

zu Aldehyd ein Polymeres des flüssigen ist, oder ob vielleicht eine »Pseudoform« vorliegt, lässt sich einstweilen nicht entscheiden. Bemerkenswerth ist der leichte Uebergang der festen in die flüssige Modification. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht er sich langsam, sofort aber bei dem scheinbaren Schmelzpunkt der Krystalle, 69—71°. Die Umwandlung lässt sich durch das Auftreten der Eisenchloridreaction deutlich erkennen. Alkali zerlegt auch die isomere Verbindung in Ameisensäure und Phenylessigsäure.

Aus Ameisensäureester und Propionsäureester entsteht in der beschriebenen Weise der

Methylformylessigester, $\text{COH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Derselbe, ein Isomeres des Acetessigesters, bildet ein farbloses Oel von angenehmem schwachem Geruch, welches unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 160—162° siedet.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$
C	55.14	55.38 pCt.
H	8.04	7.69 „

Die Verbindung giebt mit Eisenchlorid eine intensive röthlich-violette Färbung und mit Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat.

Die hier angeführten neuen Ester sind Derivate des lange gesuchten Halbaldehydes der Malonsäure, dessen Existenz als Zwischenproduct bei der Synthese der Cumalinsäure H. v. Pechmann¹⁾ annimmt. Die Untersuchung dieser Körper möchte ich mir vorbehalten.

603. C. Wurster: Ueber Farbstoffbildung durch Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 13. August.)

Phenolchinonimid aus Phenol und Ammoniak.

Wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf Phenol und Ammoniak ein, so entsteht eine blaue Färbung, die später in Grün und Gelb übergeht, um zuletzt bei grossem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd ganz entfärbt zu werden.

Wasserstoffsuperoxyd allein wirkt nur langsam auf reines Phenol und Ammoniak. Besser geht die Farbstoffbildung vor sich, wenn zugleich Aceton, Alkohol oder Oxalsäure vorhanden sind.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 936.

Rascher noch wie diese Körper wirkt jedoch das Hydroxylamin. Hydroxylamin bildet, wie vor Kurzem beschrieben¹⁾, mit Phenol bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd zwar Nitrosophenol aber keine blauen oder grünen Farbstoffe. Setzt man jedoch zu dem obgenannten Gemenge Ammoniak, so beginnt rasch die Farbstoffbildung. Es genügt sehr wenig des Hydroxylaminsalzes, um diese Farbstoffbildung hervorzurufen, und liegt es nahe, deshalb anzunehmen, dass hier das Hydroxylamin zuerst zu Stickoxyd oxydirt wird, welches in der sauerstoffreichen Flüssigkeit wie das sich zersetzende Wasserstoffsuperoxyd sie darstellt, ebenso als Sauerstoffträger in Lösung wird wirken können, wie wir die Sauerstoff-Uebertragung durch das Stickoxyd in der Luft annehmen.

Zur Herstellung des Farbstoffs verfährt man am Besten in der Weise, dass man zu einer Emulsion von Phenol in Wasser so viel Ammoniak setzt, dass noch ein Theil des Phenols ungelöst bleibt, hierauf etwas Sodälösung und das gleiche Volumen Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt, auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt und nun stark mit Luft schüttelt, um die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds einzuleiten. Fügt man alsdann zu der Flüssigkeit einen kleinen Krystall eines Hydroxylaminsalzes und schüttelt um, so entsteht nach wenigen Minuten eine hellblaue Färbung, die bald tiefblau wird, um nach ein bis zwei Tagen in grün überzugehen. Ohne Hydroxylaminzusatz tritt die Färbung erst nach einiger Zeit ein und erreicht ihr Maximum in etwa 24 Stunden, während durch die fermentartige Wirkung des Hydroxylamins, die Farbstoffbildung schon in einer Viertelstunde ihren Höhepunkt erreicht hat.

Schüttelt man die blaue Lösung mit Aether aus, so geht ein Theil des Farbstoffs mit fuchsinrother Farbe in den Aether über, auf Zusatz von Säuren wird die Flüssigkeit roth, der ganze Farbstoff geht nun mit Leichtigkeit in Amylalkohol und Aether. Die ätherische Lösung giebt den Farbstoff an Natronlauge ab, indem eine tief kornblumenblaue Lösung entsteht. Amylalkohol entzieht der concentrirten alkalischen Lösung das blaue Natriumsalz des Farbstoffs. Der Amylalkohol giebt dasselbe an destillirtes Wasser ab, wie dies auch beim Liebermann'schen Farbstoff der Fall ist. Da die saure Lösung des Farbstoffs in Aether roth ist, während der Liebermann'sche Farbstoff aus verdünnter saurer Lösung in Aether mit gelber Farbe übergeht, so ist die Verschiedenheit der beiden Körper schon wahrscheinlich, dies geht auch aus dem spectroscopischen Verhalten des Farbstoffs hervor, welcher zwar eine nicht scharf begrenzte Absorption im Roth zeigt aber nicht den charakteristischen Streifen des Liebermann'schen Farbstoffs.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2632.

Obwohl die Gewinnung des Farbstoffs aus der ätherischen Lösung, eine leichte ist, so gelang es trotzdem nicht, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen oder ohne Zersetzung aufbewahren zu können. Das ganze Verhalten des gebildeten Körpers spricht für das Vorliegen von Phenolchinonimid. R. Hirsch hat das Phenolchinonimid zuerst dargestellt durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Phenol in alkalischer Lösung¹⁾, ohne dass es demselben bei der Zersetzlichkeit des Körpers gelungen wäre, dasselbe zu isoliren.

Zum Vergleich mit dem aus dem Phenol durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Farbstoff, stellte ich das Phenolchinonimid dar und erhielt ein in allen Beziehungen mit dem genannten Farbstoffe identisches Product. Phenolchinonimid wird leicht erhalten durch Hinzufügen von Ammoniak zu einer wässrigen Lösung von Chinon in überschüssigem Phenol. Die gelbe Chinonlösung wird auf Zusatz von Ammoniak rasch grün, beim Schütteln mit Luft blau. Noch leichter erhält man das Phenolchinonimid aus Paramidophenol. Löst man Paramidophenol in Natronlauge auf, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, die an der Luft gelb wird. Fügt man zu dieser alkalischen Lösung Phenol, so entsteht sofort das Reductionsproduct des Phenolchinonimids, das sich an der Luft tief blau färbt und als Natriumsalz durch Amylalkohol der blau gefärbten alkalischen Flüssigkeit entzogen werden kann. Auch das farblose Oxydationsproduct des Dimethylparaphenylendiamins, erhalten durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure auf das Dimethylparaphenylendiamin²⁾, giebt mit Phenol in alkalischer Lösung Phenolchinonimid. Möhlau³⁾ hat die Zersetzung des Phenolchinonimids genau verfolgt und nachgewiesen, dass dasselbe in saurer Lösung in Chinon und Paramidophenol gespalten wird. Wasserstoffsuperoxyd ist deshalb im Stande, aus Phenol und Ammoniak zuerst Phenolchinonimid zu bilden, aus diesem kann hierauf Chinon und Paramidophenol entstehen. Das Chinon verbindet sich wie Wichelhaus nachgewiesen mit den Phenolen zu stickstofffreien gefärbten Producten, ebenso ist das Amidophenol im Stande, in alkalischer Lösung mit Phenolen sich zu vereinigen und so stickstoffhaltige Farbstoffe zu bilden.

Das Wasserstoffsuperoxyd entsteht in grösserer oder geringerer Menge bei der Lebensthätigkeit des Protoplasmas. In den Milchsäften vieler Pflanzen lässt sich Wasserstoffsuperoxyd mit Hülfe des Di- und Tetramethylparaphenylendiaminpapieres nachweisen, ebenso in vielen Blüten und den Samenproducten zu einer gewissen Zeit. Beim

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1909.

²⁾ C. Wurster, diese Berichte XX, 259.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2848.

Menschen findet sich Wasserstoffsuperoxyd im Speichel, Schweiß und gutartigem Eiter vor.

Auch die Mikroorganismen erzeugen Wasserstoffsuperoxyd, und zwar habe ich letzteres besonders bei den nichtpathogenen Arten vorgefunden; eine sehr starke Reaction erhielt ich bei dem Leuchtbacillus der westindischen Inseln, während ich bei den auf Gelatine gezüchteten Krankheitserregern, besonders den Koch'schen Cholera-Bacillen und den Milzbrandbacillen nur salpetrige Säure nachweisen konnte. Ob die pathogenen Mikroorganismen, die wenig Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, im Stande sind, das Ammoniak zu salpetriger Säure zu oxydiren, habe ich noch nicht endgültig festgestellt, es liegt jedoch die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die Krankheitserreger so langsam und schwach reduciren, dass die salpetrige Säure nur durch Reduction der Nitrate entsteht, welche wie Dr. Petri gefunden in den gewöhnlichen Nährmedien, besonders in der Gelatine niemals fehlen, während die nichtpathogenen Mikroorganismen die Nitrate direct zu Ammoniak reduciren. Nachdem ich die Bildung des Phenolchinonimids aus Phenol, Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd festgestellt hatte, wurde ich dazu geführt, diesen Vorgang auch bei andern Phenolderivaten, die ja im Pflanzen- und Thierreich so reichlich vertreten sind, zu studiren, und es zeigte sich, dass die Bildung von Chinon-Abkömmlingen durch Oxydation der Phenole in Gegenwart von Ammoniak eine ganz allgemeine ist. Als Wichelhaus¹⁾ die Verbindungen des Chinons mit den Phenolen studirte, fiel demselben schon die Aehnlichkeit der hierbei entstehenden Farbbildungen mit den in Blättern und Blüthen sich zeigenden Schattirungen auf. Auch Alex. Rosoll²⁾ hat den gelben Farbstoff, den er aus den Blüthenköpfen der neuholländischen Strohblumen darstellte als eine chinonartige Verbindung angesprochen. Die Chinone sind als wahre Hyperoxyde bis jetzt auch die einzigen organischen Verbindungen, die ich auf das Tetramethylparaphenylendiaminpapier stark blaufärbend einwirkend fand. Viele der vergänglichen Blütenfarbstoffe zeigen die allgemeine Eigenschaft der Chinonimide, durch Säuren roth, durch Ammoniakdämpfe blau, beziehungsweise bei Anwesenheit von Gelb, grün zu werden.

Alle einatomigen Phenole der Benzolreihe, die ich untersuchte, geben mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak nach dem beim Phenol angegebenen Verfahren Chinonimide, so lange die Parastellung zum Hydroxyl frei ist. Die Paraverbindungen werden nur zu gelben Farbstoffen oxydirt, oder nicht angegriffen.

Am beständigsten sind die Chinonimide des Thymols und des Cymphenols. Die Bildung derselben erfolgt auf dieselbe Art und

¹⁾ Diese Berichte V, 850.

²⁾ Diese Berichte XVII Ref. 242.

Weise, auch direct aus Thymochinon, Thymol und Ammoniak. Die sauren Eigenschaften des Thymochinonimids sind jedoch so geringe, dass verdünntes Ammoniak mit denselben keine Salze mehr bildet, sondern das freie Thymochinonimid als rothes, in Wasser unlösliches Oel entsteht. Das blaue Natriumsalz wird ebenfalls durch viel Wasser zersetzt, während das Kaliumsalz beständiger ist. Die Baryt- und Kalksalze sind grün gefärbt, das Magnesiumsalz blaugrün. Die Salze des Thymochinonimids sind in Wasser schwer lösliche Oele.

Auch die Oxysäuren gehen durch Oxydation in Farbstoffe über. Setzt man zu einer Lösung von Salicylsäure in überschüssigem, kohlen-saurem Natron vorsichtig Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine schön scharlachrothe Lösung. Der Farbstoff ist jedoch sehr unbeständig, wird durch den geringsten Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd zerstört. Durch Säuren geht das Scharlach in ein helles Gelb über, das Roth erscheint wieder beim Neutralisiren.

Eine rothe Färbung giebt das Tyrosin mit Chinon, es entsteht ein sehr charakteristischer rubinrother Farbstoff, der zum Nachweiss des Tyrosins benutzt werden kann ¹⁾.

Lackmoïd aus Resorcin.

Erwärmt man eine ammoniakalische Lösung von Resorcin mit sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine grüne Lösung, die beim Kochen in wenigen Minuten tief blau wird. Dieselbe blaue Verbindung bildet sich langsam in der Kälte. Auch der Luftsauerstoff allein genügt schon um aus der ammoniakalischen Resorcinlösung den blauen Farbstoff im Laufe von einigen Tagen zu erzeugen. Säuren führen die blaue Farbe in ein lebhaftes Fuchsinroth über. Der so erhaltene blaue Farbstoff ist identisch mit dem Resorcinblau von R. Benedikt und P. Julius ²⁾, welcher gleichzeitig von M. C. Traub und C. Hock ³⁾ erhalten und als Lakmoïd bezeichnet worden ist. Durch Erhitzen von Resorcin, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak entsteht also in wenigen Minuten derselbe Körper, welcher durch Schmelzen von Resorcin mit Natriumnitrit erhalten wird. Resorcin ist ausserordentlich empfindlich gegen Wasserstoffsuperoxyd, besonders bei Gegenwart von Ammoniak. Es wird dasselbe nahezu ebenso rasch zerstört wie die Pyrogallussäure in alkalischer Lösung.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Chinons zum Resorcin. Löst man Chinon in geschmolzenem Resorcin auf, so entstehen die von Wichelhaus beschriebenen Verbindungen. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron, besser noch mit Ammoniak, entstehen tief grüne

¹⁾ C. Wurster, Centralblatt für Physiologie 1887, S. 195.

²⁾ Monatsh. für Chem. 5, 534.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2615. Baker D. R.-P. 40,372.

Lösungen, welche die Eigenschaft besitzen, durch Schütteln mit Luft in gelb und rothgelb bis tief braunrothgelb überzugehen, bei Luft-Abschluss regenerirt sich im Anfang die grüne Farbe im Verlaufe von wenigen Minuten wieder. Die Farbenübergänge, welche das Resorcin mit dem Chinon in alkalischer Lösung zeigt, erinnern ganz an die Färbungen, welche viele Blätter durchmachen, besonders die der Berberis-Arten. Auch finden sich in den weissgelb und roth gefärbten Blättern von Berberis bedeutende Mengen Wasserstoffsperoxyds vor, während die grünen Blätter keines oder wenig mehr davon enthalten. Auch die rothen Blätter der Blutbuche wirken oxydirend auf das Tetramethylparaphenyldiaminpapier ein, während der Saft der grünen Buchenblätter nur reducirend wirkt.

Auch das Brenzcatechin giebt mit Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak ebenso mit Chinon und Paramidophenol dem Resorcin entsprechende Verbindungen. Beständiger sind die Farbstoffe, die aus dem Aether des Brenzcatechins, dem Guajacol erhalten werden. Ebenso giebt die Protocatechusäure Chinonimide, während die Veratrumsäure, in welcher beide Hydroxylgruppen methyliert sind, keine Farbstoffbildung mehr zeigt. Guajacol giebt mit Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak das typische Chinonimid.

Wie vorausszusehen, giebt das Orcin bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd mit grosser Leichtigkeit Farbstoffe. Versetzt man Orcin mit kohlensaurem Natron und Wasserstoffsperoxyd, so entsteht ein Scharlach, das nach 24 Stunden in ein tiefes Bordeaux übergeht. Mit Ammoniak entstehen rothviolette Farbstoffe, die jedoch mit dem Lakmus nicht identisch sind, da dieselben durch Alkalien nur violett, nicht blau werden.

Mit kohlensaurem Natron und Wasserstoffsperoxyd versetzt, werden das Erythrin und die Orsellinsäure in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen tief purpurroth gefärbt. Der Farbstoff wird durch Säuren hellgelb und ist unlöslich in Amylalkohol.

Wasserstoffsperoxyd und kohlensaures Natron geben mit Phloroglucin eine tief violette Lösung, die durch Ammoniak hellroth, durch Säuren gelb gefärbt wird.

Von weiteren Pflanzenstoffen, die ich untersuchte, wird besonders das Phloridzin durch Wasserstoffsperoxyd rasch gefärbt. Versetzt man die Lösung des Phloridzins in kohlensaurem Natron mit Wasserstoffsperoxyd, so entsteht eine schön pfirsichrothe Lösung, die durch Säuren orange, durch mehr Wasserstoffsperoxyd entfärbt wird.

Salicin wird durch kohlensaures Natron und Wasserstoffsperoxyd beim Erwärmen kanariengelb.

Auch die Usninsäure wird durch Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung oxydirt. Kohlensaures Natron erzeugt hierbei eine grünliche Lösung, die beim Schütteln mit Luft blau wird, während

mit Ammoniak eine gelbrothe Lösung entsteht, die beim Schütteln mit Luft in ein tiefes Roth übergeht.

Auch das Arbutin und Coniferin verbinden sich mit Chinon in alkalischer Lösung zu grünen Verbindungen, die beim Schütteln mit Luft röthlich werden.

Das Phenolchinonimid, welches ich aus Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak und Phenol erhalte, stimmt nahezu mit der Beschreibung überein, die Lücke von dem Pyocyanin giebt, welches derselbe aus blauem Eiter erhielt. Da Ammoniak und Phenole als Zersetzungsproducte des Eiweiss nachgewiesen sind, so geht jedenfalls aus den vorliegenden Beobachtungen hervor, dass die Farbstoffbildung in den Pflanzen wohl mit dem Auftreten des schwach oxydirenden Wasserstoffsuperoxyds in gewisser Beziehung stehen dürfte. Auch die Entstehung eines rothen und blauen Schweisses, der häufig beobachtet wurde, wird nun leicht erklärlich.

Berlin, den 13. August 1887.

Gad's Abtheilung. Physiologisches Institut.

604. M. Lange: Ueber die Sulfurirung des Acetnaphtalids.

(Eingegangen am 5. October.)

Die Acetylverbindungen der aromatischen Amine lassen sich durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure leicht in die entsprechenden Sulfosäuren überführen. Beim Kochen der anfangs entstehenden Acetylverbindungen mit Säuren oder Alkalien erhält man die entsprechenden Amidosulfosäuren meist in grosser Reinheit.

Ich habe zunächst die Sulfurirung des α -Acetnaphtalids näher studirt. Die erhaltenen Resultate bieten in so fern einiges Interessante, als hierbei die Sulfogruppe nicht in die bei der Naphtionsäure besetzte Stelle in den Naphtalinrest eintritt.

Zwecks Sulfurirung des α -Acetnaphtalids verfährt man in der Weise, dass man dasselbe fein gepulvert in soviel rauchende Schwefelsäure von ca. 20 pCt. Anhydridgehalt einträgt, dass das letztere gerade verbraucht wird. Man thut hierbei gut, starkes Erwärmen zu verhindern. Nach erfolgter Lösung lässt man noch so lange stehen, bis eine in Wasser getropfte Probe keine Abscheidung von Acetnaphtalid mehr hervorruft. Die Acetylverbindung der Sulfosäure ist nicht be-