

Die Lösung wurde dann mit Wasser stark verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Dabei schied sich diese Säure krystallinisch ab; sie wurde durch Umkristallisieren aus Benzol leicht gereinigt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Benzol, krystallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 165—166°. Ausbeute etwa 7 g.

0.1827 g Sbst.: 0.4986 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 4.034 mg Sbst. (nach Pregl): 10.96 mg CO₂, 2.04 mg H₂O.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242.11). Ber. C 74.85, H 5.83.
Gef. » 74.43, 74.10, » 5.84, 5.66.

Dieselbe Säure, wenn auch etwas zu niedrig (160—161°) schmelzend, ist schon im Jahre 1892 von Wera Bogdanowska¹⁾ aus Dibenzylketon durch Oxydation mit Luft in Kalilauge in geringer Menge neben Benzoësäure erhalten worden.

Wird die Säure mit Kaliumbichromat in Eisessig oxydiert, so entsteht in vorzüglicher Ausbeute bei 60° schmelzendes Desoxybenzoin, dessen Identität durch eine Mischprobe bestätigt wurde.

Upsala, Universitätslaboratorium.

45. Sigmund Fränkel und Felix Bruckner: Über aromatische Diglycine.

[Aus dem Laboratorium der Ludwig-Spiegler-Stiftung in Wien.]

(Eingegangen am 20. Januar 1916.)

Wir haben, um komplexere Farbstoffe von indigoidem Typus zu synthetisieren, die Phenyl-diglycine dargestellt, da sich hier die Möglichkeit ergeben hätte, an einem und demselben Ringsystem 2 chromophore Gruppen zu erzeugen. Diglycine lassen sich²⁾ ebenso wie die Monoglycine durch Einwirkung von Glykolsäurenitril oder molekularen Mengen von Formaldehyd und Blausäure auf Phenylen-diamine herstellen. So konnten die Diglycine von Phenyl- und Toluylendiamin hergestellt werden; allerdings nur die beiden *para*-Verbindungen. Ältere Versuche von Zimmermann und Knyrim³⁾, nach der nächstliegenden Methode Diglycine aus Phenylendiaminen und Halogenessigsäure zu erzeugen, mißlangen sämtlich; wohl er-

¹⁾ B. 25, 1276 [1892].

²⁾ D. R.-P. 145062, Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst, siehe Friedländer, Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation VII, 76.

³⁾ B. 16, 514 [1883].

hielten diese Forscher bei Anwendung von Halogen-essigsäureäthylester die entsprechenden Ester der Phenylendiglycine, jedoch gelang es ihnen nicht, daraus die freien Diglycine darzustellen.

Nach unseren Untersuchungen kann man aber glatt zu den gewünschten Diglycinen gelangen, wenn man die geeigneten Versuchsbedingungen feststellt. Erforderlich ist die alkalische Lösung, sowie eine Reaktionstemperatur zwischen 80° und 120°, da bei niedrigerer Temperatur Amino-phenylglycine, bei höherer Temperatur Methylamino-phenylglycine und Anhydride der Diglycine entstehen.

Alle drei Diglycine lösen sich leicht in kaustischen oder kohlensauren Alkalien, in verdünnten Mineralsäuren, schwieriger in kochendem Wasser oder heißem Eisessig. Die *ortho*- und die *meta*-Verbindungen lösen sich auch in Aceton-Alkohol. Rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure wirken auf die Verbindungen heftig ein. Mit frisch gefälltem Kupferoxyhydrat erhält man nichtkrystallinische grünliche Kupfersalze, mit gesättigter wässriger Pikrinsäure die gelben Pikrate der Diglycine.

Die sauren Lösungen geben mit schwachen Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, rotes Blutlaugensalz oder Wasserstoffsuperoxyd intensive Färbungen mit wechselnder Nuance. Bei der Kondensation durch Ätzalkali-Schmelze, sowie bei Verwendung von Natriumamid, Ätzkalk, Cyankalium und dergleichen als Kondensationsmittel, erhielten wir einen blauen Farbstoff, aber in so geringen Mengen, daß wir seine Natur nicht bestimmen konnten. Wir sind beschäftigt, nach ähnlichem Verfahren aromatische Triglycine darzustellen.

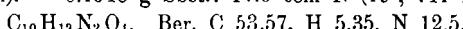
Experimentelles.

Synthese des *p*-Phenylen-diglycins.

Bei der Einwirkung von freier Halogen-essigsäure auf Anilin erhält man dieses nur in geringer Menge, während bei Verwendung chlorbindender Mittel, wie Calciumcarbonat oder Natriumacetat, die Ausbeute sich sehr erhöht. Schlägt man denselben Weg bei unserer Synthese ein, so entstehen keine krystallinischen Produkte, sondern sirupöse Flüssigkeiten, welche beim Einengen verharzen. Versetzt man 1 Mol. *p*-Phenylendiamin mit 2 Mol. Monochlor-essigsäure und der entsprechenden Menge Ätznatron, ohne zu erwärmen, so geht ein Teil des Diamins in Lösung und beim Einengen des Filtrates im Vakuum scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmp. 205° zeigte und einen Stickstoff-Gehalt von 17.1 %. Da *p*-Aminophenylglycin 16.86 % Stickstoff enthält, handelt es sich vielleicht um dieses. Man erhält am besten das gesuchte Diglycin auf folgende Weise:

18 g Monochlor-essigsäure werden in 50 g Wasser gelöst, 8 g Ätznatron in 10 g Wasser gelöst und 10 g *p*-Phenylendiamin zugesetzt und auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach ungefähr einer halben Stunde tritt vollständige Lösung ein. Der Ätznatronzusatz entspricht der frei werdenden Salzsäure. Bei einem Überschuß von Ätznatron tritt Kondensation ein. Die erhaltene klare Lösung reagiert sauer und erstarrt beim Abkühlen nach kurzer Zeit zu einem hellgelben Krystallbrei. Die Krystalle werden aus Eisessig und siedendem Wasser umkrystallisiert und mit Eiswaseer chlorfrei gewaschen. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, schmilzt die Substanz unscharf bei 220°.

0.1902 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 10.0 ccm N (19°, 748 mm). — 0.1548 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 741 mm).

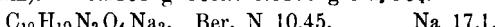


Gef. » 53.49, » 5.36, » 12.68, 12.48.

Synthese des *m*-Phenylen-diglycins.

Diese Synthese verläuft auch ohne Erwärmung, wenn das Natriumhydroxyd im Überschuß angewendet wird; man erhält dann das Natriumsalz des Diglycins und isoliert die freie Verbindung mit Salzsäure. Das Dinatriumsalz scheidet sich in krystallinischer Form aus und wird aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz getrocknet, schmelzen die Krystalle der Natrium-Verbindung bei 117°.

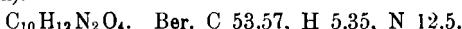
0.1507 g Sbst.: -13.8 ccm N (17°, 747 mm). — 0.1219 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 733 mm). — 0.2268 g Sbst.: 0.1176 g Na₂SO₄.



Gef. » 10.60, 10.41, » 16.8.

Wir versetzten eine gewogene Menge des Natriumsalzes mit der stöchiometrischen Menge $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zum Freimachen des Diglycins und erwärmen gelinde bis zur vollständigen Auflösung, wobei rote Färbung mit stark grüner Fluorescenz auftrat. Die Lösung wurde im Vakuum stark konzentriert und mit Kochsalz bis zur Ausscheidung des Diglycins gesättigt. Durch Auflösen des Niederschlages in Aceton und Alkohol wurde vom Kochsalz getrennt; es resultierte ein amorphes rotes Pulver, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bei 150° schmolz.

0.1842 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0881 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 14.7 ccm N (16°, 745 mm).



Gef. » 53.92, » 5.35, » 12.5.

Direkt erhält man das *m*-Phenylen-diglycin, wenn man das Reaktionsgemisch, wie es für die *para*-Verbindung angegeben wurde, im

zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt; man erhält eine sirupöse Flüssigkeit, welche man mit Alkohol aus dem Rohr herauslässt, zur Trockne eindampft, mit Alkohol wieder aufnimmt, filtriert und den Prozeß so lange wiederholt, bis der Schmelzpunkt von 150° erreicht ist. Dieses Verfahren gibt eine bessere Ausbeute als das vorher beschriebene.

Erhitzt man *m*-Phenylen-diglycin über seinen Schmelzpunkt, so entsteht ein intensiv rotes Produkt von nahezu gleichen Eigenschaften wie die des Ausgangskörpers.

Die Analyse weist auf den Austritt von einem Molekül Wasser hin, also auf die Bildung des Anhydrids des *m*-Phenylen-diglycins.

0.0770 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.44.

Synthese des *o*-Phenylen-diglycins.

18 g Monochlor-essigsäure werden in 50 ccm Wasser gelöst und 8 g Ätznatron in 10 ccm Wasser zugesetzt. Zu dieser Mischung gibt man 10 g *o*-Phenyldiamin. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung entsteht eine klare, sauer reagierende Lösung, welche bei Eiskühlung einen Krystallbrei abscheidet.

Die aus Alkohol und Äther umkrystallisierten Krystalle wurden über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz getrocknet. Schmp. 150°.

0.2280 g Sbst.: 0.4501 g CO₂, 0.0102 g H₂O. — 0.1815 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 53.57, H 5.35, N 12.5.

Gef. » 53.80, » 5.40, » 12.63.

Die gleiche Reaktion, im Einschmelzrohr vorgenommen, liefert bessere Ausbeuten.

Erhitzt man das Rohr aber auf 120—150° im Schießofen, so erhält man eine Substanz, welche krystallinisch ist und dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweist wie das Diglycin, jedoch niedriger schmilzt. Nach der Analyse ist anzunehmen, daß eine Carboxylgruppe abgespalten ist und es sich um ein Methylamino-phenylen-glycin handelt.

0.1052 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 752 mm). — 0.1258 g Sbst.: 17.0 ccm N (16°, 751 mm).

$C_9H_{12}N_2O_2$. Ber. N 15.5. Gef. N 15.4.