

dung von Krystallen erzielt werden, die Spaltung war also nicht durchführbar. Wenn mithin nur die Isoverbindung durch Sulfocamphersäure gespalten wird, so muss sich durch Versetzen der ursprünglichen, durch Reduction des α -Phenyl- α' -Methylpiperidins entstandenen Base, welche beide Stereoisomere enthält, mit Sulfocamphersäure das sulfocamphersaure Salz der rechtsdrehenden Modification der Isoverbindung abscheiden, da nicht nur die linksdrehende Isoverbindung, sondern auch beide active Componenten des α -Phenyl- α' -Methylpiperidins als sulfocamphersaure Salze in der Mutterlauge bleiben. Der Versuch hat in diesem Sinne entschieden. Die hierbei isolirte Base besass das Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = + 0.8601^{\circ}.$$

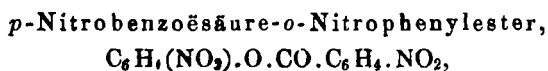
Die aus der Mutterlauge abgeschiedene Base war schwach linksdrehend.

462. O. Kym: Zur Kenntniss einiger Benzazole und deren Farbstoffderivate.

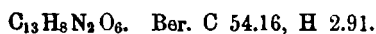
(Eingeg. am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Um in Erfahrung zu bringen, welchen Einfluss die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen auf die Farbe und die Affinität ihrer Kuppelungsproducte zur Baumwollfaser ausübe, habe ich verschiedene Isomere dieser Körperklassen dargestellt und vor einiger Zeit in diesen Berichten beschrieben¹⁾. Einige Glieder dieser Reihen, deren Darstellung sich noch als nothwendig erwies, um ein lückenloses Vergleichsmaterial zu gewinnen, mögen hier kurz erwähnt werden. Eine eingehendere Beschreibung ihrer Darstellung ist überflüssig, da diese sich in keiner Weise von der seinerzeit ausführlich beschriebenen unterscheidet.

Es wurden noch dargestellt:



Schmp. 139—140°, silberweisse, glänzende Blättchen aus Aceton.

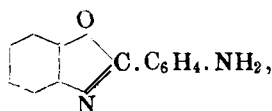


Gef. » 54.10, » 2.91.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3532.

Daraus durch vorsichtige Reduction

α -*p*-Amidophenyl-Benzoxazol,



Schmp. 173—174°, weisse, etwas rothstichige Nadeln aus verdünntem Alkohol. Die Lösungen fluoresciren violet.

$C_{13}H_{10}N_2O$. Ber. C 74.29, H 4.76.
Gef. » 74.40, » 4.91.

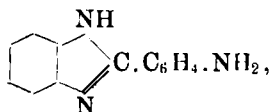
Ferner

p-Nitrobenzoyl-*o*-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2).NH.CO.C_6H_4.NO_2$,
Schmp. 219—220°. Blassgelbe Blättchen, am besten aus Eisessig
oder Nitrobenzol. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

$C_{13}H_9N_3O_5$. Ber. C 54.36, H 3.14.
Gef. » 54.50, » 3.21.

Daraus durch Reduction

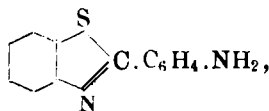
α -*p*-Amidophenyl-Benzimidazol,



Schmp. 235—236°. Weisse Nadelchen aus verdünntem Alkohol.
Lösung fluorescirt intensiv violet.

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.64, H 5.26.
Gef. » 74.79, • 5.34.

Auf die Gewinnung des analogen α -*p*-Amidophenyl-Benzthiazols,



musste leider verzichtet werden, da die Ausbeuten ungemein gering waren und sich die Darstellung einer grösseren Menge als allzu zeitraubend erwies.

Sämmtliche Amidobenzazole wurden diazotirt und einerseits mit β -Naphtholdisulfosäure, andererseits mit α -Naphthol gekuppelt. (Mit α -Naphthol, weil dieses tiefere Farbtöne erzeugt als β -Naphthol.) Gefärbt wurde stets eine halbe Stunde in einprocentiger, heisser,

schwach alkalischer Lösung. In der beigegebenen Tabelle (S. 2850) finden sich die Farbentöne der verschiedenen Isomeren sowie ihr Verhalten gegen Soda- und Seifen-Lösung angegeben¹⁾. Die sulfurirten Farbstoffe erwiesen sich ihrer grösseren Löslichkeit wegen ausnahmslos bedeutend weniger widerstandsfähig gegen Soda und Seife als die schwer löslichen Naphtolcombinationen.

Bei Vergleichung der Ausfärbungen der verschiedenen Farbstoffe, die sich von den isomeren Basen ableiten, ergibt sich, dass nur ein unerheblicher Unterschied in Bezug auf die Affinität zur Baumwollfaser erkennbar ist. Die im α -Phenylkern amidirten Basen zeigen in ihren Farbstoffderivaten eine etwas grössere Affinität zur Baumwollfaser als die Isomeren, welche die Azogruppe am Benzazolkern gebunden enthalten. Am wahrnehmbarsten ist dieser — immerhin nicht erhebliche Unterschied — bei den Benzoxazolderivaten. Weniger deutlich zeigt er sich bei den Imidazolen.

Dagegen zeigt sich ein in die Augen fallender Unterschied in Bezug auf die Färbung der isomeren Farbstoffe. Diejenigen, die sich von den im α -Phenylkern amidirten Basen ableiten, färben die Baumwolle dunkler und intensiver, blautichiger. Auch hier zeigt sich die Differenz am stärksten bei den Benzoxazolen. Ein weiterer charakteristischer Unterschied zeigt sich auch darin, dass die Farbstoffe, die durch Combination mit α -Naphtol erhalten wurden und die Azogruppe im α -Phenylkern enthalten, durch Behandeln mit Sodalösung dauernd mehr oder weniger blauviolett gefärbt werden; die Isomeren dagegen, welche die Azogruppe im Benzazolkern enthalten, werden durch Soda kaum etwas in ihrer ursprünglichen Farbe vertieft.

Farbstoffe aus Benzazolen mit je einer Azogruppe im α -Phenyl- und im Benzazol-Kern zeigen eine ungemein verstärkte Affinität zur Baumwollfaser und zugleich eine sehr vertiefte Färbung. So färbt der Farbstoff aus $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ und β -Naphtoldisulfosäure Baumwolle blauviolett; verwendet man als Componente α -Naphtol, so färbt er schwarz.

Während die analogen Farbstoffe aus Oxazolen und Thiazolen fast dieselben Nuancen aufweisen, wird der Farbenton durch die Imidogruppe in den entsprechenden Imidazolderivaten ganz bedeutend vertieft und nach Blau gerückt.

¹⁾ Die gefärbte Baumwolle wurde nach dem Auswaschen mit Wasser je eine halbe Stunde mit einprocentiger, heisser Seifenlösung und zehnprocentiger, heisser Sodalösung ausgezogen.

Benzoxazole		Benzimidazole		Benzthiazole	
NH_2 $\text{C}_6\text{H}_3 < \text{O} > \text{N} > \text{C}$ C_6H_5	NH_2 $\text{C}_6\text{H}_3 < \text{O} > \text{N} > \text{C}$ $\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_4$	NH_2 $\text{C}_6\text{H}_3 < \text{NH} > \text{N} > \text{C}$ $\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_4$	NH_2 $\text{C}_6\text{H}_3 < \text{NH} > \text{N} > \text{C}$ $\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_4$	NH_2 $\text{C}_6\text{H}_3 < \text{S} > \text{N} > \text{C}$ C_6H_5	NH_2 $\text{C}_6\text{H}_3 < \text{S} > \text{N} > \text{C}$ $\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_4$

Combinations mit β -Naphtholdisulfosäure.

Farbe der Lösungen		Farbe der Lösungen		Farbe der Lösungen	
gelbstichig roth	rothviolett	tief kirschroth, violetstichig	rothviolett, fast identisch mit dem Isomeren	blauviolett	hell rothgelb
orangeroth	blautstichig roth	blauröth	Färbt Baumwolle	Färbt Baumwolle	Färbt Baumwolle
geht mit Seife sehr stark ab; mit Soda etwas weniger	geht stark ab mit Seife. Wird von Soda weniger angegriffen als das Isomere	geht stark ab mit Seife. Soda greift wenig an	violetstichig-braunroth	blautstichig-braunroth	leuchtend roth-gelb
			geht mit Seife sehr stark ab. Soda greift ziemlich stark an	ist etwas beständiger gegen Seife und Soda als das Isomere	wird von Seife etwas angegriffen, von Soda fast gar nicht

Combinations mit α -Naphthol.

Farbe der Lösungen		Farbe der Lösungen		Farbe der Lösungen	
rothgelb	blauviolett, viel tiefer als das Isomere	blauviolett	rothviolett	violet	gelbroth
safranfarbig	Färbt Baumwolle	Färbt Baumwolle	Färbt Baumwolle	Färbt Baumwolle	Färbt Baumwolle
geht mit Seife etwas, mit Soda nur sehr wenig ab	blass bläulich-roth	tief rothbraun, mit schwachem Blausch	tief braunviolett, viel dunkler als das Isomere	schwarz, violetstichig	stumpf gelbroth
	geht mit Seife wenig ab. Wird von Soda fast nicht angegriffen.	geht mit Seife etwas ab. Geht mit Soda nicht ab. (Farbenumschlag in Schwarzviolett)	geht mit Seife etwas ab. Wird von Soda etwas angegriffen. (Farbenumschlag in Blauviolett)	geht mit Seife wenig ab. Mit Soda etwas, wird dabei violetstichiger	geht mit Seife etwas ab. Soda greift kaum an
	dabei in tief Blauviolett um)				wird von Seife nicht angegriffen. Soda greift nicht an, führt Farbe in Dunkelblauviolett über

Kurz zusammengefasst lässt sich über das Verhalten der Farbstoffderivate von isomeren Benzazolen Folgendes sagen:

Die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen ist nicht von wesentlichem Einfluss auf die Affinität ihrer Kuppelungsproducte zur Baumwollfaser; immerhin färben die im α -Phenylkern gekuppelten Farbstoffe Baumwolle etwas intensiver an als ihre Isomeren.

Eine am α -Phenylkern haftende Azogruppe erzeugt in ihren Farbstoffderivaten tiefere, blaustichigere Farbentöne, als eine am Benzazolkern haftende.

Befindet sich sowohl im α -Phenylkern als auch im Benzazolkern je eine Azogruppe, so vertieft sich der Farbenton ganz ausserordentlich, und es steigt auch die Affinität zur Baumwollfaser in demselben Maasse.

Zürich. Universitätslaboratorium.

463. M. Siegfried: Ueber Antipepton.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Thierfelder.)

Bei der tryptischen Verdauung von Eiweiss entsteht bekanntlich nach den Untersuchungen Kühne's und seiner Schule das Antipepton, welches seinen Namen deshalb führt, weil es nach Kühne der weiteren Einwirkung des Trypsins überhaupt, nach Anderen nur hartnäckig widersteht. Auf diese Frage, ob das Antipepton von dem Trypsin überhaupt nicht oder nur sehr langsam zerspalten wird, werde ich gelegentlich der ausführlichen Mittheilung über das Antipepton, welche in der Zeitschrift für physiologische Chemie erfolgen soll, eingehen.

Dieses Antipepton Kühne's habe ich gelegentlich meiner Untersuchungen über die Fleischsäure¹⁾ als eine mit dieser Säure identische Säure angesprochen. Thatsächlich konnte Balke²⁾ nachweisen, dass bei Anwendung der von Kühne angegebenen Methode der Reinigung durch Alkohol ein Antipepton gewonnen werden kann, das die Zusammensetzung und die Eigenschaften der einbasischen Fleischsäure besitzt. Dass man mit dieser Methode auch recht unreine Producte gewinnen kann, hat Fr. Kutscher³⁾ gezeigt, welcher bei dem Versuche, nach Balke's Vorschriften Antipepton darzustellen, ein Product erhielt, welches im Wesentlichen aus dem bei der tryptischen Verdauung des Eiweisses neben dem Antipepton

¹⁾ Arch. für Anat. und Physiologie, physiol. Abthlg. 1894, 401.

²⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 22, 248.

³⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 26, 110; 28, 88.