

In einer weiteren Abhandlung will ich die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Nitramid, welches von Hantzsch als anorganische Diazoverbindung wegen seines spontanen Zerfalles durch Alkalien in Stickoxydul und Wasser betrachtet wird und in diesem Falle mit Arsenit in Stickstoff und Wasser unter Bildung von Arsenat zerfallen müßte, ferner auf aliphatische, aliphatisch-aromatische und die noch fehlenden reinaromatischen Diazoverbindungen, wie Diazo-Cyanide, -Sulfone, -Ester — (dabei dürfte es möglich sein, definitiv zu entscheiden, ob die Ester den normalen oder den Isoverbindungen zuzurechnen sind) —, Phenole, ferner auf die Diazobenzolsäure, $C_6H_5.N:NO.OH$ und ihre Isomeren, das Phenylnitramin, $C_6H_5.NH.NO_2$, und das *o*-, *m*- und *p*-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2).NH_2$, beschreiben.

Die vorstehende Arbeit wurde im staatlichen, hygienischen Institut Hamburg, Chem. Abteilung, ausgeführt.

110. Irma und Fritz Ullmann: Über Thio-diphenylamine der Anthrachinon-Reihe.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 13. März 1912.)

Vor einiger Zeit stellte F. Ullmann in Gemeinschaft mit P. Ochsner¹⁾ und Sone²⁾ eine Anzahl von Anthrachinon-acridonen her, welche durchwegs die Eigenschaft hatten, Baumwolle nach der Küpenmethode anzufärben. Durch Ersatz der NH-Gruppe in diesen Verbindungen durch Schwefel, entstehen die von F. Ullmann und E. Knecht³⁾ gewonnenen Anthrachinon-thioxanthone, deren Leukoverbindungen substantive Eigenschaften besitzen. Die von F. Ullmann und O. Fodor⁴⁾ gewonnenen blauen Anthrachinon-dihydrophenazine, lassen sich nach der Küpenmethode nicht anfärben und unterscheiden sich dadurch scharf von dem schönen, von René Bohn hergestellten Dianthrachinonyl-dihydrophenazin (Indanthren).

Bei der weiteren Verfolgung dieser Arbeiten schien es uns interessant, den Einfluß festzustellen, den ein Ersatz der CO-Gruppe in den Anthrachinon-acridonen durch —S— auf die Farbe und die Eigenschaften ausübt.

¹⁾ A. 381, 6 [1911].

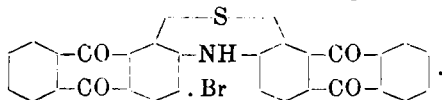
²⁾ A. 380, 340 [1911].

³⁾ B. 44, 3125 [1911].

⁴⁾ A. 380, 324 [1911].

Zur Herstellung derartiger Verbindungen wollten wir 1-Halogen-2-amino-anthrachinone mit aromatischen Mercaptanen kondensieren und die gebildeten Amino-anthrachinonyl mercaptane durch Oxydation in die entsprechenden Anthrachinonyl-thiodiphenylamine umwandeln. Als Ausgangsmaterial benutzten wir das leicht zugängliche 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon¹⁾, in dem das α -ständige Brom besonders beweglich ist. Kondensiert man diese Verbindung mit Anthrachinon- α -mercaptan, so erfolgt nicht nur die Kondensation zu dem entsprechenden Sulfid, sondern es findet auch gleichzeitig eine Oxydation statt unter Bildung von

Brom-dianthrachinonyl-thiodiphenylamin,



3.8 g 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon, 2.2 g Anthrachinon- α -mercaptan wurden in 40 ccm Nitrobenzol gelöst, mit 0.75 g fein pulverisierter, wasserfreier Pottasche versetzt und zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wurde mißfarbig, durch das kurze Kühlrohr entwich Wasserdampf, und zu gleicher Zeit begann das Kondensationsprodukt sich in blauvioletten Nadeln auszuscheiden. Durch 2-stündiges Erhitzen zum Sieden wurde die Reaktion zu Ende geführt, die breiige Masse mit Toluol verdünnt, heiß abgesaugt, erst mit siedendem Toluol und dann mit Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand wurde erst mit Wasser und dann so lange mit Eisessig ausgekocht, bis eine gezogene Probe sich frei von Asche erwies. Der auf diese Weise gewonnene Farbstoff²⁾ (2.9 g) gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1299 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.0295 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 0.0675 g AgBr.

C₂₈H₁₂O₄NSBr (538). Ber. C 62.45, H 2.23, Br 14.86.
Gef. » 62.44, » 2.54, » 15.13.

Das Brom-dianthrachinonyl-thiodiphenylamin bildet violette, verfilzte, kupferglänzende Nadeln, die bei 400° noch nicht schmelzen und bei höherer Temperatur als violetter Dampf unter Zersetzung sublimieren. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol unlöslich, werden sehr schwer in der Siedehitze von Chinolin und etwas leichter von Diphenylamin mit violetter Farbe aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grüner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheiden sich violette Flocken ab.

¹⁾ B. 40, 1701 [1907].

²⁾ Nach Abschluß unserer Versuche erschienen vor einigen Tagen die Patentanmeldungen B 63 790 und F 32333, in welchen gleichfalls die Herstellung von Dianthrachinonyl-thiodiphenylaminen beschrieben ist.

Mit Natriumhydrosulfit entsteht eine braunrote Küpe mit blauer Blume, aus der Baumwolle in roten Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in ein violettstichiges Blau übergehen.

Mit der weiteren Untersuchung von Anthrachinonyl-thiodiphenylaminen ist Hr. O. Eiser beschäftigt.

111. J. Novák: Über Alkylierung von Aminosäuren mit Dialkylsulfaten ¹⁾.

[Aus dem Chem. Versuchslabor. der landw. Landes-Versuchsanstalt in Brünn.]
(Eingegangen am 29. Februar 1912.)

Die Bestimmungsmethoden der einzelnen Aminosäuren in den Eiweiß-Spaltungsprodukten, ausgenommen Glutaminsäure, Tyrosin, Histidin, Lysin und Arginin, für welche schon sehr gute Methoden ausgearbeitet sind, müssen trotz der unschätzbaren Dienste, welche die Estermethode nach E. Fischer bei dem Studium dieser Produkte geleistet hatte, doch noch als verbesserungsbedürftig angesehen werden. Durchschnittlich werden nur ca. 60% an Aminosäuren des ursprünglichen Eiweißkörpers mit den verwendeten Methoden rein erhalten und identifiziert, wobei der polypeptid-artigen Kupplung der Aminosäuren im Eiweißmolekül bei den Ausbeuteberechnungen keine Rechnung getragen wird.

In jenen Fällen, wo die Summe der gefaßten Aminosäuren eine höhere ist, wie z. B. bei der Hydrolyse von Hordein ²⁾ 71.32% und Gliadin ³⁾ sogar 83.54%, kommt stets eine der oben erwähnten Aminosäuren, normal die Glutaminsäure, in größerer Menge vor.

Durch Darstellung und näheres Studium der Derivate einzelner Aminosäuren von günstigeren physikalischen Eigenschaften, als es die der bisher verwendeten freien Aminosäuren sind, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Ausbeuten, kann man für weitere Aminosäuren genauere, wenn auch nicht direkte Bestimmungsmethoden ausarbeiten.

Auf die Möglichkeit, für diese Zwecke die Bildung von schwer löslichen Salzen der Betaine mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Platinchlorid auszunützen, hat R. Engeland ⁴⁾ aufmerksam gemacht, der auch die praktische Anwendung der Eigenschaften der Betain-

¹⁾ Teilweise abgedruckt in Rozpravy české akademie II. tř. XX. Nr. 4 (1911), vorgelegt am 11. November 1910.

²⁾ B. Osborne und S. Clapp, Fr. 47, 590 [1908].

³⁾ B. Osborne und Guest, J. biol. Chem. 9, 425 [1911].

⁴⁾ B. 42, 2962 [1909].