

14 ccm Extrakt, mit 8 ccm $n/5$ -Acetat-Puffer, $p_h = 4.0$ und einer Suspension von 40 mg Tonerde C γ versetzt, wurden abgeschleudert und erneut mit 20 mg Tonerde C γ vermischt und nochmals abzentrifugiert. — 0.5 ccm der Rohlösung spalten 198 mg Salicin im Vol. von 5 ccm (Bedingungen nach Weidenhagen, l. c.) in 60 Min. zu 29 %, die entsprechende Menge der Restlösung in 130 Min. zu nur 0.7 %. — 0.4 ccm der Rohlösung bewirken bei der Einwirkung auf 13.7 g Chitodextrin in 7 Stdn. Spaltung entspr. 0.84 ccm $n/50$ -Jodlösung, die entsprechende Menge der Restlösung unter den gleichen Bedingungen 0.69 ccm $n/50$ -Jodlösung.

Auch anderen Adsorbenzien gegenüber scheint die Chitinase, im Gegensatz zur β -Glucosidase, verhältnismäßig schwer adsorbierbar zu sein (Tab. 3).

Tabelle 3: Adsorptionsversuche zur Trennung von β -Glucosidase und Chitinase.

(Im Adsorptions-Ansatz von 10 ccm sind enthalten 5 ccm Rohauszug nach Tabelle 2, Nr. 8; $p_h = 4.0$, eingestellt mit $n/10$ -Acetat-Puffer.)

Adsorbens	mg	Gehalt an Salicinase in % der ursprünglichen Menge	Chitinase-Wirkung (0.04 ccm Rohlösg. bzw. entspr. Menge der Restlösung; 13.7 mg Chitodextrin, 7 Stdn.) ccm $n/50$ -Jodlösg.*)
— (Rohlösg.)	—	100	0.84
Kaolin	100	—	0.80
AlO.OH ¹⁰).....	20	—	0.71
Bauxit.....	100	48	0.73
Tonerde C γ	20	12	0.80

*) Bedingungen wie Tab. I.

Der Einhundertjahres-Stiftung der Münchener Universität, sowie der Münchener Universitäts-Gesellschaft danken wir ergebenst für Unterstützung unserer Arbeit.

2. PARESH CHANDRA DUTTA: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe, IV. Teil: 2.1-Naphthathiophen-phenanthren-indigos.

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa (Indien).]
(Eingegangen am 25. September 1933.)

Als Fortsetzung meiner Arbeiten über Thionaphthen-phenanthren-indigos, die im 1. Teil¹⁾ und in dem kürzlich in den „Berichten“²⁾ veröffentlichten II. Teil über 1.2-Naphthathiophen-phenanthren-indigos niedergelegt sind, begann ich die vorliegende Untersuchung in der Absicht, den Einfluß der Stellung des Schwefels im Naphthalinkern auf die Farbe der Naphthathiophen-phenanthren-indigos zu prüfen. Es handelt sich um indigoide Farbstoffe, die durch Kondensation von 2.1-Naphthoxy-thiophen mit Phenanthrachinon und seinen verschiedenen Derivaten gewonnen wurden. Diese Kondensation wurde meistens in der eisessigsauren Lösung der Komponenten durch Salzsäure erreicht. Die hier beschriebenen Verbindungen sind allgemein kräftiger

¹⁰) vergl. R. Willstätter, H. Kraut u. O. Erbacher, B. 54, 2458 [1925].

¹¹) Journ. Indian chem. Soc. 9, 99 [1932]. ²⁾ B. 66, 1226 [1933].

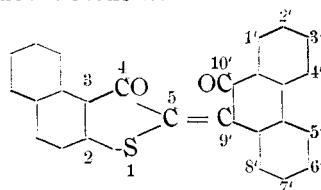
im Ton als die entsprechenden isomeren 1,2-Naphthathiophen-phenanthren-indigos; der bequemeren Übersicht halber folgt hier ein Vergleich der Färbungen einer Anzahl dieser Verbindungen auf Baumwolle.

Name der Verbindung:	Ausfärbung auf Baumwolle:
1,2-Naphthathiophen-9'-phenanthren-indigo	Braun.
2,1-Naphthathiophen-9'-phenanthren-indigo	Hellviolett.
1,2-Naphthathiophen-9'-[2'-nitro-phenanthren]-indigo	Schokoladenbraun.
2,1-Naphthathiophen-9'-[2'-nitro-phenanthren]-indigo	Bräunlichviolett.
1,2-Naphthathiophen-9'-[4',5'-dinitro-phenanthren]-indigo	Bräunlichviolett.
2,1-Naphthathiophen-9'-[4',5'-dinitro-phenanthren]-indigo	Dunkelviolett.
1,2-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo	Hellviolett.
2,1-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo	Hellrotbraun.
1,2-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo	Dunkelbraun.
2,1-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo	Dunkelviolett.
1,2-Naphthathiophen-9'-[2'-brom-phenanthren]-indigo	Hellbraun.
2,1-Naphthathiophen-9'-[2'-brom-phenanthren]-indigo	Bläulichviolett.

Auch im Vergleich mit den im I. Teil beschriebenen Thionaphthen-phenanthren-indigos liefern diese Verbindungen viel dunklere Töne auf Baumwolle. Meistens geben sie eine charakteristische Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure und lösen sich in der Hydrosulfit-Küpe mit gelber oder gelblichbrauner Farbe, aus der die ursprünglichen Farbstoffe durch Oxydation mit Luft wieder ausgefällt werden. Sie sind wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

Beschreibung der Versuche.

2,1-Naphthathiophen-9'-phenanthren-indigo,

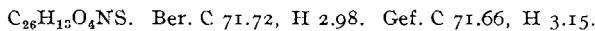


Wurde gewonnen durch Erhitzen von 1.04 g Phenanthrachinon in 30 ccm Essigsäure und 1 g 2,1-Naphthoxy-thiophen in 20 ccm Essigsäure und Zusatz von 1 ccm konz. Salzsäure ($d = 1.19$) zur heißen Lösung, wobei sofort ein tief schokoladenbrauner Niederschlag ausfiel. Das Gemisch wurde 10 Min. zum Sieden erhitzt und noch heiß filtriert. Der Rückstand wurde mit etwas Essigsäure und Alkohol ausgewaschen und krystallisierte aus Pyridin in dicken, schokoladenbraunen Nadeln, die bei 286° schmolzen. Die Verbindung ist wenig löslich in den üblichen organischen Mitteln, wie Alkohol und Essigsäure, ziemlich leicht löslich aber in Pyridin und Nitrobenzol; in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit hellroter Farbe. Aus der gelben Hydrosulfit-Küpe färbt sie Baumwolle in hellvioletten Tönen an.

$C_{26}H_{14}O_2S$. Ber. C 80, H 3.59. Gef. C 79.85, H 3.73.

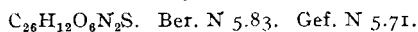
2,1-Naphthathiophen-9'-[4'-nitro-phenanthren]-indigo wurde aus 0.63 g 4-Nitro-phenanthrachinon und 0.5 g 2,1-Naphthoxy-thiophen in 30 ccm Essigsäure durch 1 ccm konz. Salzsäure wie oben beschrieben hergestellt und in ähnlicher Weise gereinigt. Es wurde aus Pyridin

als schokoladenbraunes, krystallines Pulver erhalten, Schmp. oberhalb 290°. Der Farbstoff ist wenig löslich in Alkohol, mäßig löslich in heißer Essigsäure, sehr leicht löslich in Pyridin und Nitro-benzol. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Baumwolle aus gelber Hydrosulfit-Küpe in dunkelvioletten Tönen.

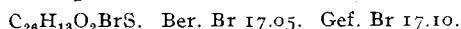


2.I-Naphthathiophen-9'-[2'-nitro-phenanthren]-indigo wurde durch 5 Min. langes Durchleiten eines Stromes von Chlorwasserstoffgas durch ein Gemisch von 1.26 g 2-Nitro-phenanthrachinon in 100 ccm Essigsäure und 1 g 2.I-Naphthoxy-thiophen in 20 ccm Essigsäure hergestellt, wobei sich allmählich ein schokoladenbrauner Niederschlag ausschied. Das Gemisch wurde 15 Min. zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand krystallisierte nach dem Auswaschen mit Essigsäure und Alkohol aus Nitro-benzol in feinen, schokoladenbraunen Nadeln, die oberhalb 290° schmolzen. Mit wäßriger Salzsäure schied sich auch in der Siedehitze kein Niederschlag ab, doch wurde ein deutlicher Farbumschlag der Lösung von braun in dunkelrot beobachtet; beim Einengen dieser Lösung wurde eine ziegelrote, krystalline Masse erhalten, die bei 232–233° schmolz. Obwohl diese Substanz nicht analysiert worden ist, vermute ich, daß es sich um eine durch Aldol-Kondensation entstandene Oxyverbindung handelt, ohne die Eigenschaften eines indigoiden Farbstoffes. Die Verbindung ist in Ätznatron löslich und löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, während der indigoide Farbstoff von konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgenommen wird. Der indigoide Farbstoff (Gef. C 71.63, H 3.19) löst sich in der Hydrosulfit-Küpe mit gelber Farbe und färbt Baumwolle daraus in bräunlichvioletten Tönen.

2.I-Naphthathiophen-9'-[4'.5'-dinitro-phenanthren]-indigo wurde aus 4.5-Dinitro-phenanthrachinon und 2.I-Naphthoxy-thiophen in essigsaurer Lösung durch Kondensation mit konz. Salzsäure hergestellt und durch Umlösen aus Nitro-benzol in dunkel schokoladenbraunen Nadeln vom Schmp. oberhalb 290° erhalten. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Essigsäure, mäßig löslich in heißem Nitro-benzol. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und löst sich auch leicht in der Hydrosulfit-Küpe mit brauner Farbe, aus der Baumwolle in dunkelvioletten Tönen angefärbt wird.



2.I-Naphthathiophen-9'-[2'-brom-phenanthren]-indigo wurde wie oben beschrieben aus 2-Brom-phenanthrachinon und 2.I-Naphthoxy-thiophen hergestellt und aus Pyridin als dunkel schokoladenbraunes Pulver erhalten, das bei 232–233° schmolz. Der Farbstoff löst sich in Pyridin mit bräunlichroter Farbe; beim Verdünnen entsteht eine magentarote Lösung mit bläulichgrüner Fluorescenz. Das Bromderivat löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Baumwolle aus seiner braunen Hydrosulfit-Küpe in bläulichvioletten Tönen.



2.I-Naphthathiophen-9'-[2'-amino-phenanthren]-indigo wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen eines Gemisches von 0.56 g 2-Amino-phenanthrachinon in 80 ccm Alkohol und einer Lösung von 0.50 g 2.I-Naphthoxy-

thiophen in 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbade mit 1 g fein gepulvertem, wasser-freiem Natriumcarbonat dargestellt, wobei sich allmählich hellrot gefärbte Nadeln ausschieden. Die Lösung wurde eingeeengt und heiß filtriert, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen, mit etwas alkohol-haltigem Wasser digeriert und heiß filtriert. Die Substanz krystallisiert aus Nitrobenzol in kupferrot glänzenden Nadeln, die oberhalb 290° schmelzen. Sie ist sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit brauner Farbe und färbt Baumwolle aus orangeroter Hydrosulfit-Küpe in hellrötlichbraunen Tönen.

$C_{26}H_{15}O_2NS$. Ber. C 77.03, H 3.70. Gef. C 77.18, H 3.87.

2.I-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo wurde genau wie die vorige Verbindung aus 4-Amino-phenanthrachinon und 2.I-Naphthoxy-thiophen hergestellt und durch Umlösen aus Nitrobenzol in kupferrot glänzenden Nadeln, die nicht unter 290° schmelzen, erhalten. Der Farbstoff (Gef. C 77.21, H 3.81) löst sich in der Hydrosulfit-Küpe mit orangeroter Farbe und färbt daraus Baumwolle in rötlichbraunen Tönen.

2.I-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo wurde durch 15 Min. langes Erhitzen einer Lösung von 0.56 g 2-Oxy-phenanthrachinon und 0.5 g 2.I-Naphthoxy-thiophen in 60 ccm Essigsäure mit 2 ccm konz. Salzsäure hergestellt. Die sich ausscheidende bräunlich-schwarze Substanz wurde durch Lösen in Pyridin, Filtrieren und Zersetzen der Lösung mit Salzsäure gereinigt und so als dunkelrotbraune, krystalline Masse, die oberhalb 290° schmolz, erhalten. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe und färbt Baumwolle aus brauner Hydrosulfit-Küpe in violetten Tönen.

$C_{26}H_{14}O_3S$. Ber. C 76.84, H 3.44. Gef. C 76.75, H 3.51.

2.I-Naphthathiophen-9'-[4'-oxy-phenanthren]-indigo wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung aus 4-Oxy-phenanthrachinon und 2.I-Naphthoxy-thiophen hergestellt und wie oben beschrieben gereinigt. Der Farbstoff (Gef. C 76.68, H 3.55) besitzt ähnliche Eigenschaften wie das 2'-Oxy-Derivat. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe und färbt Baumwolle aus brauner Hydrosulfit-Küpe in dunkelvioletten Tönen.