

Das Filtrat vom salzsäuren Glycyl-glycin wurde zum Nachweis des Glykokolls erst im Vakuum verdampft, dann in der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäure verestert und das Glykokollester-chlorhydrat kristallisiert. Seine Menge betrug 0.95 g oder 67 % der Theorie. Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften des Glykokollester-chlorhydrats.

2. Hydrolyse des Pentaglycyl-glycins.

Als eine Lösung von 2 g des Hexapeptids in 7 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 bei 16° aufbewahrt wurde, begann nach ungefähr 12 Stunden die Abscheidung eines krystallisierten Salzes. Eine Probe desselben wurde nach ungefähr 24 Stunden analysiert und hatte einen Chlorgehalt von 17.6 %, der in der Mitte zwischen dem Chlorgehalt des salzsäuren Glycyl-glycins (21.05 %) und des salzsäuren Diglycyl-glycins (15.72 %) liegt. Nach 4 Tagen wurde die Operation unterbrochen. Zur Isolierung von Glykokoll und Glycyl-glycin diente hier ein anderes Verfahren. Zunächst wurde mit Wasser verdünnt, der größte Teil der Salzsäure mit Kupferoxydul weggenommen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entkupfert, unter sehr geringem Druck zum Sirup verdampft und der Rückstand in der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäure verestert. Die Ester wurden in alkoholischer Lösung durch Natriumäthylat in Freiheit gesetzt, der Glykokollester durch Destillation abgetrennt und der Glycyl-glycinester in Glycinanhydrid verwandelt. Die Ausbeute an Glycinanhydrid betrug trotz einiger Verluste 0.85 g.

504. Ed. Laubé: Über neue Anthrachinonderivate.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. August 1907.)

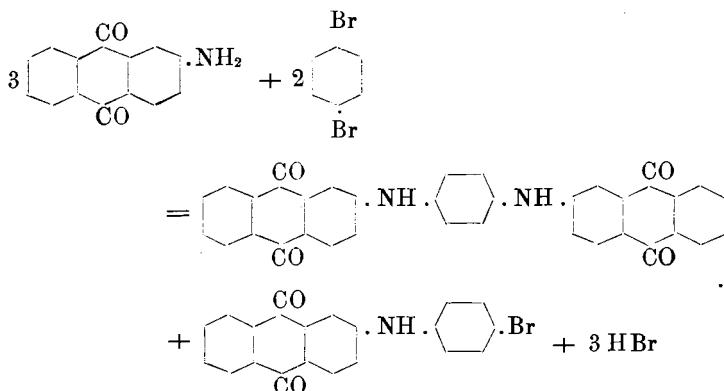
1. Einwirkung von *p*-Dibrombenzol auf Amido-anthrachinone¹⁾.

In einer größeren Anzahl von Patentschriften wurden die Kondensationen von primären Aminen der aromatischen und aliphatischen Reihe mit den Nitro-, Halogen- und Oxyanthrachinonen beschrieben. Als ich vorliegende Arbeit begann, war hingegen nichts bekannt über die Kondensation von Halogenbenzolderivaten mit den Amidoanthrachinonen. Umstände halber konnte ich die Arbeit nicht früher beenden. Unterdessen ist den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. auf dieses Verfahren das Patent²⁾ erteilt worden. Da ich die

¹⁾ Von den Farbenfabriken als Zusatz zum D. R. P. 175069 angemeldet.

²⁾ Das französische Patent 362140 vom 3. Jan. 1906 war schon eingereicht, nur hatte ich bei Beginn der Arbeit davon keine Kenntnis, 1. April 1906.

Reaktion mit dem *p*-Dibrombenzol studierte und unter etwas anderen Bedingungen arbeitete, so nahm ich die Arbeit in diesem Semester wieder auf, um sie zu beenden. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Experimentelles.

1-*p*-Bromanilido-anthrachinon, 1-Anthrachinonyl-*p*-bromanilin.

10 g 1-Amidoanthrachinon, 10 g *p*-Dibrombenzol, 5 g Kaliumcarbonat, 150 ccm Nitrobenzol und etwas Kupferpulver werden 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Kaliumcarbonat und das Kupferpulver können mit gleich guter Ausbeute durch Kupferacetat in der theoretischen Menge ersetzt werden. Die anfänglich rote Lösung wird nach und nach schön dunkelviolett. Nachdem die Reaktion zu Ende ist, filtriert man noch heiß durch ein Faltenfilter vom ausgeschiedenen Kupferbromür ab und konzentriert die Lösung auf die Hälfte. Über Nacht scheiden sich dann dunkelviolette Krystalle ab, die abfiltriert werden. Es ist in der Hauptmenge das Kondensationsprodukt von 1 Mol. *p*-Dibrombenzol und 2 Mol. Amidoanthrachinon. Das Filtrat wird hierauf mit der 3-fachen Menge Alkohol verdünnt, der rot-violette Niederschlag an der Pumpe abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen. Die Alkohol-Nitrobenzol-Lösung kann nach dem Abdestillieren des Alkohols zu einer neuen Operation verwendet werden, da sie das nicht in Reaktion getretene Amidoanthrachinon und Dibrombenzol enthält. Das mit Alkohol gefällte Reaktionsprodukt wird hierauf mit Alkohol extrahiert, bis nichts mehr in Lösung geht.

Das so gewonnene Bromanilidoanthrachinon wird durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Schmp. 308°.

0.4576 g Sbst.: 0.2314 g AgBr.

$C_{20}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 21.16. Gef. Br 21.52.

Das *p*-Bromanilidoanthrachinon ist löslich in Alkohol mit roter Farbe mit violettem Stich. Sehr leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol. Dunkelrotes Pulver, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure grün löst, dann schmutzig oliv wird, beim Erwärmen braun. Setzt man der schwefelsauren Lösung einen Tropfen Bichromat hinzu, so wird sie scharlachrot. In konzentrierter Salzsäure ganz unlöslich. In Eisessig wenig löslich, rotviolett, in Pyridin sehr leicht löslich, violettrot.

1-Dianthrachinonyl-*p*-phenylen-diamin oder *p*-Phenyl-1-bis-aminoanthrachinon.

Nach der Theorie kann nun noch ein zweites Molekül Amidoanthrachinon mit dem Bromanilidoanthrachinon in Reaktion treten. In der Tat erhält man unter obigen Verhältnissen ein Gemisch ungefähr gleicher Teile beider Verbindungen. Der aus dem Nitrobenzol auskrystallisierende Körper und ebenso der Rückstand von der Alkoholextraktion zeigen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform oder Nitrobenzol nur noch einen Gehalt von 7 % Brom (Bromanilidoanthrachinon 21.5 % Brom). Rohausbeute aus 10 g Amidoanthrachinon 6 g. Die letzten Reste Brom lassen sich aber nur durch eine umständliche und zeitraubende fraktionierte Krystallisation entfernen, wodurch es nicht möglich war, genauere Analysenzahlen zu erhalten. Aus Chloroform als schwarzviolettes Pulver mit violettem, metallglänzendem Strich auf Porzellan. In Chloroform, Nitrobenzol, Anilin mit dunkelvioletter Farbe löslich. In konzentrierter Schwefelsäure schmutzig oliv, beim Erwärmen braun. Schmelzpunkt über 320°.

0.1657 g Sbst.: 0.4757 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

$C_{34}H_{26}O_4N_2$. Ber. C 78.46, H 3.85.

Gef. » 78.30, » 3.74.

2-*p*-Bromanilido-anthrachinon oder 2-Anthrachinonyl-*p*-Bromanilin.

Analog dem Vorhergehenden aus 10 g 2-Amidoanthrachinon. Nach fraktionierter Krystallisation aus Alkohol Schmp. 242°. Kugelige, scharlachrote Krystalle. Ziemlich leicht löslich in allen organischen Solventien mit roter Farbe. Sehr leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure kornblumenblau, beim Verdünnen in roten Flocken ausfallend.

0.1330 g Sbst.: 0.3097 g CO₂, 0.0380 g H₂O.

$C_{20}H_{12}O_2NBr$. Ber. C 63.49, H 3.18.

Gef. » 63.51, » 3.20.

0.1930 g Sbst.: 0.0996 g AgBr.
Ber. Br 21.16. Gef. Br 21.30.

2-Dianthrachinonyl-*p*-phenylenediamin oder *p*-Phenyl-2-bis-aminoanthrachinon.

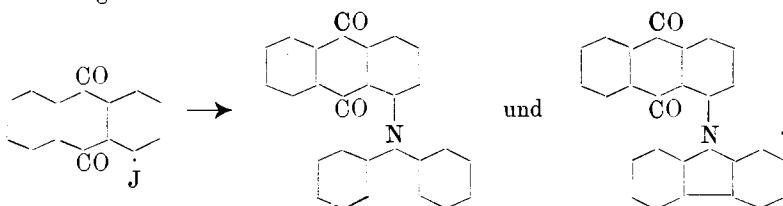
Entsteht neben dem *p*-Brom-2-anilidoanthrachinon, von welchem es getrennt wird durch erschöpfende Extraktion mit Alkohol, dann Benzol. Dunkelbraunes Pulver, ganz unlöslich in Alkohol, Benzol, Toluol, leicht hingegen in Pyridin, Chloroform und Nitrobenzol mit dunkelroter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure grünlichblau. Schmelzpunkt bei 300°. Durch Auflösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt. Hält wie das Homologe geringe Mengen einer bromhaltigen Verbindung zurück.

0.1761 g Sbst.: 0.5048 g CO₂, 0.0581 g H₂O.
C₃₄H₂₀O₄N₂. Ber. C 78.46, H 3.85.
Gef. » 78.18, » 3.70.

2. Kondensation mit sekundären aromatischen Aminen.
(Gemeinsam mit J. Hermann.)

Die Kondensation negativ substituierter Anthrachinonderivate mit primären Aminen der aromatischen, mit primären und sekundären Aminen der aliphatischen Reihe ist bereits in einer größeren Anzahl von Patentschriften beschrieben worden. Hingegen scheinen die sekundären aromatischen Amine, wie Diphenylamin, Carbazol, Piperidin usw. nicht in gleicher Weise zu reagieren, wenigstens ist bis jetzt über eine derartige Reaktion nichts bekannt geworden.

Graebe und Aders haben nun gefunden, daß die Desoxyanthrachinone leichter reagieren, als die nicht reduzierten Anthrachinonderivate. Ich versuchte das Desoxy-1-chlor-2-oxyanthrachinon mit Diphenylamin zu kondensieren. In der Tat erhält man ein in Alkohol ganz unlösliches, in Benzol mit roter Farbe lösliches, dunkel carminrotes Kondensationsprodukt, dessen Analysen auf ein verschiedenes reduziertes Produkt hindeuten. Ausbeute nur 5—10 %. Die schlechten Ausbeuten kommen daher, daß bei der Reduktion die Chlorgruppe abgespalten wird. Es wurde nun gefunden, daß das 1-Jodanthrachinon besser mit Diphenylamin und besonders mit Carbazol reagiert.



Experimentelles.

1-Jod-anthrachinon¹⁾.

20 g Amidoanthrachinon wurden in 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und hierauf nach und nach 6 g Natriumnitrit hinzugesetzt. Gleichzeitig wurde die Lösung mit Hilfe einer Turbine energisch umgerührt. Nach 2 Stunden wurde die Lösung unter Kühlung mit 1 l Wasser versetzt und eine Stunde turbiniert. Hierauf wurde filtriert und zum Filtrat 20 g Jodkalium gesetzt. Nach 3-stündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Zusatz einiger Kubikzentimeter Bisulfatlösung filtriert und auf dem Wasserbade getrocknet. Rohausbeute 27 g. Reines Produkt vom Schmp. 177° 20 g = 70 %. Aus Eisessig umkristallisiert.

0.2340 g Sbst.: 0.1642 g AgJ.

$C_{14}H_7O_2J$. Ber. J 38.02. Gef. J 37.90.

N-Anthrachinonyl-carbazol oder 1-Diphenylenamido-anthrachinon.

5 g Jodanthrachinon, 5 g Carbazol, 50 ccm Nitrobenzol und 3 g Kupferacetat werden zum Sieden erhitzt. Die gelbbraune Lösung wird nach einer halben Stunde dunkelrot, und es scheidet sich Kupferjodür ab. Um die Reaktion zu vollenden, erhitzt man noch 8 Stunden, destilliert das Nitrobenzol mit Dampf ab und löst den getrockneten Rückstand in 150 ccm Benzol auf. 0.2—0.5 g. Verunreinigungen bleiben ungelöst und werden abfiltriert. Konzentriert man die Lösung auf 100 ccm, so scheidet sich das Reaktionsprodukt über Nacht in kugeligen Krystallaggregaten ab, die beim Zerreiben schön ziegelrot werden. 3 g Ausbeute. Zur Analyse krystallisiert man das Produkt noch mehrmals aus Benzol um und erhält so schöne, rubinrote Krystalle. Schmp. 252—254°.

0.1693 g Sbst.: 0.5208 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.3470 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{26}H_{15}NO_2$. Ber. C 83.65, H 4.02, N 3.75.

Gef. » 83.89, » 4.20, » 3.85.

Löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol, Anilin mit roter Farbe. Unlöslich Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die nach und nach olivgrün wird, beim Erwärmen braun. Mit Zink und Eisessig reduziert, liefert es eine gelbrote Lösung mit grüner Fluorescenz.

¹⁾ 1-Jod-2-methyl-anthrachinon: R. Scholl, diese Berichte **40**, 1696 [1907].

1-Diphenylamino-anthrachinon.

0.5 g 1-Jodanthrachinon, 10 g Diphenylamin und 3 g Kupferacetat werden 8 Stunden im Ölbad auf 250° erhitzt. Nach kurzer Zeit wird die gelbrote Lösung tief carminrot gefärbt. Die erkaltete Schmelze zieht man mit kochendem Alkohol aus, bis sich nichts mehr löst. Derselbe ist dann tief carminrot gefärbt und scheidet beim Abkühlen ein schwarzrotes, nicht krystallisierendes Harz ab. Auch bei mehrmaligem Umkristallisieren bleibt dasselbe schmierig. Es ist zum Teil löslich in Eisessig mit roter Farbe. Die in Alkohol und Eisessig schwer oder nichtlöslichen Teile werden gesammelt, in Benzol gelöst, vom Kupferjodür abfiltriert und mit Petroläther gefällt. Ausbeute ca 1 g. Für die Analyse wurde die Fällung noch einmal ausgeführt. Man erhält so ein schwarzrotes Pulver mit rotem Strich auf Porzellan, das folgende Analyse ergab:

0.1773 g Sbst.: 6.1 ccm N (24°, 726 mm).

$C_{26}H_{17}O_2N$. Ber. N 3.73. Gef. N 3.78.

Die Reaktion verläuft aber mit dem Diphenylamin bedeutend schlechter als mit dem Carbazol und unter Bildung von Nebenprodukten. So konnte aus der Schmelze Anthrachinon isoliert werden, das durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert wurde. Das 1-Diphenylamino-anthrachinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure olivgrün, mit Borsäure erhitzt wird die Lösung braun. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin mit roter Farbe. Unlöslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Eisessig.

Für die freundliche Überlassung von Präparaten danke ich den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. auch an dieser Stelle.

Genf, Universitätslaboratorium. Abteilung für Organische Chemie,
Prof. Pictet, 6. Juli 1907.

**505. W. Meigen: Berichtigung betreffs Methylfurfur-
*anti-aldoxim.***

(Eingegangen am 5. August 1907.)

In Gemeinschaft mit Fromherz habe ich kürzlich einige Beobachtungen über die Oxime des Methylfurols mitgeteilt¹⁾. In Übereinstimmung mit dem von Goldschmidt und Zanol²⁾ beim Furol gefundenen Verhalten nahmen wir an, daß die bei der Behandlung des Methylfurols mit Hydroxylamin bei Gegenwart von überschüssigem

¹⁾ Diese Berichte **40**, 403 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **25**, 2573 [1892].