

Chininsulfat) in der fraglichen Lösung enthalten war. Vergleichshalber habe ich damals auch eine Auflösung von Conchininsulfat in Chloroform in Bezug ihres Verhaltens zu diffussem Licht geprüft und gefunden, dass dieselbe nach Verlauf von einigen Monaten eine äusserst schwache, grüne Fluorescenz angenommen hatte, also sich anders verhielt, als Schaer's Lösung.

Ich habe nun meine Lösung weiter beobachtet. Nach abermals vier Monaten (Sept. 1878) zeigte dieselbe eine deutliche Zunahme dieser Fluorescenz. Zu dieser Zeit wurde die fragliche Lösung vor eine weisse Fläche gestellt. Alsbald nahm die Fluorescenz bedeutend zu und ist gegenwärtig fast ebenso stark wie jene von Schaer's Lösung. Hierbei hat sich das Conchinin nicht wesentlich verändert.

Wird diese Lösung mit kaltem Wasser geschüttelt, so nimmt dasselbe ausser der grün fluorescirenden Substanz das Conchinin (als Sulfat) auf, welches dann mittelst Jodkalium nachzuweisen ist.<sup>1)</sup>

**108. Peter Griess: Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt „Ueber einige Azoverbindungen“<sup>2)</sup>.**  
(Eingegangen am 10. März 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der angeführten Abhandlung beschreiben die HH. Weselsky und Benedikt neben anderen auch mehrere Azoderivate, welche sie durch Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol und ähnlichen Verbindungen auf Naphtylamin erhalten haben.

Ich möchte mir hierzu die Bemerkung erlauben, dass ich diese Reaction schon vor langer Zeit bearbeitet habe, und bereits im Jahre 1864<sup>3)</sup> habe ich in meiner Abhandlung über Diazobenzol die von Weselsky und Benedikt Azobenzolnaphtylamin benannte Base unter dem Namen Diazobenzolamidonaphtol ausführlich beschrieben. Der lange Zeitraum von 15 Jahren, welcher seit jener Veröffentlichung verflossen ist, mag die entschuld bare Ursache sein, dass diesen Forschern die Existenz meiner diesbezüglichen Versuche unbekannt geblieben ist.

<sup>1)</sup> Bezugnehmend auf die neuliche Erklärung von Hrn. Rice (diese Berichte XII, 42) bemerke ich, dass das Wort „Conchinin“ ins Englische mit „conquinine“ oder „conquinia“, „Diconchinin“ mit „diconquinine“ oder „diconquinia“ und „Conchinamin“ mit „conquinamine“ oder „conquinamia“ zu übersetzen ist. Jede andere Uebersetzung dieser Bezeichnungen ist unrichtig, eventuell als eine Abänderung derselben zu betrachten. Im letzteren Falle können dadurch irrthümliche Auffassungen veranlasst werden, wie z. B. wenn „Conchinin“ mit „quinidine“ übersetzt wird, da man in der englischen Literatur wie im englischen Handel nach meinen Beobachtungen unter „quinidine“ keineswegs ausschliesslich Conchinin versteht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, Heft 3, Seite 226.

<sup>3)</sup> Phil. Trans. 1864, S. 679 und auch Ann. Chem. Pharm. 137, 61.

Ob die oben erwähnte Verbindung, wofür ihre allgemeinen Eigenschaften wohl sprechen dürften, eine Azo- oder wie ich damals angenommen habe, eine Diazoverbindung ist, wage ich auch jetzt noch nicht mit voller Sicherheit zu entscheiden und behalte mir vor, auf diese Frage später zurückzukommen.

Wie alle derartigen Verbindungen, ist auch diese Base durch stark färbende Eigenschaften ausgezeichnet, doch steht ihrer praktischen Verwendung als Farbstoff ihre grosse Schwerlöslichkeit in Wasser hinderlich entgegen; ich habe jedoch die Ueberzeugung, dass ihre Sulfosäure, die ich neben anderen ähnlichen Verbindungen ebenfalls schon vor geraumer Zeit entdeckt habe, und welche nach der Formel  $C_{16}H_{13}N_3SO_3$  zusammengesetzt ist, als rothgelber Farbstoff verwendet werden kann.

Man stellt diese in der Weise dar, dass man eine wässrige Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit einer äquivalenten Menge Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure dargestellt), vermischt, diese Mischung dann einige Zeit sich selbst überlässt und darauf zum Kochen erhitzt. Nach ihrer Reinigung bildet die Säure mikroskopische, braunviolette Nadelchen, die selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Ihre Salze sind in der Regel durch grosse KrySTALLISATIONSFähigkeit ausgezeichnet. Selbst ihre verdünntesten, wässrigen Lösungen werden durch überschüssiges Kali orangefarben, durch Mineralsäuren tief magentarothe gefärbt.

Ich würde die vorerwähnten Thatsachen kaum einer besonderen Besprechung für werth befunden haben, wenn sie mir nicht eine passende Gelegenheit geboten hätten, hier gleichzeitig einer neuen Reaction auf die salpetrige Säure Erwähnung zu thun, die an Empfindlichkeit selbst die früher von mir mitgetheilte Prüfung mittelst Phenylendiamin <sup>1)</sup> noch übertrifft.

Versetzt man nämlich eine Flüssigkeit, welche auch nur Spuren von salpetriger Säure enthält, nachdem man sie mit reiner Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Sulfanilsäurelösung und ungefähr 10 Minuten nachher mit einigen Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten schwefelsauren Naphtylaminlösung, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Auftreten einer rothen Färbung. Der Verlauf der Reaction ist nach dem Obigen leicht verständlich. Die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure führt die Sulfanilsäure in die entsprechende Diazoverbindung über, die sich dann mit dem Naphtylamin zu dem vorerwähnten Farbstoff verbindet, durch welchen die Rothfärbung der Flüssigkeit bewirkt wird.

Es ist ein ansserordentlich schönes Experiment, auf diese Weise die salpetrige Säure im Speichel nachzuweisen und wegen seiner

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 624.

leichten Ausführbarkeit wohl geeignet, als Vorlesungsversuch verwendet zu werden.

Es ist zweckmässig, den Versuch in einem hohen Glaszylinder, welchen man in die Nähe eines Fensters auf einen Bogen weisses Papier stellt, auszuführen und den Speichel vorher mit dem 5—10fachen Volumen Wasser zu verdünnen. Fügt man demselben nun die eben genannten Reagentien zu, so wird er schon nach kurzer Zeit intensiv magentaroth gefärbt.

Die Angaben Schönbein's, dass auch im Harn salpetrige Säure vorkomme, habe ich nicht bestätigt gefunden, was sich daraus ergibt, dass die angeführten Reagentien keine Einwirkung darauf zeigen.

Ich möchte diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne noch auf einen andern Irrthum aufmerksam zu machen, welcher sich in der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt vorfindet. Sie erwähnen nämlich darin beiläufig das Oxyazobenzol und schreiben dessen Entdeckung den HH. Kekulé und Hidegh zu, was übrigens, wie ich bemerkt habe, auch schon mehrfach von anderen Chemikern geschehen ist.

Thatsache ist nun, dass ich diese Verbindung schon im Jahre 1864 durch Einwirkung von kohlen-saurem Baryt auf salpetersaures Diazobenzol erhalten und ebenfalls in meiner oben angeführten Abhandlung genau beschrieben habe. Fünf Jahre später <sup>1)</sup> habe ich das Oxyazobenzol noch auf andere Weise, nämlich durch Schmelzen von Azobenzolsulfosäure mit Kalihydrat, gewonnen und ihm in Folge dieser Bildungsweise den Namen Azobenzolalkohol beigelegt, welcher in der That seiner Constitution in der richtigen Weise Ausdruck verleiht.

Erst nachher, im Jahre 1870 <sup>2)</sup>, ist diese Verbindung auch von Kekulé und Hidegh durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Phenolkalium dargestellt worden, welche Reaction, wie jene ausdrücklich hervorheben, im Wesentlichen derjenigen gleichkommt, nach welcher ich sie zuerst erhalten habe.

Schon bei der ersten Beschreibung des Oxyazobenzols habe ich auch auf die Farbstoffnatur desselben aufmerksam gemacht <sup>3)</sup>, und in der That kann es auch als der zuerst bekannt gewordene Vertreter der grossen Reihe von Oxyazokörpern betrachtet werden, welche namentlich in Form ihrer Sulfosäuren und Nitroverbindungen besonders in der neueren Zeit eine so grosse Wichtigkeit für die Farbentechnik erlangt haben.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 212.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 233.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 137, S. 88.