

mit Wasserdampf. Das Rohprodukt (0.57 g) löst man in der 300-fachen Menge Nitrobenzol und filtriert heiß. Aus dem eingeeengten Filtrat erhält man reines *Bz-2, Bz-2'*-Dimethoxy-isoviolanthron als metallisch glänzendes, dunkelviolettes Krystallpulver von grünblauem Strich. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlich roter Farbe (!), in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln ist es verhältnismäßig leicht löslich mit rot fluoreszierender, blauer Farbe. Die Hydrosulfit-Küpe (60—65°) ist blau mit roter Fluoreszenz und gibt eine leuchtend rein-blaue Baumwollfärbung, die gegen Säuren und Alkalien indifferent ist.

0.1011 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

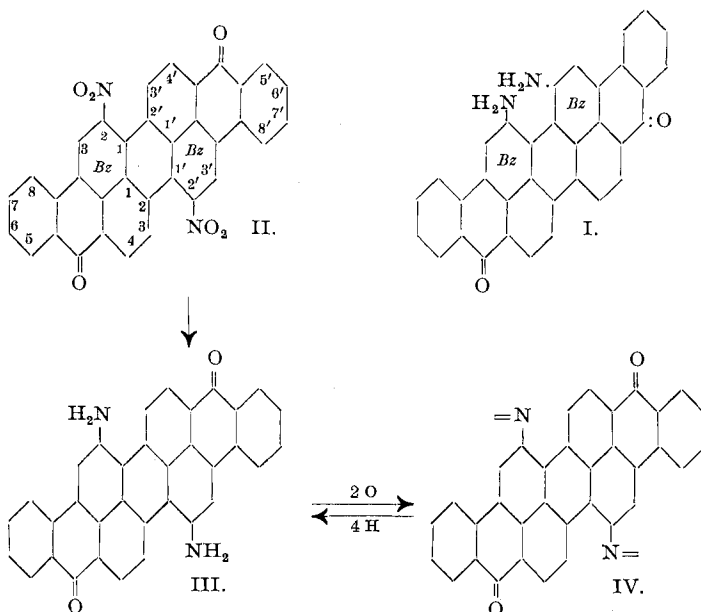
C₃₆H₂₀O₄. Ber. C 83.70, H 3.91. Gef. C 83.20, H 3.85.

323. Toshio Maki und Yoshio Nagai: Über Substitutionsregelmäßigkeiten bei vielkernigen Küpenfarbstoffen, II. Mittel.: Über das Dinitro- und Diamino-isoviolanthron der *Bz-2, Bz-2'*-Reihe.

[Aus d. Institut für Angew. Chemie d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 27. Juli 1937.)

Vor kurzem¹⁾ haben wir mitgeteilt, daß man bei der Nitrierung des Violanthrons das blaue *Bz-2, Bz-2'*-Dinitro-Derivat erhält, welches durch Hydrosulfit-Reduktion das entsprechende grüne Diamino-violanthron (I) liefert. Dabei wurde auch gezeigt, daß der schwarze Farbstoff (Schultz-Lehmann, Nr. 1268), der durch Hypochlorit-Oxydation der grünen Baumwollfärbung auf der Faser entsteht, als *Bz-2, Bz-2'*-Violanthron-azon, d. i. eine intramolekulare Azo-Verbindung, anzusehen ist.



¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan **38**, 710 B, 715 B [1935] (C. **1936** II, 470).

Es wurde nun gefunden, daß wohl die gleichen Verhältnisse beim Isoviolanthron vorliegen. Man bekommt durch Nitrierung des in Eisessig aufgeschlammten Iso-violanthrons, und zwar nach nahezu derselben Arbeitsweise wie beim Violanthron, das *Bz-2, Bz-2'*-Dinitro-Derivat (II), welches an sich blauviolett ist und mit alkalischem Hydrosulfit grünblaues *Bz-2, Bz-2'*-Diamino-isoviolanthron (III) ergibt.

Das Dinitro-Derivat liefert leicht eine tiefblaue Hydrosulfit-Küpe, und die grünblaue Baumwollfärbung der entspr. Diamino-Verbindung wird durch Hypochlorit-Oxydation rein grau bzw. tiefschwarz. Merkwürdigerweise wandelt sich diese schwarze Färbung beim Erwärmen mit alkalischem Hydrosulfit und Hängen an der Luft wieder nahezu quantitativ in die grünblaue des Diamino-isoviolanthrons um. Das isomere *Bz-3, Bz-3'*-Diamino-isoviolanthron verändert sich, wie in der I. Mitteil. beschrieben, durch Hypochlorit praktisch nicht. Die Ursache des Schwarzwerdens beruht auf der oxydativen Verkettung der zwei in *Bz-2-* und *Bz-2'*-Stellung stehenden NH_2 -Gruppen. Der schwarze Farbstoff ist, wie beim Violanthron, als *Bz-2, Bz-2'*-Isoviolanthron-azon (IV) aufzufassen. Entweder ist eine Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ in Form einer intramolekularen Brücke vorhanden, oder es liegen zwei Azogruppen zwischen zwei Isovianthron-Molekülen vor.

Beschreibung der Versuche.

Bz-2, Bz-2'-Dinitro-isoviolanthron (II).

1 g reines Iso-violanthron wird auf übliche Weise angeteigt, mit je 20 g Eisessig 4-mal gewaschen und dann in Eisessig aufgeschlammmt, so daß eine Suspension von 1 g Farbstoff in 17 g Eisessig entsteht. Man gibt eine Mischung von 10 g Salpetersäure (d 1.48) und 10 g Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren tropfenweise zu, erwärmt innerhalb von 2 Stdn. auf 60° und rührt weitere 12 Stdn. bei dieser Temperatur. Darauf trägt man in 500 ccm Wasser ein, saugt vom Niederschlag ab, wäscht wie üblich mit Soda, dann mit Salzsäure und zuletzt mit Wasser neutral aus. Rohprodukt 0.98 g, N-Gehalt 4.24 %.

Das Rohprodukt wird in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit so viel Wasser versetzt, daß die Schwefelsäure 80-proz. wird. Nach dem Erkalten wird die krystallinisch ausgeschiedene, ziemlich reine Dinitro-Verbindung auf Glasfritte abgesaugt, wobei einige Nebenprodukte, z. B. das grünlich graue Dinitro-dioxy-isoviolanthron, in Lösung bleiben. Nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol stellt das Dinitro-isoviolanthron ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver mit metallischem Oberflächenglanz und blauviolettem Strich dar. Es gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung und löst sich in Nitrobenzol blauviolett mit roter Fluoreszenz. Schon bei $40-60^\circ$ gibt es eine tiefblaue Hydrosulfit-Küpe (mit starker, braunroter Fluoreszenz).

0.0636 g Sbst.: 2.88 ccm N_2 (17° , 777 mm).

$\text{C}_{34}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ (II). Ber. N 5.13. Gef. N 5.40.

Bz-2, Bz-2'-Diamino-isoviolanthron (III).

Durch Erwärmen von *Bz-2, Bz-2'*-Dinitro-isoviolanthron mit Hydrosulfit und Natronlauge auf $60-65^\circ$ tritt, entweder in Substanz oder auf der Baumwollfaser, die entspr. grünblaue Diamino-Verbindung auf. Die Reduktion erfolgt quantitativ.

Wird die grünblaue Baumwollfärbung des *Bz-2, Bz-2'*-Diamino-isoviolanthrons 15 Min. mit kalter 0.5-proz. Natriumhypochlorit-Lösung behandelt, so geht sie, je nach der Farbstoffmenge, in ein Grau bzw. Tiefschwarz von hervorragender Echtheit über. Erwärmt man diesen schwarzen Farbstoff mit alkalischem Hydrosulfit, welches z. B. aus 300 ccm Wasser, 4 ccm 25-proz. Natronlauge und 0.8 g Hydrosulfit (konz. Pulver) besteht, auf 60°, so wird die Faser zuerst dunkelblau; an der Luft erhält man die ursprüngliche grünblaue Färbung des Diamino-isoviolanthrons. Die Farbänderung ist interessanterweise umkehrbar und die regenerierte grünblaue Baumwollfärbung liefert bei nochmaliger Hypochlorit-Oxydation wieder Schwarz.

324. Otto Schaales: Ein wasserlösliches c-Hämin aus Blut, II. Mitteil.: Die chromatographische Anreicherung des c-Hämins und sein Verhalten bei der Enteisung.

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Universität Tartu (Dorpat), Estland.]
(Eingegangen am 7. August 1937.)

Nach den Unterschieden, welche die natürlichen Eisen-Porphyrin-Pigmente bezüglich der Beschaffenheit von kolloidem Träger und prosthetischer Gruppe zeigen, kann man diese Hämin-Eiweiß-Komplexe in drei Gruppen einteilen. Vom Hämoglobin, dem wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse aus gesehen, bestehen für den Bau der verwandten Pigmente folgende Möglichkeiten:

- I) Prosthetische Gruppe: Protohämin; Träger: vom Globin verschieden (Beispiel: Katalase).
- II) Prosthetische Gruppe: vom Protohämin verschieden; Träger: vom Globin verschieden (Beispiele: Warburgs eisenhaltiges Atmungsferment und Cytochrom c).
- III) Prosthetische Gruppe: vom Protohämin verschieden; Träger: Globin.

Vertreter der dritten Gruppe sind erstmalig von Barkan und Schaales beschrieben worden¹⁾.

Es sind dies zunächst die beiden Fraktionen E und E' des „leicht abspaltbaren“ Bluteisens. Barkan und Schaales²⁾ haben kürzlich über den chemischen Aufbau und die physiologische Bedeutung dieser beiden Substanzen berichtet. Sie werden von uns als α -Pseudo-hämoglobin und α -Pseudo-methämoglobin bezeichnet. Wir nehmen an, daß ihre prosthetischen Gruppen sich vom Protohämin, bei sonst gleichem Bau, durch das Fehlen der α -ständigen Methinbrücke unterscheiden. Bei der Krystallisation und bei der Kataphorese begleiten sie das Hämoglobin, aus dem sie innerhalb der Erythrozyten entstehen. Sie sind nach Barkan und Schaales²⁾ Zwischenglieder bei der Umwandlung von Blutfarbstoff in Bilirubin im strömenden Blut.

¹⁾ vergl. auch G. Barkan u. O. Schaales, Nuove ricerche sugli accompagnatori dell'emoglobina, Arch. Ital. Sci. Farmacol., im Druck [1937].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 248, 96 [1937].