

## Verfahren zur Herstellung von Indigo-Lichtbildern (Indigotypie)

Von Doz. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. M. WILK

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität  
Frankfurt/Main

Nach F. Sachs und S. Hilpert<sup>1</sup>) trübt sich die benzolische Lösung von o-Nitrophenyl-milchsäure-methylketon<sup>2</sup>) im Sonnenlicht unter Wasserabscheidung. Beim Abdampfen des Lösungsmittels isolierten sie einen Stoff, der mit gasförmigem Ammoniak Indigo bildet. Sie halten diesen Stoff möglicherweise für o-Nitrosobenzoyl-aceton. Wir versuchten vergeblich das o-Nitrosobenzoyl-aceton zu synthetisieren.

Die Lichtreaktion muß nach einem anderen Mechanismus verlaufen: Die Photoumlagerung von o-Nitrophenylmilchsäure-methylketon führt nur beim Belichten des kristallisierten Milchsäureketons oder seiner Lösung in einem dipolfreien Lösungsmittel zu einem Produkt X, das mit gasförmigem Ammoniak Indigo liefert. Dies röhrt an Erscheinungen, die wir an substituierten o-Nitro-azomethinen beobachteten. Auch hier haben wir Substanzen gefunden, die sich nur in festem Aggregatzustand im Licht verfärben; im Dunkeln findet Rücklagerung in die Ausgangskomponenten statt, vorausgesetzt, die Belichtungsdauer überschreitet einen bestimmten Zeitraum nicht. Herstellung echter Indigo-Lichtbilder: Besprüht man holzfreies, genügend saugfähiges, nicht barytiertes Papier mit glatter Oberfläche mit getrockneter ätherischer Lösung von o-Nitrophenylmilchsäure-methylketon und verdunstet das Lösungsmittel möglichst rasch (Föhn), so kristallisiert das Milchsäureketon sehr fein verteilt gleichmäßig aus. Solches Papier ist lagerungsbeständig; Belichtungszeit im direkten Sonnenlicht etwa 10–15 min. Belichtete Stellen zeigen deutliche

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3426 [1904].

<sup>2)</sup> A. v. Baeyer u. V. Drewsen, ebenda 15, 2857 [1882]; G. Heller u. A. Sourlis, ebenda 47, 2696 [1908].

Verfärbung nach Gelb, die im Dunkeln erhalten bleibt. In einem mit Ammoniak gesättigten Raum entsteht an den belichteten Stellen fast augenblicklich Indigo. Der Farnton des Bildes schwankt von Grün über Blau nach Rötlichblau je nach Reinheit des Milchsäureketons und Entwicklungstemperatur. Überschüssiges Milchsäureketon wird mit heißem Wasser oder mit einem organischen Lösungsmittel ausgewaschen. Die Bilder sind unbeschränkt haltbar. Während der Belichtung wird kalte Luft auf den Film geblasen; sonst diffundiert das Milchsäureketon in die Gelatineschicht. Das Photoprodukt absorbiert dort die blauen und ultravioletten Strahlen, die zur Photoumlagerung notwendig sind, sehr stark.

4-Brom-2-nitrophenyl-milchsäure-methylketon gibt Bilder aus antikem Purpur (Belichtungszeit mindestens 1 h). Auch o-Nitrophenylmilchsäure-phenylketon liefert noch Indigo-Bilder.

Die Belichtungszeit muß verlängert werden, wenn man sehr reine Milchsäureketone verwendet. Am besten eignen sich Rohprodukte. Demnach beginnsten Störstellen im Kristallgitter die Lichtreaktion. Auch schwache Polarisation an der Papieroberfläche scheint die photochemische Primärreaktion zu erleichtern. Arbeitshypothese: Bei der Belichtung des Ketons entsteht eine metastabile Form, etwa derart, daß ein Sauerstoff der Nitro-Gruppe sich schon teilweise zum Kohlenstoffatom der früheren Aldehyd-Gruppe hinorientiert und unter Wasserabspaltung N-Oxy-C-acetyl-anthraniol entsteht. Diese Verbindung wäre durch ein Elektronensextett im heterocyclischen Ring zu einem gewissen Grade stabilisiert. Mit Ammoniak bildet dieses hypothetische Zwischenprodukt (Photoprodukt X) Indigo.

Bei der Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Brenztraubensäure kann das entspr. Milchsäureketon nicht gefaßt werden; es tritt sofort Indigo-Bildung ein. Bei der Einwirkung von 1,1-Dichloracetan und 1,1,1-Trichloracetan auf o-Nitro-benzaldehyd in alkalischer Lösung entsteht kein Indigo.

Eingeg. am 9. Dezember 1953 [Z 97]

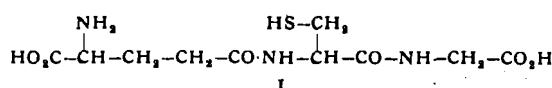
## Versammlungsberichte

### Glutathion-Symposium

Ridgefield, Conn. 20./21. November 1958

Dieses Symposium fand auf Einladung der Columbia University, New York, N. Y., statt.

Nachdem F. G. Hopkins 1921 eine in allen lebenden Zellen in beträchtlicher Menge vorhandene peptid-artige Sulfhydryl-Verbindung erstmalig über das schwerlösliche Kupfer(1)-salz kristallisiert erhalten konnte, der er den Namen Glutathion gab, und in weiteren Arbeiten seines und anderer Laboratorien dieser Naturstoff als  $\gamma$ -L-Glutamyl-L-cysteinylglycin (I) erkannt war,



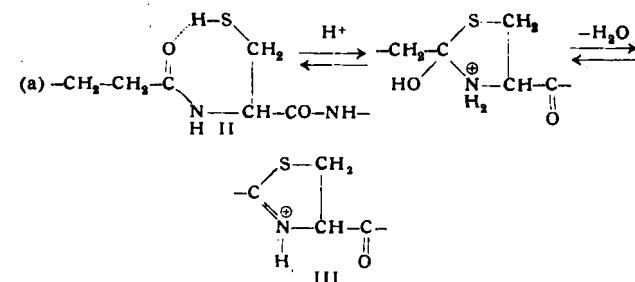
hat man sich allerorts bemüht, die biologischen Funktionen dieses reaktionsfähigen Stoffs aufzufinden, seine Rolle im Zellgeschehen zu verstehen. Unser Wissen auf diesem Gebiet hat sich besonders in den letzten 10 Jahren wesentlich vermehrt, so daß die etwa 50 Teilnehmer 2 Tage lang intensiv beschäftigt waren, 16 Vorträge anzuhören und zu diskutieren. Das Programm hatte im einzelnen folgende Referate vorgesehen:

1.) Chemie organ. SH und SS-Verbindungen (M. Calvin, Berkeley, Cal.), 2.) Reaktionsfähigkeit der SH-Gruppe im Glutathion und verwandten Verbindungen (R. Benesch, Iowa City), 3.) Chemie und Eigenschaften (Th. Wieland, Frankfurt/M.), 4.) Enzymatische Oxydation und Reduktion (B. Vennesland, Chicago, Ill.), 5.) Biosynthese (J. Snore, Chicago, Ill.), 6.) Enzymatische Transpeptidierung (C. S. Hanes, Toronto, Can.), 7.) Enzymatische  $\gamma$ -Glutamyl-Ubertragungen (H. Waelch, New York), 8. Glutathion als Coenzym oxydativer Vorgänge (E. Racker, New Haven, Conn.), 9.) Rolle von SH-Verbindungen bei enzymatischen Acyl-Übertragungsreaktionen (E. R. Stadtman, Bethesda, Md.), 10.) Zellwachstum und SH-Verbindungen (D. Mazia, Berkeley, Cal.). Dem analytischen Teil waren 3 Vorträge gewidmet, die die klassischen Methoden (J. Patterson, Cleveland, Ohio), die chromatographischen (L. Laufer, Mt. Vernon, N. Y.) und die histochemischen (R. Barnett, Boston, Mass.) behandelten. Schließlich wurde auch das Klinische in 3 weiteren Referaten berücksichtigt.

Chemisch und für das biochemische Verständnis von großer Bedeutung ist vor allem die Mercaptan-Natur des Glutathions (GSH); dem Redoxvorgang



hat man seit langem eine regulierende Funktion bei Stoffwechselvorgängen zugeschrieben. Eine exakte Bestimmung der Redoxpotentiale von Thiolen beim physiologischen pH ist zwar bisher nicht möglich gewesen, doch dürfte es sicher sein, daß Glutathion ein schwächeres Reduktionsmittel als Cystein ist. Seine SH-Gruppe zeigt eine etwas verringerte Reaktionsfähigkeit, auch in der Dissoziation ( $p_K$  von SH der Thioglykolsäure = 7,8, des Cysteins = 8,3 und des Glutathions = 8,7) und in der optischen Dichte des mit Nitroprussid-Na resultierenden Farbstoffs. Diese Befunde legen die Vermutung nahe, daß in der Glutathion-Molekül eine stabilisierende H-Brücke vorliegt (II). Substanzen, die solche Bindungen sprengen (Harnstoff, Guanidin) bewirken am Glutathion und an ähnlichen Cysteinpeptiden eine Intensivierung der Nitroprussid-Reaktion um ein mehrfaches (Benesch). In mineralesaurer Lösung kann man ohne Schwierigkeiten sogar das typische Absorptionsmaximum des Thiazolinium-Ions (III) (280 m $\mu$ ) wahrnehmen, das sich in intramolekularer Reaktion der SH mit der räumlich ideal benachbarten CO-Gruppe ausbildet (Calvin). Daß auch im Disulfid des Glutathions keine normalen Verhältnisse vorliegen, kann ebenfalls aus spektroskopischen Messungen vermutet werden.



Ungeachtet dieser chemischen Hinderung spielt aber die Aufnahme aktivierten Wasserstoffs durch das Disulfid des Glutathions, und die Oxydation von Glutathion durch Fermente