

667. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
 LXII. Umsetzungen der Di- $\alpha$ -brompropionyl-äthylendinaphtyl-  
 diamine.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 31. October 1904.)

Das zu den folgenden Versuchen nöthige Aethylendi- $\alpha$ -naphtyldiamin wird rascher, in besserer Ausbeute und reiner als früher<sup>1)</sup>, erhalten, indem 100 g Naphtylamin geschmolzen, mit 33 g Aethylenbromid versetzt und in einem 130° warmen Bade bis zum Eintritt der Reaction erhitzt werden. Sobald die Abscheidung des Naphtylaminbromhydrats beginnt, wird die Masse aus dem Bade genommen. Nach einiger Zeit ist die durch Umschütteln zu fördernde Reaction vollendet. Der erkalteten Masse wird durch Auskochen mit Wasser das Bromhydrat entzogen, der dunkle, schmierige Rückstand wird mit wenig Methylalkohol ausgekocht und mit kaltem Aceton behandelt. Dabei bleibt das Nebenproduct, das Dinaphtylpiperazin, ungelöst zurück. Die nach dem Abdunsten des Acetons hinterbleibenden Krystalle werden mehrfach aus heissem Benzol umkrystallisirt. Schmp. 133—134°.

Die Umsetzungen des Di- $\alpha$ -monobrompropionyl-äthylendi- $\alpha$ -naphtylamins<sup>2)</sup> studirte Hr. Schtschegolew.

Natriumphenolat (99.3-proc.) gab nach 21-stündigem Kochen zwar noch schwach alkalische Reaction, aber reichliche Umsetzungen.

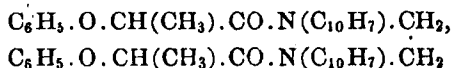
Phenolat	Bromkörper	in	pCt. NaBr
0.817 g	2.050 g	20 g Benzol	93.0
0.806 »	2.023 »	20 » Toluol	90.7
1.003 »	2.517 »	25 » Xylol	90.2

5.034 g Phenolat und 12.63 g Bromkörper lieferten nach 30-stündigem Kochen in Benzol nur 0.51 g, mithin 12 (Controllversuche 11) pCt. abgespaltenes Phenol. Als Reactionsproduct resultirten aus dem Benzol neben etwas Oel 11 g Krystallpulver, Schmelzpunktsintervall 130 (Sinterung) — 180°, in Aether schwer, in Benzol theilweise löslich. Der beim Auskochen mit Benzol gebliebene Rückstand schmolz bei 218—221° (Analyse a). Aus dem Benzol schied sich beim Erkalten nichts aus. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein durch Oel schmieriger, krystallinischer Rückstand, aus dem kalter Alkohol 5 g Krystallpulver lieferte. Dieses ging theilweise beim

<sup>1)</sup> F. Reuter, diese Berichte 8, 23 [1875]; C. A. Bischoff und O. Nastvogel, daselbst 23, 2039 [1890].

<sup>2)</sup> C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, diese Berichte 25, 3265 [1892].

Kochen mit Ligroin in Lösung; der Rückstand (2 g) vom Schmp. 190—210° wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt: Schmp. 210—214° (Analyse b). Nach den beobachteten Schmelzpunkts- und Löslichkeits-Erscheinungen dürfte hier ein Isomerengemisch des Diphenoxypropionyl-äthylendi- $\alpha$ -naphthylidamins (vergl. die voranstehende Abhandlung)



vorliegen, aus dem durch Umkrystallisiren aus Eisessig als Individuum eine Krystallfraction vom Schmp. 223° (Sintern bei 218°) isolirt wurde (Analyse a). Die quadratischen, manchmal mit abgestumpften Ecken auftretenden Blättchen sind in Aether, Aceton, Benzol, Eisessig, Ligroin, Methyl- und Aethyl-Alkohol auch in der Hitze schwer, in kaltem Chloroform sehr leicht löslich.

a) 0.1440 g Subst.: 0.4168 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1595 g Subst.: 6.8 ccm N (21°, 751 mm). — b) 0.1618 g 7.0 ccm N (24°, 756 mm).

C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.99, H 5.92, N 4.61.

Gef. » 78.90, » 6.01, » a) 4.90, b) 4.82.

Die Ligroinlösung wurde nicht weiter untersucht, sie enthält vermuthlich das niedrig schmelzende Isomere. Das alkoholische Filtrat des obigen Benzolrückstands gab nach dem Abfiltriren der erwähnten 5 g Krystalle noch weitere 2.5 g eines krystallinischen Pulvers, das theils bei 80°, theils bei etwa 150° schmolz und beim Auskochen mit Methylalkohol 0.2 g vom Schmp. 192° hinterliess. Damit dürfte die eventuelle Trennungsmethode der Isomeren vorgezeichnet sein. Ausser diesen Körpern lieferte das Reactionsproduct noch aus den letzten Mutterlaugen glänzende, schwach gelbbraun gefärbte, schuppenförmige, bromfreie Antheile vom Schmp. etwa 64°, die in Aether sehr leicht löslich sind.

Natrium- $\alpha$ -naphtolat (99.95-proc.) gab nach 20-stündigem Kochen folgende Umsetzungsprocente. Die Reaction war noch ganz schwach alkalisch.

Naphtolat	Bromkörper	in 20 ccm	pCt. NaBr
1.050 g	1.938 g	Benzol	88.9
1.138 »	1.990 »	Toluol	90.4
1.180 »	2.070 »	Xylol	90.1

5.88 g Naphtolat hatten mit 10.3 g Bromkörper nach 20-stündigem Kochen in 100 ccm Benzol 0.68 g Naphtol, also 13 pCt. abgespalten.

Das aus der Benzollösung hintergebliebene Umsetzungsproduct war bromfrei. Es stellte eine braune, glasig-harzige Masse dar. Aether löste den grössten Theil. Das ungelöste, schmierige Oel ging beim Anreiben mit Alkohol in ein Pulver über, Schmp. 75—85° (unter Zer-

setzung). Aus dem alkoholischen Filtrat fällte Wasser nur 0.1 g vom Schmp. ca. 70°. Diese geringen Antheile wurden nicht weiter untersucht. Aus der oben erwähnten ätherischen Lösung resultirte nach längerem Stehen ein mit Schmierem durchsetzter, fester Körper. Er wurde mit kaltem Alkohol gewaschen, in heissem Alkohol gelöst und daraus fractionirt abgeschieden. Die schwerst- (a) und die leichtest-lösliche (b) Fraction stellten farblose, anscheinend amorphe Pulver dar, mit sehr nahe liegendem Schmelzintervall: a) etwa 80° (Zers. 95°), b) 78—79°. Der Stickstoffgehalt dieser Fractionen war auch fast derselbe: a) 4.0, b) 4.26 pCt., und stimmt mit dem des erwarteten Di- $\alpha$ -naphtoxy- $\alpha$ -propionyl-äthylendi- $\alpha$ -naphtyldiamins überein (N ber. 3.96 pCt.). Da das Spaltproduct 6.07 pCt. Stickstoff verlangt, dürfte der normale Verkettungskörper vorliegen. Die Isolirung eines krystallinischen Individuums ist nicht gelungen, ebensowenig wie bei der unten folgenden Combination des  $\alpha$ -Naphtolats mit dem  $\beta$ -Naphtylaminderivat.

Natrium- $\beta$ -naphtolat (99.3-proc.) ergab nach 20-stündigem Kochen folgende Zahlen:

Naphtolat	Bromkörper	in 20 ccm	pCt. NaBr
1.045 g	1.830 g	Benzol	88.2
1.030 "	1.810 "	Toluol	87.0
1.062 "	1.863 "	Xylol	87.6

Die Naphtolabspaltung betrug nach 30 stündigem Kochen in 90 ccm Benzol:

aus 5.380 g Naphtolat und 9.40 g Bromkörper	0.6 g = 13	} Mittel
" 5.345 " " " 9.37 " "	0.3 " = 7	

Das Umsetzungsproduct hinterblieb nach dem Abdestilliren des Benzols als halbfeste, gelbe Masse. Durch Aether wurden die Krystalle vom Oel getrennt, sodann aus Benzol umkrystallisirt: farbloses, aus mikroskopischen, vierseitigen Blättchen bestehendes Krystallpulver.

0.1278 g Sbst.: 0.3796 g CO<sub>2</sub>, 0.067 g H<sub>2</sub>O. — 0.1894 g Sbst.: 6.7 ccm N (21°, 764 mm).

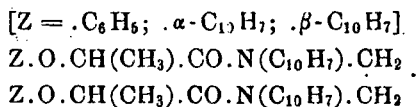
C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.35, H 5.65, N 3.96.

Gef. " 81.03, " 5.86, " 4.05.

Dieses bei 204° schmelzende Di- $\beta$ -naphtoxy- $\alpha$ -propionyl-äthylendi- $\alpha$ -naphtyldiamin ist in kaltem Chloroform, in heissem Eisessig und Benzol löslich, schwer löslich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Ligroin und Aceton.

Aus dem ätherischen Filtrat hinterblieb beim Eindunsten im Exsiccator eine schuppenförmige, amorphe, hellgelbe Masse, die zwischen 64° und 65° schmolz und nach den Analysenzahlen in ihrer Zusammensetzung dem beschriebenen, normalen Verkettungsproducte sehr nahe kommt.

Di- $\alpha$  monobrompropionyl-äthylendi- $\beta$ -naphtyldiamin<sup>1)</sup> ergab Hrn. Soloweitschik folgende Umsetzungen und Derivate der Formel:



Natriumphenolat (100-proc.)	Bromkörper	in 30 ccm	nach 21-stdg. Kochen pCt. NaBr
0.7053 g	1.8084 g	Benzol	96.2
0.6781 »	1.7386 »	Toluol	97.5
0.6934 »	1.7779 »	Xylol	96.2

3.4274 g Phenolat und 8.7879 g Bromkörper gaben, mit 100 ccm Benzol 20 Stunden gekocht, 0.12 g Phenol, mithin 4 pCt. Abspaltung.

Der wie üblich gewonnene Benzolrückstand ergab nach dem Aufnehmen in Aether und Verdunsten des Lösungsmittels 5 g Krystalle — das Hauptproduct; aus der ätherischen Mutterlauge wurde nur sehr wenig einer amorphen, bromfreien Masse, neben weiteren geringen, krystallinischen Antheilen, gewonnen. Das Hauptproduct schmolz bei etwa 175°. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig, zuletzt aus Essigsäureäthylester, erhöhte den Schmp. auf 192—193° (Sintern bei 185°).

0.1815 g Sbst.: 0.5251 g CO<sub>2</sub>, 0.0974 g H<sub>2</sub>O. — 0.2802 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.99, H 5.92, N 4.61.

Gef. » 78.90, » 6.00, » 4.78.

„ Dieses Diphenoxy- $\alpha$ -propionyl-äthylendi- $\beta$ -naphtyldiamin stellt mikroskopische, rhomboëdrische Krystalle dar, die schwer löslich sind in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol, heissem Aether und Ligroin, löslich in heissem Aceton und Benzol und leicht löslich in heissem Eisessig und in kaltem Chloroform.

Natrium- $\alpha$ -naphtolat	Bromkörper	mit 30 ccm	nach 21 Stdn. pCt. NaBr	
0.9228 g	1.6186 g	Benzol	91.8	} (schwach alkalisch)
0.8793 »	1.4623 »	Toluol	90.7	
0.7216 »	1.2657 »	Xylol	93.3	(neutral)

4.3564 g  $\alpha$ -Naphtolat und 7.6428 g Bromkörper hatten nach 25-stündigem Kochen in 100 ccm Benzol 0.26 g  $\alpha$ -Naphtol, mithin 7 pCt., ergeben.

Beim Aufarbeiten resultirten 3.5 g Bromnatrium und 5.5 g Benzolrückstand. In ihm waren Spuren von Krystallen mit dem Schmp. 155°. Das Hauptproduct aber blieb eine zu einem braunen Lack eintrocknende Masse, aus der auf keine Weise ein krystallinischer Körper abzuscheiden war, sondern nur glänzende, schuppenförmige, amorphe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3269 [1892].

Antheile resultirten, die bei etwa 62° schmolzen (a). Man wiederholte daher die Umsetzung mit 6.9 g Natriumnaphtolat und kochte, um einer Verharzung vorzubeugen, in concentrirter (40 ccm) Xylollösung kürzere Zeit (10 Stunden). Auch hier hinterblieb beim Abdestilliren des Benzols ein dicker, rothbrauner, öligler Rückstand, aus dem sich nach dem Lösen in Aether beim Verdunsten des Lösungsmittels nur Spuren von Krystallen, gemischt mit einem amorphen Körper, absetzten. Die Hauptmasse, die auch in einer Kältemischung nicht erstarren wollte, wurde durch Lösen in heissem Alkohol, fractionirtes Erkalten bezw. Füllen mit Wasser in 10 verschiedene Antheile zerlegt. Die schwer löslichen waren braun und harzig, die späteren wurden immer heller bis fast farblos und fielen bei wiederholter Behandlung mit Alkohol und Wasser als amorphe, beim Reiben elektrische Abstossungen zeigende Pulver (b) aus. Einige relativ in grösseren Quantitäten abgetrennte Fractionen verhielten sich beim Versuch, die Schmelztemperaturen zu bestimmen, nahezu gleich, ohne scharfe Intervalle zu geben. Es wurde daher auf weitere Zersplitterung verzichtet und von diesen Fractionen durch die Analyse die Zusammensetzung ermittelt. Danach ist anzunehmen, dass bei genügender Menge das normale, Verkettungsproduct aus diesen Präparaten isolirt werden kann. Das Di- $\alpha$ -naphtoxypropionyl- $\beta$ -naphtyldiamin verlangt nämlich: C 81.35, H 5.65, N 3.96 pCt. Gefunden wurden im Rohproduct: C 76.79, H 6.09, N 3.01 pCt. In den Fractionen a resp. b: C 79.73 bezw. 79.43, H 5.65 bezw. 5.93, N 3.63 bezw. 3.86 pCt.

Natrium- $\beta$ -naphtolat (100.4-proc.)	Bromkörper	in 30-ccm	nach 23-stündigem Kochen pCt. NaBr
1.1313 g	1.8843 g	Benzol	89.6
1.0462 »	1.8550 »	Toluol	92.1
1.0057 »	1.7640 »	Xylol	91.7

Alle drei Proben waren noch ganz schwach alkalisch.

4.321 g Naphtolat und 7.5793 g Bromkörper hatten nach 20-stündigem Kochen in 100 ccm Benzol nur 0.13 g Naphtol, mithin 4 pCt. Spaltung, ergeben. Beim Versetzen der Reactionsflüssigkeit mit Natronlauge fielen 1 g Krystalle vom Schmelzintervall 175—180° aus. Der Rückstand der Benzollösung war nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels zunächst ölig. Aether fällte ein Krystallpulver (2.6 g vom Schmelzintervall 135—150°). Durch wiederholtes Krystallisiren aus concentrirter Essigsäure, dann aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und wenig Aceton, wurden schliesslich silberglänzende Nadeln vom Schmp. 182° erhalten. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz zeigen, dass das Di- $\beta$ -naphtoxy- $\alpha$ -propionyl-äthylen-di- $\beta$ -naphtyldiamin vorlag.

0.1615 g Sbst.: 0.4805 g CO<sub>2</sub>, 0.0811 g H<sub>2</sub>O. — 0.1228 g Sbst.: 0.3663 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O. — 0.1702 g Sbst.: 5.6 ccm N (16°, 770 mm). — 0.2558 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 767 mm).

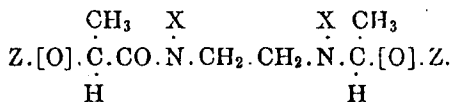
C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.35, H 5.65, N 3.96.

Gef. » 81.16, 81.33, » 5.62, 5.72, » 3.95, 4.14.

Der Körper ist schwer löslich in heissem Aether, Ligroin, Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol, löslich in heissem Eisessig und heissem Benzol, leicht löslich in kaltem Chloroform.

Aus den Mutterlaugen der oben erwähnten Krystallfractionen wurden niedriger schmelzende, krystallinische Antheile erhalten, die aber keinen einheitlichen Eindruck machten. Nach dem Stickstoffgehalt dürfte die Zusammensetzung die gleiche wie die der beschriebenen sein. Das oben erwähnte, ätherische Filtrat gab eine braune, harzige, bromfreie Substanz, die sich an der Luft zersetzte und nicht weiter untersucht wurde.

Die in dieser und den beiden voranstehenden Mittheilungen beschriebenen Verkettungsreactionen der Dipropionyl-diaryldiamine sind keinen Schwierigkeiten begegnet: die grössten Reste, wie Salicyl- und Malon-Säureester, traten normal zweimal ein.



In Bezug auf die Art der Reaction und in den Zahlen der nach längerer Kochdauer erzielten Endprocente war kein besonderer Einfluss von X und Z zu bemerken: die Abspaltung der Hydroxykörper bewegte sich in niedrigen Zahlen, doch tritt schon eine Andeutung auf dafür, dass in dieser Hinsicht *o*-Tolyl und  $\alpha$ -Naphtyl voraussichtlich bei den weiter zu verfolgenden Combinationen von der X-Stelle aus die Abspaltung von Z.OH begünstigen werden.

Die Procentzahlen der letzten Colonne in der Tabelle auf S. 4361 stammen aus einer grösseren, später noch zu verwertenden Versuchsreihe des Hrn. Wulffius. Es wurden in 30 ccm Benzol je 0.5 g Natriumphenolat mit der entsprechenden Menge des Di- $\alpha$ -monobrompropionyl-diaryldiamins eine Stunde gekocht, sodann mit Salpetersäure schwach angesäuert, die wässrige Lösung vom Benzol getrennt, dieses noch mit Wasser ausgeschüttelt und schliesslich in aliquoten Theilen der entsprechend aufgefüllten wässrigen Lösungen das Brom nach Volhard bestimmt. Die Versuche stimmten genügend überein, sodass sich die Mittelwerthe aus folgenden Einzelzahlen berechnen liessen:

I.	52.7,	54.7,	55.7
II.	48.9,	48.9,	
III.	53.4,	55.4,	56.4
IV.	39.5,	39.7,	40.3
V.	43.4,	43.4,	43.7

X	abgespaltene pCt.			pCt. NaBr bei Phenolat im Mittel
	Phenol	$\alpha$ -Naphtol	$\beta$ -Naphtol	
I. $C_6H_5$ . . . .	0	0	6	54
II. $p\text{-CH}_3 \cdot C_6H_4$ .	0	4	1	49
III. $\beta\text{-C}_{10}H_7$ . . .	4	7	4	55
IV. $o\text{-CH}_3 \cdot C_6H_4$ .	4	12	8	40
V. $\alpha\text{-C}_{10}H_7$ . . .	11.5	10	10	43

# 668. J. Wohlgemuth: Zur Hydrolyse des Leberproteids.

[Chemisches Laboratorium des Pathologischen Instituts zu Berlin.]

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. November 1904.)

Bei der Hydrolyse von ca. 150 g Nucleoprotein der Leber mittels Schwefelsäure und bei der darauf folgenden Isolirung der Eiweiss-spaltproducte<sup>1)</sup> nach der Estermethode von Emil Fischer<sup>2)</sup> hinterblieb nach dem Ueberdestilliren der Ester ein dunkelbrauner Rückstand, der beim Erhitzen über 160° kein Destillat mehr lieferte. Da aber in demselben noch hochmolekulare Aminosäuren aller Wahrscheinlichkeit nach enthalten sein mussten, wurde versucht, zu wohlcharakterisirten Verbindungen zu gelangen, und in der That führte folgender Weg bei der weiteren Verarbeitung zum Ziel:

Um möglichst jeden Verlust zu vermeiden, erhitzte man den Rückstand direct im Destillirkolben 18 Stunden lang zunächst auf dem Wasserbade, dann auf freiem Feuer am Rückflusskühler mit Barytwasser, filtrirte die barythaltige Lösung ab und entfernte den Baryt erst mit Kohlensäure, den Rest quantitativ mittels Schwefelsäure. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung wurde alsdann in starker Verdünnung mit Kupfercarbonat im Ueberschuss gekocht; dabei färbt sie sich tief dunkelblau. Vom ungelösten Kupfercarbonat wurde heiss abfiltrirt; schon während des Filtrirens, noch mehr aber beim Erkalten und weiteren Einengen der Flüssigkeit, schieden sich dann einzelne

<sup>1)</sup> Die Resultate dieser Untersuchung werden demnächst an anderer Stelle publicirt.

<sup>2)</sup> Emil Fischer, diese Berichte 34, 433 [1901]; Zeitschr. für physiolog. Chem. 33, 151 [1901]