

findet (0.15 g aus 1.0 g Oxy-carbonsäure). Die Säure krystallisiert aus Alkohol-Wasser in weißen Nadeln, Schmelzpunkt unter Zersetzung gegen 183°; Äquiv.-Gew. $C_{20}H_{14}O_2$ ber. 286, gef. 284.

Ein Teil dieser Säure verwandelt sich bereits während der Reaktion in das wiederholt beschriebene¹⁾ 9-Phenyl-fluoren (0.6 g aus 1.0 g Oxycarbonsäure); weiße Nadeln aus Alkohol; Schmp. 147—148°.

$C_{19}H_{14}$. Ber. C 94.2, H 5.8.
Gef. • 94.0, 93.9, ▶ 6.2, 6.0.

Die Phenyl-fluoren-carbonsäure geht beim Kochen mit Barytwasser oder Sodalösung sehr leicht in Phenyl-fluoren über und ist demnach weit unbeständiger als die nahestehende Triphenyl-essigsäure.

227. L. Lewin: Eine Farbenreaktion auf Eiweißkörper.

(Eingegangen am 26. Mai 1913.)

Eine Lösung des Triformoxims²⁾ ($H_2C:N.OH)_2$ (»Trioximinomethylen Kahlbaum«) von 0.1—0.15 g : 100 g roher Schwefelsäure (66° Bé) gibt bei der Berührung bezw. dem Schütteln mit gelösten Eiweißkörpern eine rein violette Färbung, die sich lange und unverändert hält.

Es entsteht zuerst an der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten eine weiße Koagulation des Eiweißstoffes. An der unteren Fläche der koagulierten Masse erscheint schon bei leichter Bewegung des Glases eine violette Färbung, und je mehr das Koagulum durch Schütteln in die Reaktion bezogen wird, um so mehr löst sich davon in der Schwefelsäure und um so größer wird die violette Schicht, bis der ganze Glasinhalt eine rein violette Farbe angenommen hat.

Dies Verhalten zeigen Eieralbumin, Serumalbumin, Casein, Pepton (Witte), Papain, Nucleoproteide u. a. m. Einen Unterschied in der Stärke der Violettfärbung bei den einzelnen Eiweißstoffen vermochte ich, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, nicht wahrzunehmen.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion scheint mir beträchtlich zu sein. Denn sie erfolgt noch sehr deutlich, wenn man eine 0.1-prozentige Lösung des Triformoxims in Schwefelsäure zu 1—2 ccm einer 0.05-prozentigen wäßrigen Eieralbumin-Lösung hinzufügt.

¹⁾ Hemilian, B. 7, 1208 [1874]; Kliegl, B. 38, 284 [1905].

²⁾ Die reaktiven Einwirkungen des Triformoxims dürften sich auch bei den Alkaloiden nützlich erweisen, so gibt z. B. Kodein eine charakteristische enzianblaue Färbung.

Eine noch auf weißem Hintergrund erkennbare violette Färbung erscheint sogar noch bei Verwendung einer 0.02-prozentigen Eierweiß-Lösung.

Die gleichen Empfindlichkeitsgrenzen gelten u. a. für Pepton.

Die Spuren von Eiweiß, die der menschliche Speichel enthält, lassen sich, selbst wenn man den Speichel noch verdünnt, mit dem Reagens deutlich nachweisen.

Die violette Lösung läßt in genügender Konzentration spektroskopisch einen ziemlich gut begrenzten Absorptionsstreifen erkennen. Er liegt nach spektrophotographischen Messungen bei $\lambda = 536 \mu\mu$.

Die Violettfärbung und der Absorptionsstreifen schwinden beim Hinzufügen eines Krystals von Kaliumnitrat oder einiger Tropfen Salpetersäure oder von Hydrochinon.

Die Reaktion ist in gewünschter Weise nicht zu erzielen, wenn man das Triformoxim in reiner Schwefelsäure von 1.84 löst.

Es tritt statt der violetten eine gelbliche bis bräunliche Färbung ein, die nach einiger Zeit eine leichte Fluorescenz in Grün aufweist. Eine solche bräunliche Lösung zeigt trotzdem den angegebenen Absorptionsstreifen bei $\lambda = 536 \mu\mu$.

Meinen bisherigen Versuchen nach scheint der Gehalt der rohen Schwefelsäure in erster Reihe an Selen, aber auch an Arsen den positiven Ausfall der Violettfärbung, und das Freisein der reinen Schwefelsäure von Selen oder Arsen ihren Nichteintritt zu bedingen.

Stellt man das Reagens mit reiner Schwefelsäure her, der aber eine Spur seleniger Säure hinzugefügt worden ist, so tritt in nicht zu konzentrierten Lösungen der genannten Eiweißstoffe ebenfalls eine Violettfärbung ein. Nicht ganz so rein aber deutlich erfolgt sie nach Hinzufügen von sehr wenig arseniger Säure.

Das Reagens versagt gänzlich in Bezug auf Leim. Welche Konzentrationen man auch immer von dem einen oder dem andern nehmen mag —, niemals entsteht eine violette Farbenreaktion.

Es lag nahe festzustellen, wie sich eine Lösung des Paraformaldehyds in Schwefelsäure zu den genannten gelösten Eiweißstoffen verhält. Die Versuche ergaben, daß auch damit eine Violettfärbung eintritt.

Diese ist jedoch bei gleicher Konzentration (0.1:100) und bei der Verwendung gleich großer Mengen beider Reagenzien nicht so rein wie die mit dem Triformoxim zu erzielende und nicht so haltbar. Die Farbe bekommt alsbald einen Stich ins Rötliche oder Rotbraune, und an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten erscheint eine gelblichbraune Zone.

Auch die Empfindlichkeit dieses Reagens steht gegenüber derjenigen des Triformoxims etwas zurück. Hohe Konzentrationen des

Paraformaldehyd-Reagens lassen — im Gegensatz zu dem Triformoxim-Reagens — die Violettfärbung nicht entstehen.

Viele vergleichende Versuche lehrten, daß die Reaktion mit Triformoxim praktisch verwendbarer als die mit Paraformaldehyd sei.

Eine ähnliche Reaktion wie mit Eiweißkörpern tritt mit Indol ein. Schon in einer Lösung winziger Mengen davon entsteht unter Abscheidung von dunklen Körnchen sowohl mit dem in reiner als auch in unreiner Schwefelsäure gelösten Triformoxim bezw. Paraformaldehyd eine sehr bald schmutzig werdende, aber lange bestehende Violettfärbung. Schwer erkennbar ist der Absorptionsstreifen $\lambda = 536 \mu\mu$ und nur in der durch Triformoxim erzeugten violetten Lösung.

Auf Tyrosin reagiert mit Grünfärbung nur das zumal in reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöste Paraformaldehyd-, nicht das Triformoxim-Reagens.

Pyrrol läßt eine solche Reaktion vermissen.

228. Fritz Ullmann und Robert Medenwald: Über 2-Amino-anthrachinon.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Das 2-Amino-anthrachinon wurde zuerst von H. R. v. Perger¹⁾ durch Erhitzen von anthrachinon-2-sulfosaurem Ammonium mit Ammoniak unter Druck gewonnen. Jedoch betrug bei seinen Versuchen die Ausbeute nur 18—19 %. Benutzt man das Natriumsalz als Ausgangsmaterial und verlängert die Erhitzungsdauer auf 20—24 Stunden, so läßt sich die Ausbeute auf 60 % erhöhen. Eine Verbesserung der Methode wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aufgefunden.

In ihrem D. R.-P. Nr. 256515 wird die Reaktion bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie z. B. Braunstein, vorgenommen, und damit eine fast quantitative Ausbeute erzielt. Diese Oxydationsmittel wirken auf das, bei der Reaktion sich bildende Sulfit oxydierend und verhindern, daß dieses auf den Anthrachinonkern reduzierend einwirkt und so zur Bildung von Nebenprodukten Veranlassung gibt.

Das 2-Amino-anthrachinon dient bekanntlich hauptsächlich zur Herstellung von Indanthren, Flavanthren und in neuerer Zeit auch für Helindongelb 3 GN. Der letztere Farbstoff wird

¹⁾ B. 12, 1567 [1879].