

phonium auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Freiwerden von Jod mehr bemerkbar war. Als die Jodwasserstoffsäure durch die Operation verdünnter geworden war, schied sich schon in der Hitze das Jodhydrat des Xanthins ab; es wurde nach dem Erkalten filtrirt und auf Thon getrocknet. Das aus dem Jodhydrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Xanthin zeigte alle Eigenschaften dieser Base.

0.1153 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 36.3 ccm N (18.5°, 767 mm).

$C_5H_4N_4O_2$. Ber. N 36.84. Gef. N 36.7.

69. K. Fries und E. Hübner:

Ueber 1-Methyl-2-naphtol und chinoide Abkömmlinge desselben.

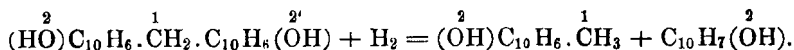
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 30. Januar 1906.)

Von den nächsten Homologen des 2-Naphtols war bisher nur das aus dem Santonin erhältliche 1.4-Dimethyl-2-naphtol¹⁾ bekannt.

Dem Einen von uns ist es nun vor einiger Zeit gelungen, das 1-Methyl-2-naphtol in einfacher Weise, durch Spaltung des Di-2-naphtolmethans mit Zinkstaub und Alkali, zu erhalten und zwar verläuft die Reaction so glatt, dass das Methylnaphtol zu den leicht-zugänglichen Körpern zählt²⁾.

Die Spaltung geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:



Eine derartige Reaction war bisher nur bei Polyoxyderivaten des Diphenylmethans beobachtet worden³⁾. Verbindungen, wie das *p,p'*-Diphenol-methan, das *asymm.-p,p'*-Diphenol-äthan und das *Di-asymm.-m-xyleneol-methan*, werden, wie wir fanden, beim Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung nicht verändert. Um so überraschender erscheint daher die leichte Spaltbarkeit des Dinaphtolmethans.

Das 1-Methyl-2-naphtol kann mit dem *o*-Kresol verglichen werden. Im Verhalten schliesst es sich dem 2-Naphtol an. Wie dieses giebt es Alkyläther von eigenartigem, wenn auch, im Vergleich zu den Naphtoläthern, schwachem Geruch. Die Hydroxylgruppe wird ähnlich leicht wie im 2-Naphtol gegen die Amidogruppe ausgetauscht,

¹⁾ Diese Berichte 28, Ref. 116; 31, 1675.

²⁾ D. R. P. 161450.

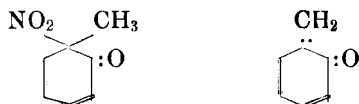
³⁾ Böhm, Ann. d. Chem. 318, 253; 329, 269 und 301.

und es entsteht dabei das 1-Methyl-2-naphtylamin. Bei der Oxydation giebt das Methylnaphtol Phtalsäure.

Durch Einwirkung von Brom in berechneten Mengen auf das homologe Naphtol erhält man 6-Brom-1-methyl-2-naphtol und 3.6-Dibrom-1-methyl-2-naphtol; die Hydroxylgruppe dirigirt also das Halogen in dieselben Stellungen wie im 2-Naphtol, wo der Reihe nach die Plätze 1, 5 und 3 besetzt werden.

Sowohl das 1-Methyl-2 naphtol wie das 1-Methyl-2-naphtylamin kuppeln mit Diazoverbindungen, wie vorauszusehen war, nicht mehr zu Azokörpern.

In sehr eigenartiger Weise wirkt salpetrige Säure auf Methylnaphtol und seine Substitutionsproducte ein. Es entstehen alkaliiunlösliche Verbindungen, die, je nach den Bedingungen unter denen die Reaction vorgenommen wird, stickstoffhaltig oder stickstofffrei sind, und die man als *o*-chinoide Abkömmlinge, als *o*-Chinitrole und als *o*-Methylenchinone anzusehen hat, deren einfachsten Vertretern folgende Formeln zukommen:

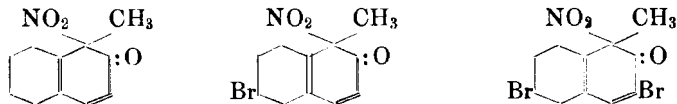


Derartige *o*-chinoide Verbindungen waren bisher noch nicht bekannt; dagegen sind entsprechende *p*-chinoide Derivate, hauptsächlich von Zincke und soweit die Chinitrole in Frage kommen auch von Auwers, in grosser Zahl dargestellt und eingehend untersucht worden.

Die *p*-Chinitrole, die man im allgemeinen durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Eisessig- oder Aether-Lösung halogensubstituierter *p*-Phenolhomologen gewonnen hat, sind von Auwers auch in einigen Fällen durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Benzol-Lösung der Halogenphenole erhalten worden, eine Bildungsweise, die der des *o*-Chinitrols aus Methylnaphtol entspricht.

Dagegen hat man die Entstehung von Methylenchinonen aus Alkylphenolen, bei der Behandlung mit salpetriger Säure, bisher niemals beobachtet.

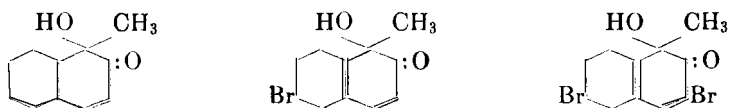
Wir haben aus dem 1-Methyl-2-naphtol bzw. seinen Bromsubstitutionsproducten die folgenden *o*-Chinitrole dargestellt:



Sie entstehen, wenn der mit salpetrigsaurem Natrium versetzten Aetherlösung der Naphtole allmählich Eisessig hinzugefügt wird, oder wenn man in die reine Aetherlösung Salpetrigsäuregas einleitet.

Alle drei zeigen gegenüber den bekannten *p*-Chinitrolen eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Sie lassen sich ohne erhebliche Verluste umkrystallisiren; die Dibromverbindung wird sogar durch siedenden Alkohol nur langsam angegriffen, während die *p*-Chinitrole durch Alkohole schon bei gewöhnlicher Temperatur meist rasch eine Umwandlung erfahren.

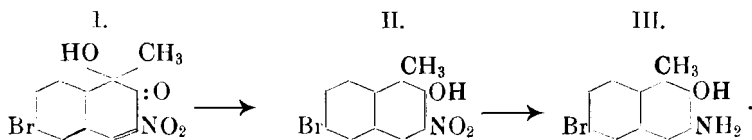
Durch Reduction der Chinitrole erhält man die zugehörigen Methylnaphtole zurück. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickeln sie Stickoxyde. Dieselbe Zersetzung erleiden sie auch bei längerem Erwärmen in Eisessiglösung. Wie bei den *p*-Chinitrolen entstehen hierbei Chinole:



Es sind dies die ersten Vertreter der *o*-Chinole, die im übrigen das gleiche Verhalten wie die *p*-Verbindungen zeigen.

Sie lösen sich, wenn auch nur schwer, in Alkali und geben bei der Reduction die Methylnaphtole zurück.

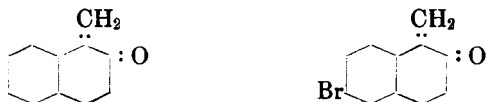
Versuche, die Chinitrole durch Kochen mit Salpetersäure in die Chinole umzuwandeln, führten nur beim Monobromchinitrol zum Ziel, und auch hier verlief die Reaction nicht in einfacher Weise. Es fand gleichzeitig Nitrirung statt, und wir erhielten das 6-Brom-3-nitro-1.2-methylnaphtochinol (I), das bei der Reduction mit schwefliger Säure 6-Brom-3-nitro-1-methyl-2-naphtol (II), mit Zink und Salzsäure 6-Brom-3-amido-1-methyl-2-naphtol (III) lieferte:



Dasselbe Nitrobromchinol entsteht auch direct aus dem 6-Brom-1-methyl-2-naphtol beim Kochen mit Salpetersäure. Es ist dies das einzige Beispiel, dass in dieser Reihe die Einwirkung von Salpetersäure zu einem Chinol führt, während doch die *p*-Chinole sich auf diese Weise meist sehr leicht gewinnen lassen.

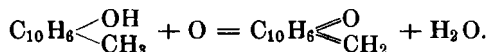
Die Bildung von *o*-Methylenchinonen aus Methylnaphtol und seinen Substitutionsproducten findet statt, wenn man die Eisessiglösung der Naphtole mit salpetrigsaurem Natrium versetzt.

Wir haben bis jetzt nur das 1.2-Naphtomethylenchinon selbst und sein Monobromsubstitutionsproduct erhalten:



Beide entstehen in guter Ausbeute. Es sind gelb gefärbte Verbindungen von grosser Krystallisationsfähigkeit. Abgesehen davon, dass in ihnen die ersten *o*-Methylenchinone vorliegen, ist das *o*-Naphtomethylenchinon auch das einfachste der bisher bekannt gewordenen, halogenfreien Methylenchinone.

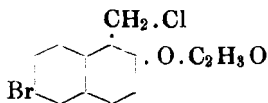
Man kann die Bildung des Naphtomethylenchinons aus dem Methylnaphtol als directen Oxydationsvorgang deuten:



Wahrscheinlicher ist es indessen, dass die Methylenchinone Umwandlungsproducte der primär entstehenden Chinitrole sind, obgleich es uns nicht gelingen wollte, die fertigen Chinitrole in Methylenchinone überzuführen. Zincke hat aber an einzelnen Beispielen der *p*-Reihe diese Umwandlung beobachtet¹⁾.

Beim Vergleich der *o*-Methylenchinone mit den *p*-Verbindungen zeigte es sich, dass neben vielen gemeinsamen Eigenschaften sich auch erhebliche Abweichungen im chemischen Verhalten vorfinden.

Wie die *p*-Methylenchinone, so geben auch die *o*-Derivate bei der Reduction die zu Grunde liegenden Phenole. Erhitzen mit Methyl und Aethyl-Alkohol und auch mit wässrigem Aceton führt zu alkalilöslichen Verbindungen; mit Essigsäureanhydrid, Essigsäurechlorid und mit Essigsäure entstehen alkalionlösliche Körper. Während diese Agentien sich aber an die Methylenchinone der *p*-Reihe meist rasch und glatt anlagern, reagiren sie mit den *o*-Naphtomethylenchinonen nur ausserordentlich langsam. Es entstehen meist Gemische wenig charakteristischer Verbindungen, aus denen wir keine einheitlichen Körper isoliren konnten. Nur aus dem Brom-naphtomethylenchinon liess sich mit Essigsäurechlorid ein gut krystallisirendes Anlagerungsproduct erhalten, dem folgende Formel zukommt:



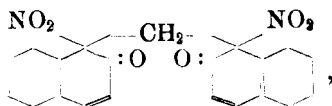
¹⁾ Ann. d. Chem. 328, 268 u. 341, 323.

So auffallend die Indifferenz der *o*-Naphthomethylenchinone im Vergleich zu den, gerade durch ihre Reactionsfähigkeit ausgezeichneten *p*-Methylenchinonen auch ist, so steht sie doch in Einklang mit den Beobachtungen, die bei neuerdings im hiesigen Institut gefundenen Dimethyl- und Trimethyl-*o*-Benzomethylenchinonen gemacht worden sind.

Die überaus leichte Bildung von chinoïden Verbindungen aus dem 1-Methyl-2-naphthol legte es nahe, auch das Di-2-naphtholmethan, als Abkömmling des Methylnaphthols, auf sein Verhalten gegenüber salpetriger Säure zu prüfen.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Dinaphtholmethan liegen bereits Untersuchungen von Abel ¹⁾, sowie von Möhlau und Strohbach ²⁾ vor. Diese haben nachgewiesen, dass dabei Spaltung des Moleküls und Bildung von Nitroso-2-naphthol stattfindet.

Wir haben durch Mässigung der Reaction das Dichinitrol,



in guter Ausbeute erhalten können.

Ob es als Zwischenproduct bei der Bildung des Nitroso-2-naphthols aus dem Dinaphtholmethan auftritt, ist ungewiss, wenigstens ist uns die Umwandlung des fertigen Dichinitrols in die Nitrosoverbindung nicht gelungen.

Auch die Darstellung des Dimethylenchinons, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{C} \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{O} \end{matrix} C_{10}H_6$, wollte uns bisher nicht glücken. Es sind aber Andeutungen vorhanden, dass es aus dem Dichinitrol entsteht, und wir hoffen, bei der Weiterführung der vorliegenden Untersuchung, seiner noch habhaft zu werden.

Experimenteller Theil.

1. Di-2-naphthol-methan und Umwandlungsproducte.

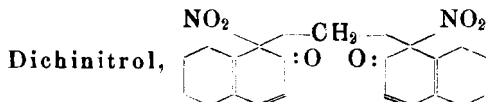
Für die Darstellung des Di-2-naphtholmethans aus 2-Naphthol und Formaldehyd finden sich in der Literatur zahlreiche Methoden angegeben. Wir haben gefunden, dass die Reaction am glattesten verläuft, wenn man Natriumacetat als Condensationsmittel anwendet.

Eine Lösung von 100 g 2-Naphthol in 120 ccm Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 20 g krystallisirtem Natriumacetat und

¹⁾ Diese Berichte 25, 3482 [1892]. ²⁾ Diese Berichte 33, 805 [1900].

55 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung versetzt. Nach ca. vier-tägigem Stehen saugt man den ausgeschiedenen Krystallbrei ab, der aus reinem Dinaphtolmethan besteht. Aus der Mutterlauge fällt Wasser noch einen Theil des Condensationsproductes. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretisch möglichen. Das aus Eisessig umkrystallisirte Di-2-naphtolmethan schmolz bei 200° (Beilstein 194°).

1. Einwirkung von salpetriger Säure auf das Di-2-naphtolmethan.



Eine Mischung von 50 ccm Eisessig und 450 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 20 g Dinaphtolmethan in 500 ccm Aether überschichtet und unter Eiskühlung nach und nach 60 g Natriumnitrit zugegeben. Nach ca. 2 Tagen hebt man die Aetherlösung ab und verjagt den Aether. Der Rückstand wird mit Benzol angerieben, bis er krystallinisch geworden ist, und dann abgesaugt. Zur Reinigung löst man den Körper in kaltem Aceton und setzt Wasser zu, bis Trübung eintritt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Dichinitrol in schwach gelb gefärbten Blättchen aus, die bei 115° unter Entwicklung von Stickoxyden schmelzen. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Theorie.

0.1564 g Sbst.: 0.3676 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 13.2 ccm N (10°, 740 mm).

C₂₁H₁₄O₆N₂. Ber. C 64.58, H 3.62, N 7.20.

Gef. » 64.10, » 3.67, » 7.12.

Das Dichinitrol ist in Alkali unlöslich; in Aceton und Chloroform löst es sich leicht, etwas schwerer in Aether. In Alkohol und Benzol ist es selbst beim Erwärmen schwer löslich, in Benzin fast unlöslich.

Durch mehrstündiges Kochen des Chinitrols mit 10 Theilen eines Gemisches aus 3 Theilen Eisessig und 5 Theilen Aether entsteht, unter Stickoxydabspaltung, eine rothbraune Verbindung, die in Alkali unlöslich ist, sich damit aber rasch zersetzt. Wir haben den Körper noch nicht rein erhalten können, vermuthen in ihm aber das dem Dichinitrol entsprechende Methylenchinon.

Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung erhält man aus dem Chinitrol das Dinaphtolmethan zurück.

2. Einwirkung von Salzsäure auf das Dinaphtolmethan.

1 Theil Dinaphtolmethan wird in 30 Theilen Eisessig oder Alkohol fein vertheilt und dann unter Erwärmen auf 60° trocknes Salz-

säuregas eingeleitet, bis eine klare, rothbraune Lösung entstanden ist. Beim Erkalten scheidet sich ein brauner, krystallinischer, halogenfreier Körper ab, der sehr zersetzlich ist und dessen Zusammensetzung von der des Dinaphtolmethans kaum abweicht.

0.1732 g Sbst.: 0.5382 g CO₂, 0.0811 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 83.97, H 5.37.

Gef. » 84.75, » 5.25.

Löst man die braune Verbindung in Aceton und setzt bis zur beginnenden Trübung Wasser zu, so wird die Flüssigkeit nach einiger Zeit farblos, und es scheidet sich ein Körper aus, der sich als das bereits bekannte Dinaphtoxanthen erwies. Man reinigt ihn durch Ausziehen mit verdünntem Alkali und Umkrystallisiren aus Aceton. Er schmilzt dann bei 199°.

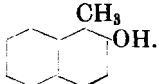
0.1670 g Sbst.: 0.5459 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₂₁H₁₄O. Ber. C 89.33, H 5.00.

Gef. » 89.15, » 5.02.

Die rothbraune Verbindung verdient ohne Frage Interesse; sie erscheint als Zwischenproduct zwischen dem Dinaphtolmethan und dem Dinaphtoxanthen. Ihre Farbe deutet auf chinoiden Charakter hin.

II. 1-Methyl-2-naphtol und Derivate.

Darstellung des 1-Methyl-2-naphtols, 

200 g Dinaphtol-methan, 200 g Natron, 2 L Wasser und 250 g Zinkstaub werden 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei Spaltung in Naphtol und Methylnaphtol stattfindet, deren Trennung aber nicht leicht ist. Nach dem Erkalten versetzt man darum das Reaktionsgemisch mit 56 ccm einer käuflichen Formaldehydlösung und lässt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das β -Naphtol wird dadurch wieder in Dinaphtolmethan zurückverwandelt, das nach nochmaligem ca. 8-stündigem Kochen, unter Zusatz von weiteren 90 g Zinkstaub, erneut Spaltung erleidet. Wir haben diese Procease, Condensation und Spaltung, noch zwei Mal in derselben alkalischen Lösung wiederholt, unter stetiger Verminderung der Formaldehyd- und Zinkstaub-Mengen. Zum Schluss wurde, zur Beseitigung des β -Naphtols, nochmals Formaldehyd zugesetzt und nach mehrstündigem Stehen vom Zinkstaub abfiltrirt. Aus dem Filtrat fällt Salzsäure ein Gemisch von Dinaphtolmethan und Methylnaphtol, das durch Auskochen mit viel Wasser, in welchem sich nur das homologe Naphtol löst, leicht zu trennen ist.

Wir erhielten so 135 g Methyl-naphtol, eine Ausbeute, die man, unter Anrechnung von 60 g zurückgewonnenem Dinaphtolmethan, als fast quantitativ bezeichnen darf.

Das Methyl-naphtol krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, die bei 110° schmelzen. In Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger leicht in Benzin; durch kochendes Wasser wird es verhältnismässig schwer aufgenommen. Es destillirt unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

0.2288 g Sbst.: 0.7005 g CO_2 , 0.1310 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 83.50, H 6.38.

Gef. » 83.50, » 6.41.

Mit Diazoverbindungen kuppelt das Methylnaphtol nicht. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) giebt es Phtalsäure.

Acetylverbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Aus Benzin flache, längliche Prismen vom Schmp. 66° .

0.1787 g Sbst.: 0.5096 g CO_2 , 0.0956 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 77.97, H 6.04.

Gef. » 77.78, » 6.00.

Der Methyläther des Methylnaphtols wurde aus dem Alkalisalz mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung gewonnen. Aus Methylalkohol krystallisirt er in kleinen, weissen Blättchen, die bei 39° schmelzen.

0.1514 g Sbst.: 0.4643 g CO_2 , 0.0956 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 83.68, H 7.02.

Gef. » 83.64, » 7.08.

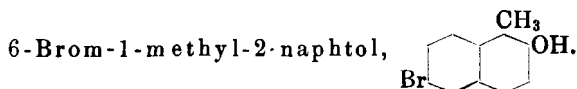
Der Aethyläther, in gleicher Weise wie die Methylverbindung dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, buntschillernden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 50° liegt.

0.1837 g Sbst.: 0.5644 g CO_2 , 0.1243 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 83.82, H 7.58.

Gef. » 83.80, » 7.58.

Methyl- und Aethyl-Aether besitzen einen eigenartigen, aber nur schwachen Geruch.



15.8 g Methyl-naphtol werden in 60 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser und fortwährendem Umschütteln 16 g Brom tropfenweise zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen fällt man

das Reactionsproduct mit Wasser, trocknet es und krystallisirt dann aus Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, um. Das Brom-methylnaphtol scheidet sich in weissen Nadeln vom Schmp. 129° aus. Es ist in Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig und Alkohol leicht löslich, schwerer in Benzol, schwer in Benzin. Von Alkali wird es leicht aufgenommen, von Soda hingegen nicht.

0.2502 g Sbst.: 0.5104 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 0.1251 g AgBr.

C₁₁H₉OBr. Ber. C 55.70, H 3.82, Br 33.73.
Gef. » 55.64, » 3.90, » 33.60.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt das Brommethylnaphtol 4-Brom-phtalsäure (Schmp. 166°; Schmp. des Anhydrids 108°).

Ber. Br 32.64. Gef. Br 32.28.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Benzin in Nadeln, die den Schmp. 88° zeigen.

0.1694 g Sbst.: 0.1141 g AgBr.

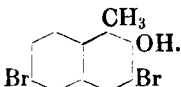
C₁₃H₁₁O₂Br. Ber. Br 28.66. Gef. Br 28.66.

Der Aethyläther, aus dem Kaliumsalz des Brom-methylnaphtols mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung gewonnen, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, flache Nadelchen vom Schmp. 66°.

0.1753 g Sbst.: 0.1242 g AgBr.

C₁₃H₁₃OBr. Ber. Br 30.17. Gef. Br 30.15.

3.6-Dibrom-1-methyl-2-naphtol,



Eine Lösung von 15.8 g Methyl-naphtol in 80 ccm Eisessig wird unter Kühlung nach und nach mit 32 g Brom versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Dibromproduct in bräunlich gefärbten Nadeln aus, die abgesaugt und getrocknet werden. Löst man nun in wenig Benzol, kocht längere Zeit mit Thierkohle und filtrirt, so erhält man beim Erkalten das Dibrom-methyl-naphtol in weissen Nadeln, die bei 180° schmelzen. In Aether, Aceton und Chloroform löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht, in Benzol und Alkohol erst beim Erwärmen. In Benzin und in Wasser ist es sehr schwer löslich.

0.1683 g Sbst.: 0.2593 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 0.2038 g AgBr.

C₁₁H₈OBr₂. Ber. C 41.77, H 2.55, N 50.61.
Gef. » 42.02, » 2.51, » 50.63.

Das Dibrom-methyl-naphtol löst sich in wässrigem Alkali wird durch viel Wasser aus dieser Lösung aber, merkwürdiger Weise, wieder ausgefällt.

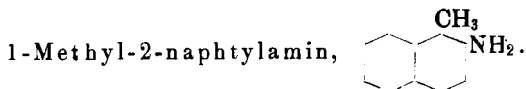
Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht 4-Brom-phtal-säure.

Dass im Dibrom-methyl-naphtol das zweite Bromatom die Stelle 3 einnimmt, haben wir daraus gefolgert, dass auch die Nitrogruppe, bei der Darstellung des Nitrobromchinols aus 6-Brom-methyl-naphtol (siehe unten), diesen Platz besetzt. Hierdurch erklärt es sich denn auch, dass die Dibromverbindung im Gegensatz zum Monobromderivat mit Salpetersäure kein Nitrochinol liefert.

Die Acetylverbindung wurde mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure dargestellt und krystallisirt aus Benzin in Nadeln vom Schmp. 154°.

0.1547 g Subst.: 0.1622 g AgBr.

$C_{13}H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 44.67. Gef. Br 44.62.



1 Theil Methylnaphtol wurde mit 4 Theilen Chlorcalciumammoniak im Rohr 8 Stunden auf ca. 270° erhitzt, der Röhreninhalt nach dem Erkalten mit Wasser ausgespült und das Amin dann ausgeäthert. Der beim Verdunsten des Aethers hinterbliebene Rückstand wurde in stark verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle gekocht und abfiltrirt. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure fiel jetzt das salzsaure Methyl-naphtylamin in langen Nadeln aus, die mit Ammoniak die freie Base gaben. Diese krystallisirt aus Benzin in Nadeln, die bei 51° schmelzen.

0.1972 g Subst.: 0.6068 g CO_2 , 0.1247 g H_2O . — 0.2314 g Subst.: 17.3 ccm N (10°, 753 mm).

$C_{11}H_{11}N$. Ber. C 84.01, H 7.05, N 8.94.

Gef. » 83.92, » 7.07, » 8.84.

Das Methyl-naphtylamin ist in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich, in Benzin erst beim Erwärmen; von siedendem Wasser wird es nur wenig aufgenommen. Es giebt ein schwer lösliches, schwefelsaures Salz.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln, die bei 189° schmelzen.

0.1018 g Subst.: 0.2921 g CO_2 , 0.0631 g H_2O .

$C_{13}H_{13}ON$. Ber. C 78.34, H 6.58.

Gef. » 78.26, » 6.93.

III. Chinöide Derivate aus Methyl-naphtol und seinen Brom-substitutionsproducten.

A. Derivate des Methyl-naphtols.



In eine Lösung von 5 g Methyl-naphtol in 100 ccm trockenem Aether wird unter Eiskühlung aus 12 g arseniger Säure entwickeltes Salpetrigsäuregas langsam eingeleitet. Nach dem Abblasen des Aethers hinterbleibt ein öliger Rückstand, der aber auf Zusatz von Wasser alsbald krystallinisch wird. Man trocknet ihn im Exsiccator und zieht ihn dann mehrmals mit warmem Benzin aus, wobei die Temperatur 70° nicht übersteigen darf. Beim Erkalten krystallisirt das Chinitrol aus dem Benzin in langen, flachen, farblosen Nadeln, die bei 60° schmelzen und, rasch erhitzt, sich bei 140° unter Stickoxydentwicklung zersetzen. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei tieferen Temperaturen, dann aber bedeutend langsamer, statt. Das Chinitrol ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Benzin, sehr leicht löslich.

0.1796 g Sbst.: 0.4286 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.2065 g Sbst.: 12.5 ccm N (8.5°, 747 mm).

C₁₁H₉NO₃. Ber. C 64.99, H 4.47, N 6.91.
Gef. » 65.08, » 4.52, » 7.13.

Durch Reduction mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung giebt das Methylchinitrol das Methyl-naphtol zurück. In Alkali ist es unlöslich. Erwärmt man es längere Zeit in Eisessiglösung auf ca. 70°, so wird es in das Chinol umgewandelt.



1 Theil Chinitrol wird mit 10 Theilen eines Gemisches gleicher Volumina Eisessig und Aether ca. 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entweichen Stickoxyde, und es entsteht das Methyl-naphtochinol, das beim Verdunsten des Lösungsmittels als krystallinischer Rückstand verbleibt, der durch geringe Mengen öliger Producte verunreinigt ist, von denen es beim Trocknen auf Thon befreit wird. Man reinigt das Chinol durch Umkrystallisiren aus Benzin und dann aus Wasser, aus dem es in dünnen, schillernden, farblosen Blättchen erhalten wird, die bei 89° schmelzen. In Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform ist es sehr leicht löslich, in Benzin und in

Wasser nur in der Wärme leicht. Durch wässriges Alkali wird es langsam aufgenommen.

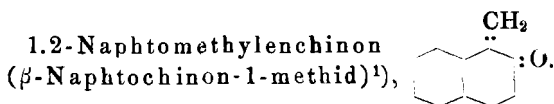
0.1844 g Subst.: 0.5108 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 75.83, H 5.79.

Gef. » 75.55, » 6.07.

Bei der Reduction des Chinols entsteht Methyl-naphtol. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich blaugrün, ähnlich wie das noch zu beschreibende Naphtomethylenchinon, wird dabei aber weitgehend zersetzt.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus Benzin in derben, länglichen Prismen, die bei 130° schmelzen.



4 g Methyl-naphtol werden in 60 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einer Stunde 12 g Natriumnitrit zugegeben. Nach etwa achtstündigem Stehen giesst man die Eisessiglösung in viel kaltes Wasser, saugt nach einiger Zeit das krystallinisch ausgeschiedene Reactionsproduct ab und trocknet es im Exsiccator. Zur Reinigung wird es dann mit ganz wenig Eisessig angerieben, auf Thon gestrichen und später aus Benzin umkrystallisirt. Man erhält das Methylenchinon dann in gelben, derben Nadelchen, die meist zu warzenartigen Gebilden verwachsen sind; es schmilzt bei 132°. In Aether und Benzol ist es leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und Alkohol. Kaltes Benzin nimmt es kaum auf, warmes dagegen leicht. Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der Theorie.

0.1874 g Subst.: 0.5828 g CO₂, 0.0941 g H₂O.

C₁₁H₈O. Ber. C 84.58, H 5.17.

Gef. » 84.82, » 5.62.

Das Naphtomethylenchinon ist alkaliunlöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit grüner Farbe aufgenommen, die aber allmählich in Braun übergeht.

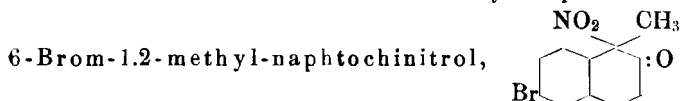
Bei mehrstündigem Kochen mit Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie mit Aceton und Wasser wird das o-Methylenchinon in alkali-lösliche Verbindungen umgewandelt. Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Essigsäurechlorid führen es in weisse, alkaliunlösliche Körper über. In diesen Reactionen gleicht es also den p-Methylenchinonen.

¹⁾ Die Benennung verdanke ich dem freundlichen Vorschlag des Herrn Prof. P. Jacobson.

Die Reactionsproducte zeigten aber alle wenig erfreuliche Eigenschaften und wurden darum nicht näher untersucht.

Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung wird das Naphthomethylenchinon quantitativ in das Methyl-naphthol zurückverwandelt.

B. Derivate des Monobrom-methyl-naphthols.



Das Bromchinitrol bildet sich, wenn man zu einer Lösung von 1 Theil Brom-methyl-naphthol in 30 Theilen Aether, die mit 3 Theilen fein gepulvertem Natriumnitrit versetzt ist, unter Eiswasserkühlung nach und nach circa 4 Theile Eisessig zugiebt. Man überlässt das Reaktionsgemisch, unter fortwährender Kühlung, ca. 36 Stunden sich selbst, versetzt dann mit viel Wasser, hebt die Aetherschicht ab und verdunstet den Aether. Den Rückstand reibt man mit Benzin an, bis er krystallinisch geworden ist, saugt scharf ab und krystallisirt aus Benzol-Benzin um, wobei starkes Erwärmen zu vermeiden ist. Beim Erkalten scheiden sich flache, derbe, sternförmig angeordnete Nadeln aus, die bei 99° unter langsam beginnender Entwicklung von Stickoxyden schmelzen. Ausbeute: ca. 52 pCt. der Theorie.

Das Bromchinitrol ist alkalilunlöslich. Von Aether, Benzol, Aceton und Chloroform wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgenommen, von Alkohol und Eisessig etwas schwerer. Benzin löst es erst beim Erwärmen.

0.1660 g Sbst.: 0.2842 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.2093 g Sbst.: 0.1390 g AgBr. — 0.2082 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 757 mm).

C₁₁H₈NBrO₃. Ber. C 46.79, H 2.85, N 4.98, Br 28.34.

Gef. » 46.69, » 2.91, » 4.85, » 28.26.

Die Reduction des Bromchinitrols giebt das Brom-methyl-naphthol zurück. Durch Methyl- und Aethyl-Alkohol wird es bei gewöhnlicher Temperatur, auch nach langem Stehen, kaum merklich verändert, beim Erwärmen hingegen tritt rasch Zersetzung ein, unter Bildung harziger Producte. Erwärmen in Eisessiglösung führt zum Chinol.



Die Umwandlung des Chinitrols in das Chinol erfolgt am glattesten bei ca. 2-tägigem Erwärmen mit 10 Theilen eines Gemisches gleicher Theile Eisessig und Aether auf dem Wasserbade. Nach dem

Abdunsten des Lösungsmittels streicht man den krystallinischen Rückstand auf Thon und krystallisirt ihn nach dem Trocknen aus Benzin um. Das Chinol bildet derbe, schwach gelbstichige Täfelchen, die bei 84° schmelzen. In Eisessig, Alkohol und Benzol ist es leicht löslich, in kaltem Benzin schwer. Von wässrigem Alkali wird es nur langsam aufgenommen.

0.1459 g Sbst.: 0.2788 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 0.1196 g AgBr.

C₁₁H₉BrO₂. Ber. C 52.17, H 3.58, Br 31.60.

Gef. » 52.12, » 3.63, » 31.53

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chinol mit blaugrüner Farbe, die aber bald in ein schmutziges Braun übergeht.

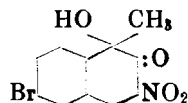
Mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung reducirt, giebt es Brom-methyl-naphtol.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus Benzin in derben, kleinen Prismen, die bei 101° schmelzen.

0.0983 g Sbst.: 0.0624 g AgBr.

C₁₃H₁₁BrO₃. Ber. Br 27.10. Gef. Br 27.01.

6-Brom-3-nitro-1.2-methyl-naphtochinol,



Das Nitrobromchinol entsteht sowohl aus dem Bromchinitrol, wie direct aus dem Brom-methyl-naphtol, beim Kochen mit der 10-fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3, bis die anfangs heftige Stickoxydentwicklung deutlich nachgelassen hat. Beim Erkalten krystallisirt das Chinol in prachtvollen goldgelben Blättchen aus. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin; es schmilzt dann bei 155°, löst sich sehr leicht in Aceton, etwas schwerer in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. In Wasser ist es fast unlöslich.

0.1885 g Sbst.: 0.3051 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.2383 g Sbst.: 0.1512 g AgBr. — 0.2488 g Sbst.: 9.8 ccm N (10°, 752 mm).

C₁₁H₈NBrO₄. Ber. C 44.28, H 2.70, N 4.73, Br 26.82.

Gef. » 44.14, » 2.89, » 4.65, » 27.00.

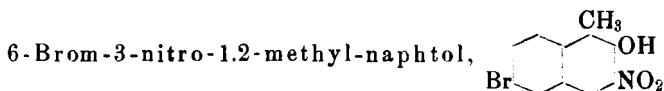
Das Chinol löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Natronlauge. Von concentrirter Schwefelsäure wird es intensiv blaugrün gefärbt.

Bei der Reduction mit schwefliger Säure wird es in Nitro-brom-methyl-naphtol umgewandelt; mit Zink und Salzsäure entsteh 3-Amido-brom-methyl-naphtol.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, krystallisirt aus Benzol-Benzin in mattgelben Nadelchen, die bei 177° schmelzen.

0.2184 g Sbst.: 0.1205 g AgBr.

$C_{13}H_{10}NBrO_5$. Ber. Br 23.51. Gef. Br 23.48.



1 Theil Bromnitrochinol wird in 15 Theilen Eisessig gelöst und in der Siedehitze nach und nach 15 ccm wässrige schweflige Säure zugegeben. Beim Erkalten krystallisirt das Nitro-brom-methylnaphtol in prachtvollen, glänzenden, orangerothern Nadeln aus. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°.

0.1832 g Sbst.: 8.2 ccm N (7.5°, 743 mm). — 0.1588 g Sbst.: 0.1049 g AgBr.

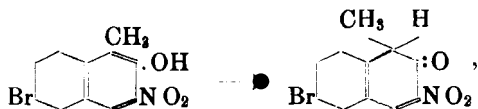
$C_{11}H_8NBrO_3$. Ber. N 4.98, Br 28.34.

Gef. » 5.27, » 28.11.

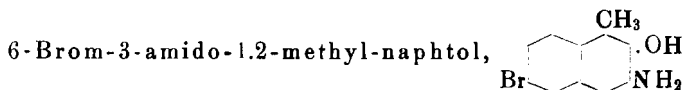
Das Nitronaphtol löst sich in Aether und in Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht, in Eisessig, Alkohol und Benzin erst beim Erwärmen, in Wasser ist es fast unlöslich.

Wässrige Sodalösung, auch im Ueberschuss angewandt, löst das Nitrophenol nur in der Siedehitze mit violettschwarzer Farbe, beim Erkalten krystallisirt das unveränderte Naphtol wieder aus.

Merkwürdig ist das Verhalten des Brom-nitro-methylnaphtols gegen Alkali. Es löst sich in starker Natronlauge und bildet ein prachtvoll schwarzvioletttes Natriumsalz, das in centimeterlangen Nadeln krystallisirt. Die blauschwarze alkalische Lösung wird durch Zusatz von Wasser allmählich gelblichroth gefärbt, und gleichzeitig beginnt die Ausscheidung des freien Nitronaphtols. Die gleiche Beobachtung hatten wir schon beim Dibrommethylnaphtol gemacht, das auch aus der alkalischen Lösung durch viel Wasser gefällt wird. Es ist diese Reaction um so auffallender, als die Alkalisalze des Methylnaphtols, seiner Monobromverbindung, und die des Brom-amido-methylnaphtols sich in Wasser glatt lösen. Vielleicht hängt dieses eigenartige Verhalten des Nitrobrom- und des Dibrom-Methylnaphtols mit dem Uebergang der Enol- in die Keto-Form zusammen:



insofern, als diese Umwandlung durch den Eintritt der Nitrogruppe oder des Broms in 3-Stellung möglicherweise begünstigt wird.



Zu einer Lösung des Nitrobromchinols in der 30-fachen Menge Aether giebt man einige grosse Stücke Zink und dann, unter Wasserkühlung, concentrirte Salzsäure. Trägt man Sorge, dass die Zinkstücke immer in die Aetherlösung hineinragen und bemisst die Salzsäuremenge so, dass die Reaction heftig verläuft, so findet glatt Reduction zur Amidooxyverbindung statt, anderenfalls bilden sich harzige Producte. Das Ende der Reaction macht sich durch vollkommene Entfärbung der Aetherlösung erkenntlich. Man giesst alsdann von den Zinkstücken ab, versetzt mit viel Wasser und lässt den Aether abdunsten. Das ausgeschiedene salzsaure Salz saugt man ab, wäscht es gut mit Wasser aus und gewinnt daraus mit Ammoniak die freie Base. Diese krystallisirt aus Benzol in feinen, weissen Nadeln, die bei 163° schmelzen. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretisch möglichen.

0.1524 g Sbst.: 0.2918 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 0.1109 g AgBr. — 0.1873 g Sbst.: 9 ccm N (12°, 754 mm).

C₁₁H₁₀ONBr. Ber. C 52.37, H 3.99, N 5.57, Br 31.72.
Gef. » 52.22, » 4.05, » 5.63, » 31.72.

Das Brom-amido-methyl-naphtol ist alkalilöslich und wird aus einer solchen Lösung durch Wasser nicht gefällt. Aether und Aceton nehmen es schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, Alkohol etwas schwerer, Benzol und Chloroform erst in der Wärme. In Benzin und Wasser löst es sich kaum.

Mit Natriumnitrit giebt es in salzsaurer Lösung ein sehr beständiges, gelbes Diazophenolanhydrid (nach Hantzsch Chinondiazid, diese Ber. 36, 888 [1905]). Es ist das ein Beweis für die Stellung 3 der Amidogruppe im Amido-brom-methyl-naphtol, da derartige Diazoderivate nur bei *o*- und *p*-Diazophenolen beobachtet sind.

Monoacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid geht das Brom-amido-methyl-naphtol unter Erwärmen in Lösung; beim Erkalten scheidet sich dann die Monoacetylverbindung in feinen Nadeln aus, die sich in Alkali lösen und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin bei 183° schmelzen.

0.0840 g Sbst.: 0.0535 g AgBr.

C₁₃H₁₂O₂NBr. Ber. Br 27.19. Gef. Br 27.10.

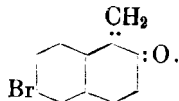
Es gelang nicht, die Monoacetylverbindung in ein Oxazol überzuführen.

Die Diacetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 240°.

0.1064 g Sbst.: 0.0591 g AgBr.

$C_{15}H_{14}NBrO_3$. Ber. Br 23.79. Gef. Br 23.64.

6-Brom-1.2-naphtomethylenchinon,
[6-Brom- β -Naphtochinon-1-methid]



1 Theil Brom-methyl-naphtol wird in 10 Theilen Eisessig gelöst und, bei gewöhnlicher Temperatur, im Laufe einer Stunde 3 Theile Natriumnitrit zugegeben. Nach 12-stündigem Stehen giesst man in viel eiskaltes Wasser, saugt ab, reibt den Rückstand mit ganz wenig Eisessig an und streicht ihn dann auf Thon. Nach dem Trocknen krystallisirt man aus Benzin um und erhält so das Methylenchinon in derben, gelben, schiefwinkligen Täfelchen, die bei 144° schmelzen. Es ist alkaliunlöslich. In Aether, Benzol und Chloroform löst es sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzin erst beim Erwärmen.

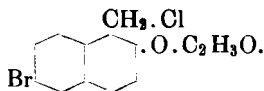
0.1916 g Sbst.: 0.3938 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.1638 g Sbst.: 0.1300 g AgBr.

$C_{11}H_7BrO$. Ber. C 56.16, H 3.01, Br 34.02.

Gef. » 56.06, » 3.48, » 33.77.

Das Methylenchinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die aber bald in Braun übergeht. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure in Aetherlösung erhält man glatt das Brom-methyl-naphtol zurück.

Aehnlich wie das halogenfreie Naphtomethylenchinon wandelt es sich beim Kochen mit Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie mit Aceton und Wasser in alkaliunlösliche Verbindungen um. Mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Essigsäurechlorid entstanden wieder alkaliunlösliche Körper. Auch hier verliefen die Reactionen wenig glatt, und nur mit Essigsäurechlorid erhielten wir ein gut charakterisirtes, normales Additionsproduct, dem folgende Formel zukommt:



Es entsteht in guter Ausbente, wenn man 1 Theil Brom-naphtomethylenchinon mit 4 Theilen Acetylchlorid 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct scheidet sich direct in derben Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Benzin gereinigt werden. Man erhält so feine, weisse Nadeln, die bei 158° schmelzen.

0.1714 g Sbst.: 0.3112 g CO_2 , 0.0489 g H_2O . — 0.1456 g Sbst.: 0.1532 g AgBr + AgCl.

$C_{13}H_{10}BrClO_2$. Ber. C 49.76, H 3.21, Br 25.51, Cl 11.31.

Gef. » 49.52, » 3.19, » 25.40, » 11.26.

C. Derivate des Dibrom-methyl-naphtols.



Das Dibromchinitrol wird aus dem Dibrom-methyl-naphtol in derselben Weise gewonnen, wie das Monobromchinitrol aus dem Brom-methyl-naphtol. Auch die Reinigung geschieht wie dort. Ausbeute: 52 pCt. der Theorie.

Aus Benzol-Benzin krystallisirt das Dibromchinitrol in flachen, farblosen Nadeln, die bei 130° schmelzen. In Benzol, Aceton und Chloroform ist es leicht löslich, schwerer in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin.

0.1576 g Sbst.: 0.2098 g CO₂, 0.0331 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 0.1701 g AgBr. — 0.1827 g Sbst.: 6.2 ccm N (9°, 761 mm).

C₁₁H₇Br₂NO₂. Ber. C 36.56, H 1.95, Br 44.29, N 3.91.
Gef. » 36.31, » 2.34, » 44.35, » 4.11.

Das Dibrom-chinitrol ist das beständigste der hier beschriebenen *o*-Chinitrole. Es lässt sich sogar, ohne grossen Verlust, aus Alkohol umkrystallisiren, während die *p*-Chinitrole mit diesem Lösungsmittel schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch Umwandlungen erleiden.

Beim Erwärmen mit Eisessig geht das Chinitrol langsam, unter Stickoxydabgabe, in ein Chinol über. Durch Reduction erhält man aus ihm Dibrom-methyl-naphtol zurück.



1 Theil Dibrom-naphtochinitrol wird mit 10 Theilen Eisessig 6 Stunden auf einem siedenden Wasserbade erwärmt; dabei entweichen Stickoxyde. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser, saugt ab, trocknet und krystallisirt aus Benzin um. Ausbeute: 90 pCt. der Theorie.

Das Dibrom-methyl-naphtochinol bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 101°. In Aether, Aceton und Chloroform ist es leicht löslich, schwerer in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin. Von Alkali wird es erst beim Erwärmen merklich aufgenommen.

0.2301 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.2383 g Sbst.: 0.2689 g AgBr.

C₁₁H₈Br₂O₂. Ber. C 39.76, H 2.43, Br 48.17.
Gef. » 39.52, » 2.27, » 48.02.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Dibromverbindung, wie die vorher beschriebenen Chinole, mit blaugrüner Farbe gelöst, die sehr rasch in Braun umschlägt.

Acetylverbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Aus Benzin derbe Prismen vom Schmp. 152°.

0.1547 g Sbst.: 0.1622 g AgBr.

$C_{13}H_{10}O_3Br_2$. Ber. Br 44.67. Gef. Br 44.62.

Die Reduction des Chinols führt wieder zum Dibrom-methylnaphthol.

70. Emil Fischer: Synthese von Polypeptiden. XIV.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1906.)

Die bisher bekannten Methoden gestatten den Aufbau von Polypeptiden durch Verlängerung der Kette sowohl an der Aminogruppe wie am Carboxyl, und ich halte sie für genügend, um recht hohe Glieder dieser Klasse darzustellen. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des ersten Hexa- und Hepta-Peptids habe ich das früher beschriebene α -Bromisocapronyl-diglycyl-glycin benutzt. Durch Schütteln mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid kann es leicht in ein Chlorid verwandelt werden, das aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Structur hat:



und dementsprechend α -Bromisocapronyl-diglycyl-glycylchlorid genannt werden mag.

Dies Chlorid lässt sich zwar leicht mit Glykocoll ester kuppeln, aber die Verseifung des hierbei entstehenden Körpers durch Alkali erfolgt so langsam, dass die Ausbeute an der entsprechenden Säure recht gering und dadurch die Synthese zu mühsam wird.

Glücklicherweise ist nun das obige Säurechlorid gegen kaltes Wasser so beständig, dass es mit Aminosäuren und auch mit Polypeptiden in alkalischer Lösung gekuppelt werden kann. Die Versuche wurden mit Glykocoll, Glycylglycin und Diglycyl-glycin ausgeführt und so folgende drei, bisher unbekannte Verbindungen erhalten:

