

462. Rudolf Lambrecht und Hugo Weil:
 Ueber farblose Salze der Triphenyl- und Diphenyl-Carbinole.
 (Eingegangen am 1. August 1904.)

Die erste Beobachtung der in der Ueberschrift bezeichneten Erscheinungen findet sich in den Arbeiten von Döbner¹⁾ über die Salze der Malachitgrünbase, worin er die Thatsache als sehr bemerkenswerth anführt, »dass die Base sich in der Kälte in verdünnten Säuren fast farblos löst, und dass erst beim Erhitzen dieser Lösung die intensiv grüne Färbung auftritt, offenbar verursacht durch die Abspaltung eines Moleküls Wasser«.

In noch auffälligerer Weise tritt diese Erscheinung bei dem Monoamidotriphenylcarbinol auf, aus welchem²⁾ in normaler Weise die orangefarbenen Carbinolsalze und nur unter besonderen Bedingungen die blutrothen, eigentlichen Farbsalze erhalten werden.

Bei den Diamidoverbindungen hingegen war man bis heute über die Döbner'sche Beobachtung farbloser Lösungen nicht hinausgekommen; eine Isolirung farbloser Salze in fester Form ist bisher nicht gelungen. Diese Lücke auszufüllen, ist der Zweck der nachfolgenden Arbeit.

Die Veranlassung dazu bot uns das eigenthümliche Verhalten einer essigsauren Lösung der Grünbase gegenüber Schwefelwasserstoff, worüber wir später eingehend berichten werden. Es tritt dabei unter Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel Entfärbung der Lösung unter gleichzeitiger Abscheidung eines Thiocarbinols ein.

Wir fanden, dass sich bei Anwendung stärkerer Säuren, z. B. Oxalsäure, aus diesem Thiocarbinol feste, farblose Salze ohne gleichzeitige Abspaltung von Schwefelwasserstoff erhalten lassen; im weiteren Verlauf hat es sich dann gezeigt, dass aber auch aus gewöhnlicher Malachitgrünbase sich unter gewissen Umständen farblose, feste Salze mit Leichtigkeit darstellen lassen.

Noch einfacher als in der Diamidotriphenylcarbinolreihe erwies sich die Isolirung der farblosen Salze in der Diamidotriphenylcarbinolreihe; als typisches Beispiel für diese beschreiben wir im Nachfolgenden das Verhalten des Tetraäthyldiaminobenzhydrols.

Experimenteller Theil.

A. Das farblose Oxalat der Carbinolbase des Malachitgrüns.

Malachitgrünbase wurde in einem eisgekühlten Mörser mit fester Oxalsäure unter Zusatz von wenig Wasser und Eisstückchen ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 217, 252.

²⁾ A. Baeyer, diese Berichte 36, 2795 [1903].

rieben; die Base ging allmählich in Lösung, und plötzlich erhärtete die ganze Masse zu einem fast farblosen Krystallbrei von Carbinol-oxalat.

Zur Darstellung des Salzes in analysenreiner Form erwies sich nach einer Reihe von Versuchen folgendes Verfahren als am geeignetesten.

$\frac{1}{100}$ g-Mol. = 3.46 g Grünbase werden in einem eisgekühlten Gefäß mit 60 ccm einer bei 0° gesättigten und auf diese Temperatur abgekühlten, wässrigen Oxalsäurelösung übergossen. Man röhrt solange, bis die Base gelöst erscheint und filtrirt. Das klare Filtrat scheidet in Eiskühlung bei fortgesetztem Röhren einen farblosen, krystallinischen Körper ab. Man wäscht denselben nach dem scharfen Absaugen der Mutterlauge mit Eiswasser, trocknet ihn durch Abstreichen auf Thon und lässt ihn, auf einem Uhrglas gut ausgebrettert, etwa 30 Stunden im Exsiccator stehen, wobei er sich schwach grünlich färbt.

Sein Schmelzpunkt liegt dann bei 78° ; unmittelbar vorher wird er metallglänzend und schmilzt dann nochmals bei 110° .

Die Analysen ergaben Zahlen, die folgender Formel entsprechen:



I. 0.1804 g Sbst.: 0.3662 g CO_2 , 0.0989 g H_2O . — II. 0.1859 g Sbst.: 0.3831 g CO_2 , 0.1056 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 55.8, H 6.2.

Gef. I.¹⁾ » 55.36, II. 56.2, I. » 6.09, II. 6.3.

Oxalsäurebest. gravimetrisch mit Chlorcalcium aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat der mit reiner Kalilauge ausgefällten Base:

I. 0.3659 g Sbst.: 0.0706 g CaO , 0.11407 g $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ = 31.17 pCt.

II. 0.1660 g Sbst.: 0.0318 g CaO , 0.05138 g $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ = 30.96 pCt.

Oxalsäurebest. titrimetrisch mit $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge und Phenolphthalein.

III.²⁾ 0.1269 g Sbst.: 8.8 ccm NaOH , 0.0369 g $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ = 31.2 pCt.

$2\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2$. Ber. 31.03.

Bei mehrstündigem Erhitzen der Substanz auf 70° (Gewichtsconstanz) entweichen unter Bildung des gefärbten, metallisch glänzenden Oxalates die drei Moleküle Krystallwasser sammt dem Carbinolwasser.

0.1129 g Sbst. verloren 0.0135 g H_2O = 11.96 pCt.

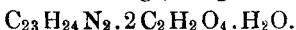
$4\text{H}_2\text{O}$. Ber. 12.04.

Die Umwandlung in das gefärbte Oxalat vollzieht sich übrigens sehr langsam, auch beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß, rascher im Exsiccator und sofort beim Erhitzen der nur schwach grün gefärbten, wässrigen Lösung des ursprünglichen Körpers.

¹⁾ Die Analysen I und II entsprechen verschiedenen Darstellungen.

²⁾ Der Umschlag der Färbung des verschwindenden Grüns nach Roth hin ist bei einiger Uebung wohl zu erkennen.

Hieran anschliessend wollen wir bemerken, dass das von uns erhaltene, gefärbte, gut krystallisirte und metallgänzende Malachitgrünoxalat die Zusammensetzung¹⁾ zeigte:



0.1860 g Sbst.: 0.4221 g CO₂, 0.0989 g H₂O.

C₂₇H₃₀N₂O₃. Ber. C 61.60, H 5.70.

Gef. » 61.89, » 5.91.

Oxalsäurebest. mit CaCl₂: 0.1710 g Sbst.: 0.0364 g CaO: 34.4 pCt. C₂O₄H₂. — Oxalsäurebest. mit 1/10-n. NaOH: 0.1148 g Sbst. brauchte 8.8 ccm 1/10-n. NaOH: 34.5 pCt. C₂O₄H₂.



Trockenbest. bei 70° (Gew.-Const.). Ber. 1 H₂O = 3.42. Gef. 3.43.

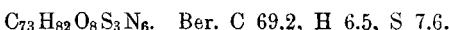
B. Das farblose Oxalat des Tetramethyldiaminothiocarbonols.

$\frac{1.5}{100}$ g Mol. Thiocarbonolbase, deren Darstellung wir in einer späteren Publication beschreiben werden, d. h. 5.43 g werden in einem dickwandigen Becherglas mit 30 ccm einer 6-prozentigen, wässrigen Oxalsäurelösung bei einer Temperatur von 10° etwa 8 Stunden gerührt. Hierauf wird scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser gut nachgewaschen, der Rückstand auf Thon getrocknet und dann im Exsiccator zwei Tage auf einem Uhrglas ausbreitet über Chlorcalcium stehen gelassen. Behufs Entfernung der letzten Spuren noch nicht umgesetzter Base wird die Substanz mehrfach mit Benzol digerirt, in welchem die Base leicht löslich ist.

Die Analyse dieses so erhaltenen Oxalates ergab Zahlen, die der Formel entsprechen:



I. 0.1397 g Sbst.: 0.3486 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — II. 0.1915 g Sbst. nach Carius: 0.1105 g BaSO₄.



Gef. » 68.9, » 6.7, » 7.9.

Oxalsäure gewichtsanalytisch mit Chlorcalcium²⁾:

I. 0.2762 g Sbst.: 0.0250 g CaO, 0.04039 g C₂O₄H₂ = 14.6 pCt. — II. 0.3108 g Sbst.: 0.0284 g CaO, 0.045889 g C₂O₄H₂ = 14.5 pCt.

Oxalsäure maassanalytisch mit 1/10-n. Natronlauge und Phenolphthalein: 0.1394 g Sbst.: 4.6 ccm 1/10-n. NaOH = 14.8 pCt.



Frisch bereitet fast farblos, wird der Körper bald hellgrün und ist längere Zeit haltbar. Er färbt sich langsam dunkler, indem er allmähhlich unter Schwefelwasserstoffentwickelung in das gefärbte

¹⁾ Döbner fand bei seinem Oxalat: 2 C₂₃H₂₄N₂ · 3 C₂H₂O₄.

²⁾ I und II entsprechen verschiedenen Darstellungen der Substanz.

Oxalat übergeht; Erhitzen beschleunigt diese Umwandlung. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Wasser; beim Erhitzen der wässrigen Lösung findet unter Schwefelwasserstoffentwickelung die Bildung der intensiv gefärbten Lösung des gewöhnlichen Malachitgrün-oxalates statt. Gleichzeitig beobachtet man die Abspaltung von freier Base, da die Verhältnisse von Base zu Oxalsäure im Thio-carbinoloxalat, 3:2, hingegen im neu gebildeten, gefärbten Oxalat 1:2 sind. Das Oxalat schmilzt bei 140° unter Zersetzung.

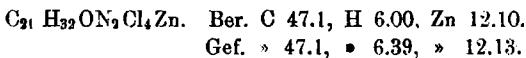
C. Das farblose Chlorzinkdoppelsalz des Tetra-äthyldiaminobenzhydrols.

2,100 g Mol. = 6,5 g Tetraäthyldiaminodiphenylcarbinol werden mit 50 ccm Wasser angerührt, dann mit 3 g Chlorzink, gelöst in wenig Wasser, und schliesslich mit 6 1/3 ccm 38-procentiger, reiner Salzsäure versetzt. Die angegebene Menge Salzsäure entspricht derjenigen, die man zusetzen muss, bis die Lösung nicht mehr gefärbt ist. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird event. filtrirt, sodaß dampft man auf dem Wasserbade etwas ein, worauf beim Erkalten die klare Lösung allmählich das Chlorzinkdoppelsalz in völlig farblosen Krystallen abscheidet. Es wurde scharf abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen, auf Thon getrocknet und schliesslich auf einem Uhrglas ausgebreitet im Exsiccator aufbewahrt.

Die Analyse ergab folgende Formel:



I. 0,1945 g Sbst.: 0,3361 g CO_2 , 0,1120 g H_2O . — II. 0,3282 g Sbst.: Zn als Carbonat gefällt: 0,0496 g ZnO .



Gesammt-Chlor durch Titration mit $1/10\text{-n}$. Natronlauge und Phenolphthalein¹⁾:

I. 0,1782 g Sbst.: 18,0 ccm $1/10\text{-n}$. NaOH , 0,04615 g $\text{Cl} = 25,9$ pCt. — II. 0,2216 g Sbst.: 16,2 ccm $1/10\text{-n}$. NaOH , 0,05751 g $\text{Cl} = 25,95$ pCt.

4 Cl. Ber. 26,5.

Der Körper ist farblos und sehr beständig; selbst bei längerem Aufbewahren nimmt er keinerlei Färbung an. In der Kälte ist er in Wasser schwach hellblau löslich; beim Erhitzen wird die Lösung tief blau. Kühlte man dieselbe ab, so findet wieder Entfärbung, unter Eintritt der Carbinolhydroxylgruppe statt. Dieses Phänomen kann hier beliebig oft hervorgerufen werden: in der Kälte ist das Carbinol-salz, in der Hitze das chinoide Salz das beständige. Der Körper

¹⁾ Der Umschlag der anfangs in der Hitze blauen Hydrollösung nach Roth ist hier völlig scharf und unverkennbar.

schmilzt bei 230° unter Zersetzung, nachdem vorher in dem Temperaturintervall von 110—200° eine typisch blaue Färbung aufgetreten war.

Dem Farbwerk Crefeld sind wir für die gütige Ueberlassung von Material zu Dank verpflichtet.

Basel und München. Chem. Labor. von H. Weil.

463. Emil Fischer: Synthese von Polypeptiden. IV.
Derivate des Phenylalanins.

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

(Eingegangen am 3. August 1904.)

Für die Synthese der Polypeptide sind bisher nur vier halogenhaltige Säurechloride: Chloracetyl-, Brompropionyl-, α -Bromisocapronyl- und α , δ -Dibromvaleryl-Chlorid benutzt worden. Sie gestatten die Einführung von Glycyl, Alanyl, Leucyl und Proyl. Um auf die gleiche Art das Radical des Phenylalanins mit anderen Aminosäuren zu verknüpfen, bedarf man des Chlorids einer Phenyl- α -Halogenpropionsäure. Diese Verbindungen sind noch unbekannt, und ich habe mich selbst überzeugt, dass die gewöhnliche Methode, α -Bromderivate mit Hülfe von Brom und Phosphor zu bereiten, bei der Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure) versagt, weil während der Reaction Zimmtsäure gebildet wird, die dann noch secundär mit dem Brom sich verbinden kann.

Für die Bereitung der Phenyl- α -Brompropionsäure musste also ein neuer Weg gesucht werden. Er hat sich in folgender Reaction gefunden, die gewiss auch für manche analogen Fälle in der aromatischen Reihe brauchbar ist. Die von M. Conrad¹⁾ beschriebene und für die Synthese von Hydrozimtsäure benutzte Benzylmalonsäure nimmt sehr leicht ein Atom Brom auf, und die hierbei entstehende Benzylbrommalonsäure, $C_6H_5CH_2CBr\begin{array}{c} CO_2H \\ \swarrow \\ CO_2H \end{array}$, verwandelt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlensäure in Phenyl- α -brompropionsäure (α -Bromhydrozimtsäure). Dass der Säure die Structurformel $C_6H_5CH_2CHBrCO_2H$ zukommt, beweist ihr Verhalten gegen Ammoniak; denn sie wird dadurch in das racemische Phenylalanin verwandelt, und diese neue Synthese ist so leicht auszuführen, dass sie zur praktischen Darstellung der Aminosäure empfohlen werden kann.

Aus der Phenyl- α -brompropionsäure lässt sich in der üblichen Weise leicht das entsprechende Chlorid bereiten, und seine Brauch-

¹⁾ Ann. d. Chem. 204, 174.