther wurden schöne, bläulich-schimmernde, derbe, braungelbe Kryställchen gewonnen. Das Jodid, durch Umsetzen mit Jodkali-lösung dargestellt, ist ein schwerlöslicher grünlich-gelber Körper.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}N_2Cl_2$ .

Procente: Cl 21.7.

Gef. » » 21.8.

**Phenylaposafranin** ( $C_{24}H_{17}N_3$ ). Dieses dem Phenylrosindulin entsprechende Safraninderivat entsteht mit der grössten Leichtigkeit, wenn man die Lösung des Chlorids oder Jodids in Wasser oder Alkohol mit Anilin versetzt. Zur Darstellung wurde so verfahren, dass man das Chlorphenylphenazoniumchlorid in verdünntem Alkohol löste, etwas mehr, als 1 Mol. Anilin zugab und nun die sofort prächtig violett werdende Lösung noch etwas erwärmte. Das Phenylaposafranin krystallisirte auf Zusatz von Ammoniak in schönen tiefdunkeln Prismen aus, die schwachen Bronceschimmer besitzen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz die Substanz bei  $201^{\circ}$ . Die Lösungen der Base sowohl wie ihrer Salze sind schön blauviolett, an Mauveinlösung erinnernd. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure mit grasgrüner Farbe löslich. Die Base ist in Wasser nur spurenweise löslich. Das salzsaure, schwefelsaure und essigsäure Salz sind in Wasser leicht löslich; Salpeterlösung fällt daraus das Nitrat in kupferbronceglänzenden, langen, feinen Nadeln, die häufig gekrümmt sind.

Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Base, ber. für  $C_{24}H_{17}N_3$ :

Procente: N 12.1.

Gef. » » 12.01.

Die Einwirkung der Phosphorchloride auf Indone und Oxindone wird fortgesetzt.

Erlangen und Höchst a. M.

### 330. William Küster: Ueber ein Spaltungsproduct des Gallenfarbstoffs, die Biliverdinsäure.

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Es wird als nahezu sichergestellt angenommen, dass die Gallenfarbstoffe aus dem Hämoglobin und speciell aus dem eisenhaltigen Bestandtheile desselben, dem Hämatin, entstehen, da sich u. a. die ersteren nur bei Thieren vorfinden, welche rothes Blut besitzen <sup>1)</sup>. Die Umbildung soll entweder in der Leber oder, bei Injectionen resp. beim Austritt von Blut aus den Hautgefässen, an den betroffenen Stellen selbst vor sich gehen.

Ein strenger Beweis für diese Auffassung fehlt indessen, insofern der chemische Zusammenhang der beiden Farbstoffe noch nicht aufgeklärt ist. Nun konnte es aber gerade im gegebenen Falle möglich sein, die chemischen Beziehungen experimentell klar zu legen, denn

<sup>1)</sup> c. f. die Literatur z. B. in R. Neumeister's Lehrbuch der physiol. Chemie, 1. Aufl., 1. Bd., S. 171.