

Die Gärung war weniger energisch als bei normalem Stärkekleister; daher war auch die Ausbeute geringer. Das Verhältnis der verschiedenen Dextrine ist jedoch in beiden Fällen dasselbe.

Ferment-Spaltungsversuch.

	Hexa-	Tri-	Tetra-	Di-	Isotri-	Isodi-	
			amylöse				
Hefe	—	—	—	—	—	—	
Diastase (Kahlbaum)	—	—	—	—	—	—	Stärke +
Speichel	—	—	—	—			
Pankreatin	—	—	—	—			Stärke +
Pankreassaft ¹⁾	—	—	—	—			Maltose +
Mycel von <i>Hyphomyces</i>							
<i>rosellus</i>	—	—	—	—			Maltose —
Takadiastase	+	+	+	+			
Mycel von <i>Pen.</i>							
<i>africanum</i>	+	+	+	+			Maltose —
Emulsin	—	—	—	—	+	+	Milchzucker +
	— keine Spaltung		+ in Glucose gespalten.				

In den negativ verlaufenen Spaltungsversuchen konnte bei den Amylosen das Produkt zurückgewonnen werden; auch trat keine Reduktion oder wenigstens keine stärkere als mit der Fermentlösung, die als Kontrolle aufgestellt wurde, selbst ein. Bei positiver Spaltung wurde Glucosazon erhalten.

388. F. Kehrman und Marcellen Cordone: Über das 16. und 17. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Allgemeiner Teil.

Frühere Versuche²⁾, durch Kondensation des 3-Acetamino-1,2-naphthochinons mit Phenyl-*o*-phenylendiamin zu neuen Isorosindulinen zu gelangen, hatten nur Spuren von Azoniumkörpern ergeben.

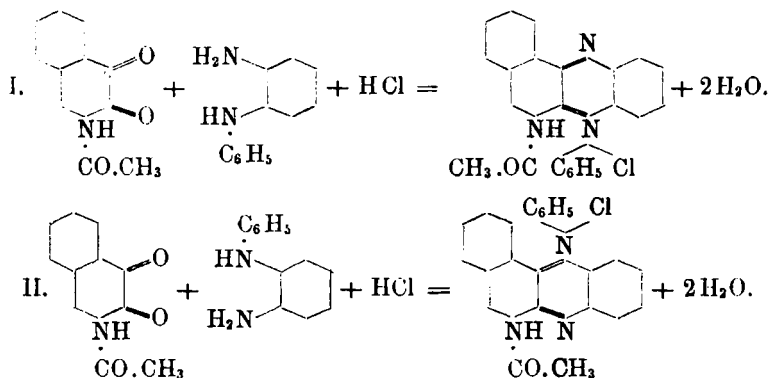
Wir haben sie trotzdem wieder aufgenommen, in der Hoffnung, durch Änderung der Bedingungen schließlich doch das Ziel zu erreichen. Durch systematisches Ausarbeiten ist es uns gelungen, die Gesamtausbeute an Azoniumkörpern bis auf etwa 10 % der Theorie zu

¹⁾ Den Pankreassaft verdanken wir der Güte des Hrn. Prof. Bickel, dem wir auch an dieser Stelle danken.

²⁾ B. 31, 2405 [1898].

steigern, und so Mengen davon zu erhalten, die eine genauere Untersuchung der Eigenschaften erlaubten.

Die hier in Betracht kommenden Reaktionen sind die folgenden:



Von den beiden so erhaltenen Acetyl-iso-rosindulinen läßt sich das nach Gleichung II gebildete Derivat des Iso-naphthophenazoniums leicht verseifen und liefert so ein gelbgrün gefärbtes Iso-rosindulin, während auffallenderweise die Entfernung der Acetylgruppe aus dem nach Gleichung I entstandenen Isomeren nicht ohne weitergehende Veränderung des Körpers möglich war.

Experimenteller Teil.

In einen Kochkolben von $\frac{1}{2}$ l brachte man zunächst 5.5 g fein gepulvertes Chinon und 60 ccm Alkohol. Dann wurde eine Auflösung von 4.3 g o-Amino-diphenylamin-Base und 4.8 g konzentrierte Schwefelsäure in 70 ccm Alkohol hinzugefügt und mit der Schüttelmaschine während 5—6 Stunden geschüttelt. Es bildete sich eine dunkelbraunrote Lösung, während das Chinon in Lösung ging. Sobald dieses verschwunden war, verdünnte man mit 300 ccm Wasser. Es entstand ein reichlicher Niederschlag eines dunkelroten Produktes, dessen Natur nicht aufgeklärt wurde, und welches abfiltriert wurde. Zur Entfernung des Alkohols wurde das Filtrat auf zwei große Schalen verteilt und Luft eingeblasen, wobei eine nochmalige geringe Ausscheidung des roten Körpers stattfand, welcher ebenfalls durch Filtration entfernt wurde. Das Filtrat wurde jetzt fraktioniert mit festem Kochsalz gefällt, wodurch ein braunes, flockiges Nebenprodukt ausgeschieden und abfiltriert wurde. Sobald sich der flockigen Ausscheidung ein in Wasser leicht lösliches braunes Produkt beimengte, wurde zum letzten Male filtriert, das Filter mit etwas kaltem Wasser gewaschen und das jetzt resultierende Filtrat samt Waschflüssigkeit mit festem Natrium-

nitrat gesättigt. Nach 24 Stunden hatte sich eine beträchtliche Ausscheidung eines Gemisches langer, braunroter Nadeln mit dunkelbraunen Körnchen gebildet, welches abgesaugt und mit Natriumnitrat-Lösung gewaschen wurde. Diese Ausscheidung besteht aus den beiden Nitraten der Acetyl-iso-rosinduline.

Zu ihrer Trennung wurden die Resultate von 5—6 Darstellungen vereinigt, mit 50 ccm kaltem Wasser verrieben und abgesaugt. Das viel Natriumnitrat enthaltende, hellorange gefärbte Filtrat wurde mit demselben Salz gesättigt und schied einheitliche, gelblichrote Nadeln in geringer Menge aus. Die Extraktionen mit je 50 ccm Wasser wurden fortgesetzt. Die zweite und dritte waren intensiv orangerot und in der Nuance gleich; sie wurden vereinigt und erstarrten auf Zusatz von festem NaNO_3 schnell zu einem dicken Brei langer, roter Nadeln. Die 4. und 5. waren bräunlichrot und weniger intensiv; sie wurden ebenfalls vereinigt und schieden mit NaNO_3 ein undeutlich krystallinisches Gemisch aus. Da kaltes Wasser nunmehr fast ohne Wirkung blieb, wurden die Extraktionen zunächst mit Wasser von 50—60° und schließlich mit fast siedendem fortgesetzt, bis auch letzteres nur mehr Spuren in Lösung brachte.

Die heißen Extrakte waren dunkelrotbraun und schieden nach Sättigen mit festem Kochsalz eine beträchtliche Krystallisation fast schwarzer, glänzender Körner aus. Die weitere Untersuchung ergab, daß die roten Nadeln aus dem Nitrat des 5-Acetamino-phenyl-naphthophenazoniums bestanden (Gleichung I des allgemeinen Teiles), während die schwarzen Körner das Chlorid des 10-Acetamino-phenyl-iso-naphthophenazoniums repräsentierten (Gleichung II des allgemeinen Teiles).

Die aus dem 4. und 5. Auszug erhaltenen Gemische konnten nach dem beschriebenen Verfahren weiter getrennt werden.

Salze des 10-Acetamino-phenyl-iso-naphthophenazoniums (Gleichung II).

Das rohe Chlorid wurde mit absolutem Alkohol digeriert, wobei Chlornatrium zurückbleibt und das dunkelbraunrote, in dünner Schicht bei durchfallendem Licht olivengrüne, in dicker Schicht purpurfarbene Filtrat mit etwas Äther versetzt. Nach 12 Stunden hatte sich eine reichliche Krystallisation metallglänzender, fast schwarzer Körner gebildet. Dieselben lösen sich leicht in Wasser mit rotbrauner Farbe, welche in dünner Schicht gelblich erscheint; die alkoholische Lösung ist deutlich dichroitisch, in dünner Schicht bei durchfallendem Lichte olivengrünlich, in dicker purpurviolett. Konzentrierte Schwefelsäure löst schmutzig rotviolett, auf Wasserzusatz gelblichbraunrot, nach dem Erhitzen zum Sieden rein goldgelb unter Abspaltung des Acetyls, nach dem Neutralisieren mit Soda dann gelblichgrün.

Das Chloroplatinat bildet in Wasser fast unlösliche, braunschwarze Kryställchen; es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{24}H_{18}N_3OCl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 50.70, H 3.16, Pt 17.16.

Gef. » 50.37, » 3.57, » 17.04.

Das Nitrat läßt sich leicht aus der Lösung des Chlorids mit Natriumnitrat aussalzen und bildet dunkelbraune Nadelchen oder Körnchen.

10-Amino-phenyl-iso-naphthophenazonium.

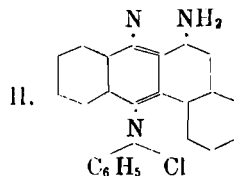
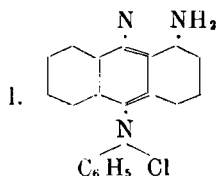
(Iso-rosindulin Nr. 16.)

Man versetzt die violette Lösung des Acetylderivats in konzentrierter Schwefelsäure mit soviel Wasser, daß die Farbe in Gelblich-braunrot umschlägt, und erwärmt nunmehr auf dem Wasserbade, bis die bald entstandene goldgelbe Farbe sich nicht weiter ändert. Dann verdünnt man mit noch etwas Wasser, kühlt ab und neutralisiert unter gutem Durchschütteln mit festem Natriumbicarbonat. Sobald die Farbe in Grün umgeschlagen ist, filtriert man von geringen Mengen eines hellen, flockig krystallinischen Nebenprodukts, welches noch nicht weiter untersucht wurde, ab und salzt das Filtrat mit festem Natriumnitrat aus, wodurch das Nitrat in olivengrünen Nadelchen größtenteils ausgeschieden wird. Es wurde zur Darstellung des Chloroplatinats in Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz von Platinchlorwasserstoff gefällt. Das Chloroplatinat bildet einen in Wasser fast unlöslichen, gelblich-grünen, krystallinischen Niederschlag, welcher abgesaugt, gewaschen und zur Analyse bei 100° getrocknet wurde.

$(C_{22}H_{16}N_3Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 18.52. Gef. Pt 18.32.

Die alkoholische Lösung ist bedeutend blautichiger grün, wie die wäßrige gefärbt.

Die gelbgrüne Farbe dieses Körpers scheint im besten Einklang mit den Resultaten der Untersuchung J. Piccards¹⁾ über die Farben zweiter Ordnung zu sein. Während die Salze des 1-Amino-phenylphenazoniums grünlich-blau sind (Formel I), bewirkt die Vergrößerung des Moleküls infolge Ersatz des einen Benzolkerns durch den Naphthalin-Komplex eine Verschiebung nach Gelb (zweiter Ordnung?) (Formel II).



¹⁾ B. 46, 1843 [1913].

Die spektroskopische Untersuchung steht jedoch einstweilen noch aus¹⁾).

Der Beweis, daß das vorstehend beschriebene Isorosindulin ein Derivat des Phenyl-iso-naphthophenazoniums ist, wurde in der Weise geführt, daß eine Probe des Acetylderivates mit Schwefelsäure verseift, mit Natriumnitrit diazotiert, mit dem doppelten Volumen Alkohol verdünnt, kurze Zeit erwärmt, mit Wasser verdünnt, der Alkohol weggeblasen, die erhaltene gelbe Lösung filtriert, mit Eisenchlorid und Kochsalz gefällt und das Eisendoppelsalz in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Anilin versetzt wurde. Die bald auftretende für Iso-phenyl-naphthophenazonium charakteristische Blaufärbung ergab den gesuchten Beweis.

Salze des 5-Acetamino-phenyl-naphthophenazoniums. (Gleichung I des allgemeinen Teils.)

Das ziegelrote Nitrat löste sich in kaltem, absoluten Alkohol zuerst leicht auf, um sich bald darauf wieder in krystallisiertem Zustande auszuscheiden (Übergang einer Krystallwasserverbindung in eine Krystall-Alkohol-Verbindung oder ein wasserfreies oder wasserärmeres Produkt). Wir haben diese Tatsache zur Darstellung analysenreinen Präparats benutzen können. Man erhielt ein orangerotes, krystallinisches Pulver, welches zuerst mit Äther-Alkohol und dann mit reinem Äther gewaschen wurde. Auf Zusatz von Chlorplatinwasserstoff zu einer daraus dargestellten, wäßrigen Lösung fiel das Platindoppelsalz in Gestalt eines ziegelroten, krystallinischen Niederschlags, welcher bei 110° getrocknet, analysiert wurde.

$(C_{24}H_{18}N_3OCl)_2 + PtCl_4$. Ber. C 50.70, H 3.16, Pt 17.16.

Gef. » 50.91, » 3.62, » 17.09.

Das Chlorid schied sich aus der wäßrigen Lösung des Nitrats durch Aus-salzen mit Chlornatrium in langen, hellroten Nadeln aus. Dieselben wurden zur Befreiung von noch etwa beigemengtem Nitrat noch zweimal in Wasser gelöst und mit festem Natriumchlorid ausgesalzen. Bei längerem Verweilen in der Lauge verschwinden die hellroten Nadeln und an deren Stelle erscheinen kurze, dicke, dunkelrote, etwas messingglänzende Prismen, eine andre Krystallform desselben Salzes. In Wasser löst sich dasselbe sehr leicht mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rein rotviolett und schlägt auf Zusatz von viel Wasser wieder in Orangerot um. Erhitzt man nun zum Sieden, so tritt keine Änderung ein; nach längerer Zeit jedoch Bildung eines blauen, flockigen Niederschlags.

Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen, die Acetyl-Gruppe abzuspalten, ohne daß sich die Substanz gleichzeitig weitergehend ver-

¹⁾ Die spektroskopische Untersuchung der isomeren Rosinduline hat der eine von uns gemeinsam mit E. Havas und E. Grandmougin bereits begonnen. Die Resultate werden seinerzeit im Zusammenhang veröffentlicht werden.

änderte. Wir mußten daher leider schließlich auf die Darstellung des zugrunde liegenden 17. Isorosindulins, des 5-Amino-naphthophenazoniums, verzichten. Wir haben jedoch den bestimmten Beweis erbracht, daß wir in den ziegelroten Salzen sein Acetyl-Derivat in Händen haben. Versetzte man nämlich die alkoholische Lösung des Chlorids oder Nitrats mit Anilin, so färbte sie sich schnell fuchsinrot, und es entstand ein Salz desselben 6-Anilino-5-acetaminophenyl-naphthophenazoniums, welches früher von Kehrmann und Barche¹⁾ durch Einwirkung von Anilin auf 6-Chlor-5-acetaminophenyl-naphthophenazonium erhalten und beschrieben worden ist. Wir konnten ferner noch die beiden Körper durch Verwandlung in das ebenda beschriebene, sehr charakteristische Imidazol-Derivat identifizieren.

Lausanne, 13. August 1913. Organ. Laborator. der Universität.

389. R. Stollé: Notiz über Dehydro-benzyliden-bis-fluoren.

(Eingegangen am 8. August 1913.)

R. Pummerer und H. Dorfmueller²⁾ berichten im letzten Heft »Über einen gelben Kohlenwasserstoff der Fluoren-Reihe«, den sie beim Erhitzen von Fluoren mit Bleisuperoxyd und Natriumäthylat in Pyridinlösung erhalten haben. Die entsprechende Dehydrobenzyliden-Verbindung dürfte in einem Nebenprodukt vorliegen, das bei der Darstellung von Benzoyl-fluoren, dessen Azin dargestellt und untersucht werden soll, infolge seiner Schwerlöslichkeit in Ligroin, leicht herausgearbeitet werden konnte. A. Werner³⁾ hat Benzoyl-fluoren durch Kondensation von Benzoesäure-äthylester und Fluoren mittels Natrium erhalten. Ich wandte alkoholfreies Kaliumäthylat an; beim Behandeln der Masse mit Wasser und Ligroin blieb ein gelber Körper in geringer Menge ungelöst, der aus Chloroform in orangefarbenen Nadelchen krystallisierte. Sie schmelzen, im Reagenzglas erhitzt, erst oberhalb 350°, sublimieren dann in glänzenden Flittern und setzen sich als rotes, krystallinisches Sublimat an den Wandungen ab.

0.2074 g Subst.: 0.7195 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₃₃H₂₂. Ber. C 94.70, H 5.30.

Gef. » 94.61, » 5.30.

Kaum in Äther und Alkohol, schwer in der Hitze in Eisessig und Benzol, besser in Chloroform löslich.

Es soll versucht werden, Dehydro-benzyliden-bis-fluoren in besserer Ausbeute zu gewinnen und die Entstehungsbedingungen festzustellen.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 7. August 1913.

¹⁾ B. 33, 3067 [1900]. ²⁾ B. 46, 2386 [1913]. ³⁾ B. 39, 1287 [1906].