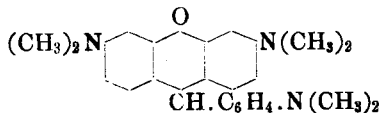


Der Körper besitzt also die Constitution:



Zur Oxydation wurde er in concentrirt-schwefelsaurer Lösung auf 150° erhitzt. Bei 140° begann eine Schwefeldioxydentwicklung, welche nach etwa 2 Stunden nachliess. Darauf wurde die Lösung auf Eis gegossen und die Carbinolbase mittels Ammoniak als dunkelrother, beim Erwärmen grün bronceglänzend werdender Körper gefällt. Auch diese Verbindung konnte nicht krystallisirt werden. Sie ist löslich in den meisten organischen Solventien mit intensiv fuchsinrother Farbe. Ihre Lösungen in Mineralsäuren sind intensiv gelbroth und stark fluorescirend. Ein Chlorzinkdoppelsalz des Chlorhydrates wurde in Gestalt eines dunkelgrünen Pulvers erhalten. Auf der Faser erzeugt der Farbstoff ein stark blaustichiges Roth, das man fast Violett nennen könnte.

Diese Verbindung ist ein Dimethyl-*p*-midoderivat des Rosamins. Bemerkenswerth ist, dass der Eintritt dieser Gruppe in das Rosamin die Nuance erheblich weniger verändert als beim Malachitgrün, aus welchem hierdurch das Krystallviolett entsteht. Eine oder zwei acetylrte Hydroxylgruppen in Orthostellung im Krystallviolett beeinflussen den Ton ebenfalls bedeutend mehr als der Pyronsauerstoff.

Mülhausen i/E. Chemieschule.

318. E. Noelting und V. Kadiera:

Ueber Phenyllessigsäure-Ketonfarbstoffe. Trioxy-desoxybenzoïn und Derivate.

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Lässt man Eisessig und Pyrogallol in Gegenwart von Chlorzink oder einem anderen geeigneten, wasserentziehenden Mittel bei 145—150° einwirken, so erhält man das Gallacetophenon¹⁾, welches als ein geschätzter Beizenfarbstoff unter dem Namen Alizaringelb C im Handel ist. In gleicher Weise erhält man das Trioxybenzophenon (Alizaringelb A) durch Condensation von Pyrogallol mit Benzoëssäure, sowie das Hexaoxybenzophenon durch Verschmelzen von Pyrogallol und Gallussäure unter Zusatz von Chlorzink²⁾. In der Absicht, ein

¹⁾ Nencki und Sieber, Journ. für prakt. Chem. N. F. 23, 538.

²⁾ Friedländer, Bd. 2, 481, 484, 485; D. R.-P. 49149, 50238, 54661.

Homologes des Trioxybenzophenons, das Phenylgallacetophenon, darzustellen, wurden analoge Versuche mit Pyrogallol und Phenylessigsäure gemacht, die zu günstigen Resultaten führten.

Das Phenylgallacetophenon oder Trioxyphenylbenzylketon konnte durch Behandeln mit Hydroxylamin in das entsprechende Ketoxim, durch Einwirkung von Natriumnitrit oder Amylnitrit in das entsprechende Isonitrosoketon übergeführt werden. Das Oxim gab mit Natriumnitrit das Diisonitrosoderivat, welches unter Abspaltung der Isonitrosogruppen durch Säuren in das Diketon überging. Das leichte Verharzen der Isonitrosokörper erschwerte deren Behandlung mit Lösungsmitteln, um sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Immerhin konnte man sie durch Extrahiren mit Aether, vorsichtiges Einengen der ätherischen Lösung und Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhalten.

Auf diese Weise erhielten wir 5 Producte, sämmtlich Beizfarbstoffe, welche durch ihre tinctoriellen Verschiedenheiten von Interesse sind. Das Keton sowie das Diketon geben auf mit Thonerde gebeizter Baumwolle gelbstichige Ausfärbungen, welche die gleiche Nuance zeigen, aber im Falle des Diketons sich als farbkraftiger erweisen. Durch Einführung der Nitrosogruppen geht der gelbstichige Farbenton in einen grünstichigen über. Dieser steigert sich naturgemäss mit der Vermehrung der Nitrosogruppen in seiner Nuance und Farbkraft. Analog verhalten sich diese Farbstoffe zu gechromter Wolle. Beim Keton ist der Farbenton oliv, beim Diisonitrosoketon grünstichiger oliv.

Experimenteller Theil.

Phenyl-gallacetophenon (Trioxyphenyl-benzyl-keton;
Trioxy-desoxybenzoïn), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

1 Mol. Pyrogallol (10 g) wurden mit 1 Mol. Phenylessigsäure (12 g) unter Zusatz von 10 g Chlorzink innig vermischt und auf 150° erhitzt, bis die Schmelze eine gleichmässig rothbraune Färbung angenommen hatte, was ungefähr nach einer halben Stunde erreicht war. Die erkaltete Schmelze wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Zinksalz zu zersetzen, aufgeköcht und heiss filtrirt. Das recht schwer lösliche Phenylgallacetophenon krystallisirt in der Kälte aus und konnte durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig rein gewonnen werden (10 g). Schmp. 141–142°. Hellgelbe Pyramiden, schwer löslich in Wasser, selbst in der Hitze; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chlroform und Eisessig. In verdünnter Kalilauge löslich mit gelber Farbe, die beim Erhitzen roth wird.

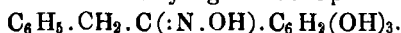
Concentrirte Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe, durch Zusatz von Wasser wird der Körper wieder unverändert ausgefällt.

0.1627 g Subst.: 0.4049 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.03, H 4.91.

Gef. » 67.88, » 5.05.

Oxim des Phenyl-gallacetophenons,



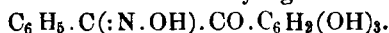
5 g Phenylgallacetophenon wurden mit einer wässrigen Lösung von 15 g Pottasche und unter Eiskühlung mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Nach 12 Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde vorsichtig eingeeengt, wobei ein brauner, krystallinischer Rückstand zurückblieb. Durch Kochen mit Thierkohle und Wasser konnte das gebildete Oxim ganz rein erhalten werden (3 g). Schmp. 166°. Hellgelbe Nadeln, in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht, in Chloroform ziemlich schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, etwas grünstichiger Farbe. Die Lösung in verdünnter Kalilauge färbt sich zuerst gelb, dann schnell grün; beim Erhitzen oder Stehenlassen wird sie roth.

0.1553 g Subst.: 0.3684 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1272 g Subst.: 6.4 ccm N (22°, 722 mm).

C₁₄H₁₃O₄N. Ber. C 64.86, H 5.02, N 5.40.

Gef. » 64.70, » 5.20, » 5.48.

Isonitrosoderivat des Phenyl-gallacetophenons,



5 g Phenylgallacetophenon wurden in 100 ccm Wasser durch Zusatz von 5 g Aetznatron gelöst und mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser versetzt. Zu dem gut gekühlten Gemisch liess man unter beständigem Umschütteln verdünnte Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaction langsam zutropfen. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung eingeeengt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhielt man das Isonitrosoketon in reinem Zustande (3.5 g). In ungefähr gleicher Ausbeute wurde dieser Körper durch Behandeln des Ketons mit Amylnitrit auf folgende Weise gewonnen.

Zur ätherischen Lösung von 5 g Phenylgallacetophenon wurden unter Eiskühlung einige Tropfen frisch dargestellten Amylnitrits, dann etwas verdünnte Salzsäure unter stetem Umrühren zugesetzt und die deutliche Reaction abgewartet. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis sämmtliches Amylnitrit (10 g) zugesetzt war. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Isonitrosoketon mit einer wässrigen Aetznatronlösung extrahirt und die alka-

lische Lösung zur völligen Entfernung des Amylalkohols mit Aether ausgeschüttelt. Das in der alkalischen Lösung zurückgebliebene Isonitrosoketon wurde durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Das nach Abdampfen des Aethers zurückgebliebene Isonitrosoketon wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Thierkohlezusatz gereinigt.

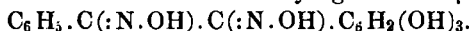
Schmp. 144°. Hellgelbe Würfel; in siedendem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rein gelber Farbe. Die Lösung in verdünnter Kalilauge ist grüngelb, beim Erhitzen oder Stehenlassen erfolgt eine grüne Abscheidung und die Lösung wird schmutziggelb.

0.1570 g Sbst.: 0.3537 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1128 g Sbst.: 5.4 ccm N (23°, 725 mm).

C₁₄H₁₁O₅N. Ber. C 61.53, H 4.04, N 5.13.

Gef. » 61.44, » 4.20, » 5.20.

Diisonitrosoderivat des Phenyl-gallacetophenons,



5 g des Oxims und 5 g Aetznatron wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser versetzt. Unter Eiskühlung und beständigem Rühren tropft man verdünnte Schwefelsäure hinzu bis zur bleibenden sauren Reaction. Nach einigem Stehen wurde das Diisonitrosoderivat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt. Schmp. 168°. Weisse Krystalle, in Wasser in der Hitze schwer löslich. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst schwach gelb. Die Lösung in verdünnter Kalilauge ist gelb; beim Erhitzen oder Stehenlassen ändert sich die Farbe nicht.

0.1636 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 730 mm).

C₁₄H₁₃O₅N₂. Ber. C 58.33, H 4.17, N 9.72.

Gef. » 58.24, » 4.31, » 9.62.

Diketon (Trioxy-benzil), C₆H₅.CO.CO.C₆H₂(OH)₃.

5 g des Diisonitrosoderivates wurden mit 300 ccm Wasser und verdünnter Salzsäure in einem Rundkolben eine Stunde lang am Rückflusskühler im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgeköcht. Nach dem Erkalten krystallisirte das Diketon aus. Schmp. 143°. Weisse Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe, verdünnte Kalilauge eine grünstichig gelbe Lösung.

0.1457 g Sbst.: 0.3469 g CO₂, 0.0527 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₅. Ber. C 65.11, H 3.88.

Gef. » 64.94, » 4.02.

Tabellarische Zusammenstellung der Ausfärbungen auf mit Thonerde und Eisen gebeizter Baumwolle und auf gechromter Wolle.

Farbstoff	Baumwolle		Wolle Chrom
	Thonerde	Eisen	
Keton	olivorange	braunschwarz	oliv
Diketon	fast ebenso	fast ebenso	oliv
Isonitrosoketon	fast ebenso	fast ebenso	oliv
Oxim	etwas grüner und trüber		oliv grünstichig
Dioxim	wie das Monoxim		oliv grünstichig
Gallacetophenon	grünlichgelb	grauschwarz	oliv grünstichig
Trioxybenzophenon	orange	braunschwarz	oliv rothstichig

Mülhausen i/E. Chemieschule.

319. P. A. Levene und W. A. Beatty: Ueber das Vorkommen von Prolinglycylanhydrid bei der tryptischen Verdauung der Gelatine.

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 7. Mai 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei der tryptischen Verdauung von Gelatine ist es Levene¹⁾ gelungen, eine Substanz von der Zusammensetzung C₇H₁₀N₂O₂ zu gewinnen. Sie krystallisirte in prismatischen Nadeln, besass einen Schmelzpunkt von 182–183°, bildete mit Kupferoxyd kein Salz und mit Platinchlorid keine Verbindung. — Die Substanz schmeckte bitter und entwickelte bei der Sublimation Pyrrol. Ihre Darstellungsweise ist von Levene und Wallace²⁾ angegeben.

Es wurde nun versucht, die Substanz weiter zu spalten, und es gelang dabei, α-Prolin und Glykocoll als Bestandtheile zu erkennen.

¹⁾ Journ. of Exper. Med. Vol. VIII, 180 [1906].

²⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 47, 143 [1906].