

Tabelle 6 zeigt den Einfluß verschiedener Desinfektionsmittel auf die Tyrosinase. Die Versuche wurden wie alle anderen Experimente in Reagensgläsern angestellt bei Zimmertemperatur. Auch dieses Ergebnis wurde durch einen Parallelversuch kontrolliert. Die weiteren Einzelheiten sind aus der Tabelle ersichtlich.

Die Versuche der Tabelle 7 zeigen, daß Toluol ein ausgezeichneter Luftüberträger ist. Weitere Einzelheiten dort.

Zusammenfassung.

1. Die Kartoffel-Tyrosinase läßt sich zerlegen in einen thermolabilen Filterrückstand (α -Tyrosinase) und ein kochfestes Filtrat (Aktivator), die, beide für sich geprüft, die Tyrosinasereaktion nicht geben.
2. Das Gemisch der beiden Komponenten ist wieder aktiv.
3. Der inaktive Filterrückstand läßt sich durch Kochsaft aktivieren.
4. Auch die Kochsaft-Asche, in Wasser gelöst, vermag den unwirksamen Filterrückstand wieder zur normalen Tätigkeit anzuregen.
5. Toluol ist ein Sauerstoff-Uberträger.

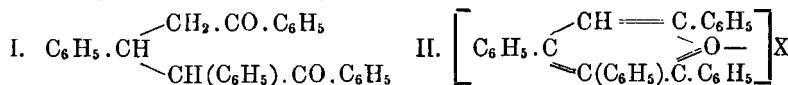
Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.

228. W. Dilthey und Th. Böttler: Enol- und Ketoformen ungesättigter 1,5-Diketone. (Über Pyryliumverbindungen, V.)

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1919.)

Vor zwei Jahren hat der eine von uns¹⁾ mitgeteilt, daß das durch Anlagerung von Benzal-acetophenon an Desoxy-benzoin entstehende 1,5-Diketon (I.)²⁾ beim Kochen mit Eisenchlorid in Acetanhydrid-Lösung ein Pyryliumsalz II liefert. Wir haben dieses



Salz und seine Pseudobase näher untersucht und sind dabei zu bemerkenswerten Ergebnissen gelangt.

Da die Beständigkeit dieser Salze gegenüber hydrolysierenden Mitteln gering ist, gelingt die Isolierung der zugehörigen Pseudobase leicht, die aus Äther in fast farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 112—113^o³⁾ erhalten wird.

¹⁾ J. pr. [2] 95, 113 [1917].

²⁾ Knoevenagel, A. 302, 236 [1898].

³⁾ Diese Verbindung wird im folgenden der Kürze halber mit »Schmp. 112^o« bezeichnet.

Diese Pseudobase liefert das Eisensalz, sowie die übrigen Salze leicht und glatt zurück, so daß kein Zweifel möglich ist, daß sie wirklich die Pseudobase vorstellt.

Sie gibt dementsprechend mit konz. Schwefelsäure die für diese Verbindungen charakteristische Fluorescenz, die gegenüber derjenigen von Triphenylpyryliumsalz von blaugrün nach gelbgrün verschoben erscheint. Bedeutend stärker ist die Basizität und zwar in abschwächendem Sinne beeinflußt, denn diese tetraphenylierte Pseudobase ist nicht mehr zur Bildung von Pikraten befähigt, und ihre Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt beim Verdünnen mit Wasser eine nur noch geringe Beständigkeit, ebenso wie die übrigen Salze durch Wasser wesentlich rascher zersetzt werden als Triphenyl- oder gar Anisylpyryliumsalze.

Im übrigen jedoch ist sie ein vollkommenes Analogon der früher beschriebenen und als Pyranole bezeichneten Substanzen. Fast farblos mit einem schwachen Stich ins Gelbliche ist sie unlöslich in Wasser, löslich jedoch in den meisten organischen Lösungsmitteln und zwar so gut wie farblos, in Eisessig und Essigsäureanhydrid jedoch mit gelber Farbe.

Gegen Permanganat ganz unbeständig und momentan reagierend kann sie aus Äther oder Alkohol beliebig oft ohne Veränderung umkristallisiert werden.

Mit alkoholischem Ammoniak übergossen geht sie schon in der Kälte innerhalb kurzer Zeit in das bekannte 2.3.4.6-Tetraphenylpyridin über, wodurch ihre Konstitution, wenigstens was die Reihenfolge der Phenylreste betrifft, eindeutig gestützt wird.

In wäßrigen Alkalien löst sie sich nicht, wohl aber in alkoholischen, und zwar mit tief violetter an Permanganat erinnernder Farbe, was gegenüber der gelbroten Lösung der Triphenylpyrylium-Pseudobase in alkoholischem Alkali eine Farbvertiefung bedeutet.

Löst man nun diese Pseudobase in wenig Methyl- oder Äthylalkohol, gibt die auf ein Mol. berechnete Menge Natriumalkoholat hinzu und erwärmt gelinde, so scheidet sich alsbald eine farblose Substanz ab, während sich die anfangs tief violette Flüssigkeit fast ganz entfärbt.

Diese aus Alkohol in prächtigen glänzenden Nadeln vom Schmp. 142—143° erhaltliche Substanz¹⁾ erweist sich nun nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als isomer mit der Pseudobase Schmp. 112°. Der zunächst in die Augen fallende Unterschied von dieser zeigt sich in ihrem Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure, welche zu

¹⁾ Sie wird der Kürze halber mit »Schmp. 142°« bezeichnet.

einer dichroitischen Lösung führt, die in durchfallendem Licht dunkelrot, in auffallendem dunkelgrün, nach einiger Zeit blaugrün erscheint, jedoch ohne jede Fluorescenz, die auch nach wochenlangem Stehen nicht auftritt. Erst nach etwa einem halben Jahre war die Flüssigkeit gelb geworden und zeigte grüngelbe Fluorescenz. Die primär erzeugte Farbe verschwindet sofort beim Verdünnen mit Wasser, ein Zeichen, daß eine Halochromie-Erscheinung wie bei ungesättigten aromatischen Ketonen vorliegt und kein Pyryliumsalz entstanden ist.

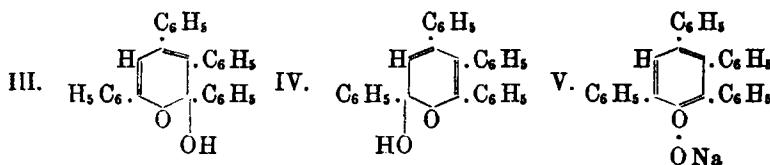
Mit ihrem Isomeren teilt sie die Unlöslichkeit in Wasser. In sämtlichen organischen Lösungsmitteln ist sie jedoch bedeutend schwerer löslich als jenes. Mit alkoholischem Ammoniak liefert sie zwar daselbe Tetraphenyl-pyridin, braucht hierzu jedoch erheblich längere Zeit. Während z. B. Schmp. 112° beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte nach zwei Tagen quantitativ in Tetraphenyl-pyridin verwandelt ist, sind nach derselben Zeit unter denselben Bedingungen noch 75% von Schmp. 142° unverändert. Erst nach Wochen ist in diesem Falle die Umwandlung vollständig.

Die größere Beständigkeit von Schmp. 142° zeigt sich auffällig 1. gegenüber Permanganat. Während Schmp. 112° dieses fast momentan eutfärbt, bemerkt man mit Schmp. 142° erst nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde den Beginn der Abscheidung von Braunstein; und 2. gegenüber Brom in alkoholischer Lösung, welches zwar mit beiden Isomeren zu demselben Körper führt, jedoch ebenfalls mit Schmp. 142° erheblich langsamer als mit Schmp. 112°.

Bei dem Versuch, aus Schmp. 142° die Pyryliumsalze zurückzuhalten, macht man die Beobachtung, daß dies zwar geht, jedoch mit bedeutendem Zeitaufwand. Während Schmp. 112° in Eisessiglösung mit Eisenchlorid in der Kälte sofort das Eisensalz fallen läßt, bleibt die Lösung von Schmp. 142° unter den gleichen Umständen mit Eisenchlorid vollständig klar; erst nach zwei Tagen beobachtet man die Abscheidung des Eisensalzes, aus welchem nun wieder Schmp. 112° zurückgewonnen werden kann.

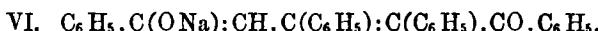
Diese Umwandlung wird auch durch viel alkoholisches Kali bewirkt. Während nämlich, wie oben gezeigt, alkoholisches Alkali in nicht zu großer Konzentration Schmp. 112° in Schmp. 142° verwandelt unter Entfärbung, löst viel alkoholisches Alkali Schmp. 142° wieder mit derselben violetten Farbe auf, die auch Schmp. 112° mit diesem Reagens ergibt, so daß kein Zweifel darüber ist, daß beide Isomeren mit Alkali dieselbe Verbindung liefern.

Zur Erklärung dieser beiden Isomeren mußte zunächst die Pyranol-Formel herangezogen werden, denn, da das Molekül unsymmetrisch aufgebaut ist, war eine Isomerie im Sinne der Formeln III und IV immerhin denkbar.

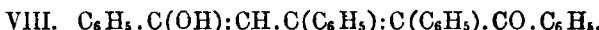


Folgende Gründe machen diese Formulierung sehr unwahrscheinlich: 1. müßte konz. Schwefelsäure in beiden Fällen die für Pyryliumsalze charakteristische Lösung mit Fluorescenz liefern, was nicht der Fall ist. 2. müßte die Acetylierung zu verschiedenen Acetylervaten führen, was nicht der Fall ist. 3. müßte nach obigen Formeln dem violetten Alkalosalz eine Ringformel zugeschrieben werden, welche, da dasselbe aus beiden Verbindungen erhalten wird, nur nach Formel V möglich wäre. Gegen eine solche Formel sprechen aber doch wohl alle Erfahrungen. Auch müßte ein solches Salz, da es ja noch den Pyrylring enthält, Fluorescenz zeigen.

Vielmehr kommt für das Alkalosalz wohl kaum eine andere Formel als die offene VI in Betracht.



Hat nun Schmp. 112° als die Pseudobase die Pyranol-Formel, so würde also dem Isomeren die Formel eines ungesättigten Diketons VII bzw. seiner Enolform VIII verbleiben.



Steht aber einmal fest, daß für Schmp. 142° keine andere als die offene Formel übrig bleibt, dann kann Schmp. 112° keinen Ring mehr enthalten, da ja beide dasselbe Alkalosalz geben. Für die beiden Isomeren haben wir also die Wahl zwischen obigen beiden tautomeren Formeln VII und VIII, die nicht schwer fällt, da die beständiger, nur schwer Salze bildende, höher schmelzende Schmp. 142° jedenfalls die Keto-, die unbeständiger, leicht salzbildende, tiefer schmelzende Schmp. 112° die Enolform vorstellt.

Alle bisher bekannt gewordenen Eigenschaften der beiden Isomeren stimmen mit dieser Auffassung aufs beste überein.

Zur leichteren Orientierung seien dieselben neben einander aufgeführt:

Ketoform Schmp. 142°.

Schwer lös. in Methyl- oder Äthyl-alkohol.

Lös. in konz. Schwefelsäure durchfallend rot, auffallend grün ohne Fluorescenz.

Enolform Schmp. 112°.

Leicht lös. in Methyl- oder Äthyl-alkohol.

Lös. in konz. Schwefelsäure gelb mit gelbgrüner Fluorescenz.

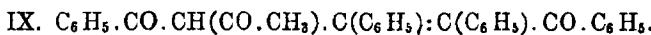
Ketoform Schmp. 142°.	Enolform Schmp. 112°.
Gibt mit negativen Resten erst nach langer Zeit oder beim Kochen ein Pyryliumsalz.	Gibt mit negativen Resten sofort ein Pyryliumsalz.
Gibt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte nach 2 Tagen 25% Tetraphenyl-pyridin.	Gibt mit alkoholischem Ammoniak in 2 Tagen 100% Tetraphenyl-pyridin.
Gibt mit Kaliumpermanganat erst nach ca. 1/4 Stunde Abscheidung von Braunstein.	Entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich.
Reagiert bei ca. 30° erst nach Tagen mit Brom in Alkohol.	Reagiert bei ca. 30° rasch und quantitativ mit Brom in Alkohol.

Die Voraussetzung der Keto-Enol-Desmotropie erscheint also erfüllt, und damit haben wir in den beiden Desmotropen Schmp. 112° und 142° die ersten Vertreter dieser interessanten Isomerie in der Klasse der bislang unbekannten, ungesättigten, aromatischen 1,5-Diketone vor uns.

Befremdend könnte es auf den ersten Blick erscheinen, daß aus der Enolform mit Alkali die Ketoform erhalten wird, während man im allgemeinen bei den bisher bekannten Tautomeren zur Darstellung der Enolform gerade umgekehrt die Ketoform mit Alkali behandelt und aus dem Alkalischalz die Enolform abzuscheiden sucht. Um dies zu verstehen, muß man sich einerseits die Massenwirkung des Alkali, andererseits die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Desmotropen vor Augen halten. Es ist für uns zweifellos, daß die sogar ohne Veränderung umkrystallisierbare Enolform ihre Beständigkeit der mangelhaften Beweglichkeit des Enol-Wasserstoffs verdankt. Dies ändert sich aber, wenn man Alkali hinzugibt, da dieses den Platz des Wasserstoffs einzunehmen bestrebt ist. Da nun das entstehende Alkalischalz gegenüber hydrolysierenden Agenzien sehr unbeständig ist, wird, auch wenn man die für ein Molekül berechnete Menge Alkali verwendet, in der Lösung ein Gleichgewicht erstrebt, bestehend aus Alkalienolat, Enolform und freiem Alkali. Ist letzteres nun in großem Überschuß vorhanden, so wird praktisch alles Enol in das Salz übergeführt, dessen Lösung alsdann, abgesehen von der Abspaltung von Benzoësäure, auch gegen Wärme ziemlich beständig ist. Ist aber nur eine geringe Menge Alkali zugegen, so wird der Prozeß der Hydrolyse bzw. Alkoholyse nicht unterdrückt, welcher in einer Rückwanderung des Wasserstoffs an den Sauerstoff bestehen würde, wenn nicht Kräfte vorhanden wären, die denselben an den Kohlenstoff verweisen. Die hierdurch entstehende Ketoform entzieht sich nun infolge ihrer Schwerlöslichkeit der Lösung, stört damit das

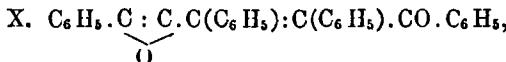
Gleichgewicht, und dieser Vorgang setzt sich fort, bis fast alles Enol in die Ketoform umgewandelt ist.

Ob der hauptsächlich an 1,3-Diketonen erprobte Erfahrungssatz¹⁾, daß die Enolform in allen Fällen reagiert, jedoch ein Derivat der Ketoform entsteht, für die neuen Desmotropen gültig ist, muß an reichhaltigerem experimentellen Material geprüft werden. Die Acetylierung verläuft ganz in diesem Sinne unter Bildung eines C-Acetyl-derivates (IX) in beständiger Ketoform, da es mit Eisenchlorid



weder ein Pyryliumsalz noch eine Färbung gibt und mit alkoholischem Alkali nicht zum Ausgangs-Enol verseift wird.

Gegenüber Brom in Alkohol ist das Enol in der Kälte ziemlich träge, bei etwa 30° tritt jedoch Entfärbung ein, ohne daß sich aber ein bromiertes Keton fassen läßt. Es bildet sich schließlich leicht und glatt eine Verbindung, für welche nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung folgende (vorläufige) Formel (X) bleibt:

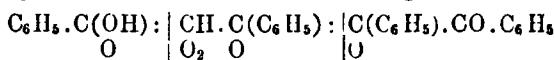


denn die Verbindung enthält nur zwei Wasserstoffe weniger als das Enol. Möglicherweise zerfällt das primär zu erwartende Brom-Additionsprodukt $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ nicht im Sinne von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}$.



sondern in $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CBr}_2$, welches alsdann unter Abgabe eines zweiten Moleküls HBr in die Oxidoverbindung (X) übergeht.

Im besten Einklang mit der offenen Formel steht die an dem Beispiel des Enols Schmp. 112° gelungene Spaltung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, welche im Sinne folgender Formel:



als Spaltstücke Benzoesäure, Benzoyl ameisensäure und Benzil erwarten ließ, die auch alle drei aufgefunden wurden.

Mit Semicarbazid führt Schmp 112° nicht, wie erwartet, zu einem Disemicarbazid, sondern auch bei langem Stehen nur zu einem Mono-semicarbazid, demselben, welches auch aus Schmp. 142° erhalten wird. Diese mangelhafte Reaktionsfähigkeit der einen Carbonylgruppe ist jedoch keine Eigentümlichkeit des ungesättigten Ketons, sondern findet sich schon bei dem zwei Wasserstoffe mehr enthaltenden gesättigten Pentandion, welches ebenfalls nur einen Semicarbazidrest aufnimmt. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß durch den vierten Phenylrest eine geringere Reaktionsfähigkeit der benachbarten

¹⁾ Siehe darüber K. H. Meyer, A. 380, 212.

Ketogruppe herbeigeführt wird und demgemäß der Semicarbazidrest, sowohl in dem gesättigten als auch in dem ungesättigten Monosemicarbazon das α -Sauerstoffatom ersetzt im Sinne von Formel XI.



Aus dem Enol haben wir nun eine Reihe prächtig krystallisierender Salze dargestellt, speziell zu dem Zweck, ihre Farbe kennen zu lernen und eventuell verschiedenfarbige Salzreihen zu fassen, ebenso wie es früher gelungen war, gelbe, saure und rote, neutrale Pikrate zu erhalten. Die Basizität des Komplexes erscheint jedoch durch den vierten Phenylrest insofern erheblich abgeschwächt, als Pikrate nicht mehr erhältlich sind. Dafür gelang es aus dem gelben, sauren Bromid-Hydrobromid ein rotes, neutrales Bromid darzustellen. Alle übrigen Salze, z. B. die Doppelsalze mit Zinkchlorid, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid, Eisen-, Gold-, Platinchlorid, welche sämtlich normal zusammengesetzt sind, gehören ebenso wie das Perbromid und Perchlorat zur hellfarbigen Salzreihe. Beim Perchlorat war dies auffällig, da es ein einfaches, normales, wasserfreies Salz ist und demgemäß rot hätte sein können. Die Tatsache, daß es in bezug auf seine Farbe zu den sauren Salzen gehört, ist nicht unwichtig, da bekanntlich seinerzeit die farbigen Triphenylmethylperchlorate, sowie die Xanthylumperchlorate als Beweise dafür betrachtet wurden, daß einfache, neutrale, wasserfreie Carboniumsalze in farbigem Zustande existenzfähig seien im Gegensatz zu den farblosen, einfachen Chloriden und den farbigen, sauren und Doppelsalzen¹⁾.

Versuche.

2.3.4.6-Tetraphenyl-pyryliumchlorid-Eisenchlorid-doppelsalz.

Zu einer noch heißen Lösung von 3 g $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α, ε -dioxo-pentan²⁾ in 10 ccm Eisessig und 15 ccm Acetanhydrid gibt man nach und nach etwa 6 g festes Eisenchlorid-Hydrat. Jeder Zusatz des Chlorids bewirkt eine heftige Reaktion, deren Hitze zur Oxydation und Enolisierung des Ketons nötig ist. Wenn alles Eisenchlorid eingetragen ist, kocht man noch ein- bis zweimal kurz auf und erhält beim Abkühlen das Eisensalz in prächtigen, braungelben Prismen. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch eine zweite Krystallisation. Sollte dieselbe noch unverändertes Keton enthalten, so muß das Kochen mit frischem Eisenchlorid wiederholt werden. An

¹⁾ Siehe hierzu Straus, A. 374, 56 [1910]; Kehrmann, B. 51, 470 [1918] u. a.

²⁾ Knoevenagel, A. 281, 49 [1894].

Stelle des Anhydrids kann auch Acetylchlorid verwendet werden. Ausbeute 3 g. Das Salz kann aus Eisessig, dem man etwas leichter lösendes Anhydrid sowie etwas Eisenchlorid zusetzt, umkristallisiert werden und gibt dann gelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 186° (unkorr.). Es ist schwer löslich in Wasser und zersetzt sich bald in demselben.

0.2234 g Sbst.: 15.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.2532 g Sbst.: 0.0354 g Fe₂O₃.
 $C_{29}H_{31}OCl_4Fe$. Ber. Cl 24.36, Fe 9.58.
 Gef. » 24.52, » 9.79.

$\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α -oxy- ε -oxo- α, γ -pentadien (VIII).

Obiges Eisensalz erwärmt man mit nicht zu wenig Wasser und reichlich Äther auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung, was längere Zeit in Anspruch nimmt. Die gelblich gefärbte ätherische Schicht hinterläßt nach Trocknen über Chlorcalcium in fast quantitativer Ausbeute büschelförmig vereinigte Nadeln, die nach mehrmaligem Umlösen aus Äther nur noch einen schwachen, gelblichen Stich aufweisen und bei 112—113° (unkorr.) schmelzen. Ziemlich löslich in Benzol, Aceton, Pyridin, schwerer in Äther, Gasolin. Methyl- und Äthylalkohol lösen fast farblos, Eisessig jedoch intensiv gelb.

0.1206 g Sbst.: 0.3813 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 5.954 mg Sbst.: 18.87 mg CO₂, 2.9 mg H₂O. — 0.4719 g Sbst. in 14.3 ccm CS₂: Depression 0.15°.
 $C_{29}H_{22}O_2$. Ber. C 86.56, H 5.47, M 402.
 Gef. » 86.25, 86.46, » 5.78, 5.45, » 395.

Von den Eigenschaften des Enols seien nur diejenigen angeführt, die nicht schon im theoretischen Teil erwähnt wurden. So muß z. B. die konz. Schwefelsäure, um die Fluorescenz erkennen zu lassen, mindestens 80—90 % H₂SO₄ enthalten.

Die tief blau-violette Farbe der Alkaliverbindung kann sehr schön erkannt werden, wenn man die Lösung des Enols in Benzol mit einem blanken Stückchen metallischen Natriums versetzt. Es findet hierbei zunächst nur eine oberflächliche Bläuerung des Metalls statt, und die Reaktion kommt der Unlöslichkeit des Salzes wegen nicht recht in Gang. Die geringste Menge Methyl- oder Äthylalkohol löst jedoch die Salzteilchen ab und verteilt sie als feine Suspension in der Flüssigkeit, dieser eine prächtig blaue Färbung gebend. Diese Reaktion eignet sich vielleicht zum Nachweis geringer Mengen Methyl- oder Äthylalkohol in geeigneten Lösungen.

Über die Umwandlung in die Ketoform siehe unten. Die Eisessiglösung des Enols läßt nach Zusatz von Eisenchlorid das Eisensalz vom Schmp. 186° fast unmittelbar ausfallen, die Fällung ist nach 10—15 Minuten fast quantitativ.

Über die Einwirkung von Brom siehe a. a. O. Brom in Eisessig führt, da sich Bromwasserstoff bildet, sehr bald zum Perbromid.

Pyridin- oder Acetonlösung des Enols entfärben Permanganat augenblicklich.

Mit Harnstoff in Eisessiglösung reagiert das Enol nicht. 10-proz. wäßrige Ammoniumcarbonat-Lösung lässt das Enol in der Kälte unverändert.

2.3.4.6-Tetraphenyl-pyridin.

1 g Enol Schmp. 112° wurde mit 25 ccm gesättigtem alkoholischem Ammoniak übergossen und bei 5—10° stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich aus noch unaufgeklärter Ursache vorübergehend schwach rosa, ließ aber die Substanz im wesentlichen ungelöst. Man konnte nun deutlich die Umwandlung an der Änderung der Krystallform erkennen. Nach 2 Tagen wurde abgesaugt und das Röhrprodukt, welches mit alkoholischem Kali keine Violettfärbung mehr gab, aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 189° erhalten. Ausbeute quantitativ.

0.1563 g Sbst.: 5.6 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{29}H_{21}N$. Ber. N 3.66. Gef. N 4.02.

Spaltung des $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α -oxy- ε -oxo- α, γ -pentadiens mit Kaliumpermanganat.

3.8 g Enol (Schmp. 112°) wurden in 30 ccm kaltem Pyridin gelöst und nach und nach unter Umschütteln mit 6 g = etwas mehr als der für 5 Atome Sauerstoff berechneten Menge feinst pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt. Die Oxydation setzt sehr rasch ein und die Masse gesteht alsbald zu einem Braunsteinbrei. Nun gibt man, um ungelöstes Permanganat aufzulösen und zur Wirkung zu bringen, nach und nach Wasser hinzu. Die nach etwa 5 Stunden auf 250 ccm angewachsene Mischung lässt man noch über Nacht stehen, worauf die Flüssigkeit farblos erscheint, und schüttelt sie dann mit viel warmem Äther viermal aus. Nach Trennen der beiden Schichten filtriert man vom Braunstein ab. kocht diesen gut mit Wasser aus und dampft die vereinigten Filtrate auf ca. 10 ccm ein, wobei mit Wasser auch Pyridin entfernt wird. Man säuert alsdann mit verd. Schwefelsäure, die heftige Kohlensäureentwicklung hervorruft, an, saugt die ausgeschiedene Krystallmasse ab, wäscht mit 2 ccm kaltem Wasser und krystallisiert aus heißem Wasser um. Farblose Blättchen, Schmp. 121—122°. Eine Mischprobe mit Benzoesäure ergab die Identität mit dieser. Ausbeute 1.6 g, ber. 1.3 g.

Aus der Mutterlauge wurde die Benzoyl-ameisensäure durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurer Phenylhydrazin als gelber Brei gefällt, welcher aus verdünntem Eisessig die bekannten

gelben Nadeln des Benzoyl-ameisensäure-Phenylhydrazons ergab. Schmp. 160–161° (Bad auf 140° vorgewärmt) unter Zersetzung. Ausbeute 0.3 g, die gegenüber der berechneten von 1.6 g ein erhebliches Defizit aufweist. Dieses erklärt sich jedoch einerseits durch die nachgewiesene erhebliche Kohlensäurebildung, anderseits durch die zu große Ausbeute an Benzoesäure, bis zu welchen Produkten die Benzoyl-ameisensäure weiter abgebaut wurde.

6.178 mg Sbst.: 0.635 ccm N (10°, 736 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.76.

Der gelb gefärbte ätherische Auszug wurde zunächst zur Entfernung des Pyridins mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen; alsdann hinterließ er ein gelbes, halberstarrendes Öl, welches mit konz. Schwefelsäure keine Pyryliumsalzbildung mehr anzeigte. Alkoholisches Kali gab erst beim Erwärmen violette Färbung.

Das gelbe Öl wurde nun mit warmem Methylalkohol aufgenommen, wobei geringe Mengen eines farblosen, bei 192–194° schmelzenden, nicht näher untersuchten Körpers zurückblieben; diese Lösung, auf ein kleines Volumen eingedampft, ergab dann nach dem Erkalten die langen, gelben, durchsichtigen Speere, die Benzil unter denselben Umständen bildet. Ausbeute 1.2 g. Schmp. 95°, ebenso derjenige der Mischprobe mit reinem Benzil.

Salze der Pseudobase.

Platinsalz. Aus Alkohol: Perlmuttglänzende, orange-gelbe Blättchen; Schmp. 229–230° (unkorr.) u. Z.

6.762 mg Sbst.: 1.112 mg Pt.

$C_{58}H_{42}O_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 16.57. Gef. Pt 16.45.

Zinkchloridsalz. Aus Eisessig: Citronengelbe Nadeln; Schmp. 295–296° (unkorr.).

0.1543 g Sbst.: 0.0221 g ZnO.

$C_{29}H_{21}OCl_2Zn$. Ber. Zn 11.74. Gef. Zn 11.51.

Zinntetrachloridsalz. Aus Eisessig: Gelbe Nadeln; Schmp. 134–135° (unkorr.).

0.1154 g Sbst.: 6.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$C_{58}H_{42}O_2Cl_6Sn$. Ber. Cl 19.3. Gef. Cl 19.2.

Perchlorat. Aus Eisessig und Acetanhydrid mit 70% Überchlorsäure: Kanariengelbe, glänzende Nadeln; Schmp. 261° (unkorr.).

0.1122 g Sbst.: 0.2968 g CO_2 , 0.0475 g H_2O . — 0.1539 g Sbst.: 0.0467 g $AgCl$ (Carius).

$C_{29}H_{21}O_5Cl$. Ber. C 71.83, H 4.33, Cl 7.32.

Gef. • 72.16, • 4.74, • 7.5.

Perjodid. Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Eisessiglösung des Enols, welche kein freies Jod zu enthalten braucht. Aus Eisessig oder Aceton + Gasolin: Kupferglänzende, braune Nadeln; Schmp. 218° (unkorr.).

0.1093 g Sbst.: 0.0997 g AgJ.

$C_{29}H_{21}OJ_3$. Ber. J 49.65. Gef. J 49.3.

Perbromid. Aus einer bromwasserstoff-haltigen Lösung des Enols in Eisessig mit Brom: Gelbe, kurze Nadeln, die einen Stich ins Orange besitzen; Schmp. 217°. Beim Kochen mit überschüssigem Brom in Eisessig werden sie nicht verändert. Dasselbe Perbromid wird auch aus der Ketoform (Schmp. 142°) erhalten, nur viel schwieriger, und man muß, um gute Ausbeute zu erzielen, wiederholt aufkochen. Mischprobe beider Perbromide schmolz bei 216–217°.

0.1010 g Sbst.: 0.0902 g AgBr.

$C_{29}H_{21}OBr_3$. Ber. Br 38.37. Gef. Br 38.0.

Saures Bromid. Beim Einleiten von bromfreiem Bromwasserstoff in eine Benzollösung des Enols bildet sich eine harzige, ölige Abscheidung, welche bald fest wird. Aus Aceton mit bromwasserstoff-haltigem Benzol: Durchsichtige, gelbe Prismen, welche, rasch erhitzt, bei ca. 150° unter Sintern Bromwasserstoff abgeben, jedoch erst bei 233–235°, dem Schmelzpunkt des neutralen Bromids, schmelzen. Erhitzt man langsam, so erfolgt die Bromwasserstoff-Abgabe unter Rotfärbung der Substanz fast unmerklich. Auch beim Umkristallisieren verliert das Salz Bromwasserstoff.

0.1306 g Sbst.: 4.8 ccm $1/10\text{-}n$. AgNO₃. — 0.1190 g Sbst.: 4.4 ccm $1/10\text{-}n$. AgNO₃.

$C_{29}H_{21}OBr_3$. Ber. Br 29.28. Gef. Br 29.37, 29.55.

Neutrales Bromid. Man löst vorher beschriebenes saures Bromid in wenig Aceton, gibt Gasolin bis zur Trübung und dann noch einige Tropfen Aceton zu, damit die Krystallisation langsam erfolgt. Orangerote, derbe Prismen: 237–238° (unkorr.). Sollten dieselben noch mit saurem Bromid verunreinigt sein, was man unter dem Mikroskop leicht erkennt, so wiederholt man die Krystallisation, wobei allerdings infolge Zersetzung Verluste unvermeidlich sind.

0.2516 g Sbst.: 5.5 ccm $1/10\text{-}n$. AgNO₃. — 0.1039 g Sbst.: 2.3 ccm $1/10\text{-}n$. AgNO₃.

$C_{29}H_{21}OBr$. Ber. Br 17.18. Gef. 17.47, 17.69.

Zersetzung des Perbromids.

Obiges Perbromid übergießt man mit wenig Alkohol und läßt bei ca. 30° stehen. Hierbei verschwindet das Salz langsam, während sich das Oxydationsprodukt abscheidet. Aus Alkohol: Schwach grün-gelblich gefärbte Prismen; Schmp. 166–167° (unkorr.). Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, etwas leichter in Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst sie mit goldgelber Farbe ohne Fluorescenz. Sie entfärben Brom nicht in der Kälte und sind gegen Permanganat ziemlich beständig. Mit Eisenchlorid in Eisessig gekocht, gehen sie in ein grünes Eisensalz über, welches aber kein Pyryliumsalz ist. Semicarbazid wirkt bei kurzem Stehen in Pyridolösung nicht auf die Substanz ein, ebenso wie alkoholisches Kali auch bei leichtem Erwärmen anscheinend ohne Einfluß ist. Bei der Reduktion mit Zink-

staub in Eisessig bilden sich noch nicht untersuchte Substanzen, unter denen sich jedoch weder das Enol noch seine Ketoform befindet.

0.1438 g Sbst.: 0.4572 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 0.4579 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.3332 g Sbst. in 17.84 g Benzol: Depression 0.25°. — 0.4699 g Sbst. in 17.84 g Benzol: Depression 0.33°.

C₂₉H₃₀O₃. Ber. C 86.98, H 5.00, M 400.
Gef. > 86.74, 86.85, > 5.01, 5.01, > 374, 399.

Die Zersetzung des Perbromids kann analog derjenigen des Eisensalzes auch durch Erwärmen mit Wasser und Äther vorgenommen werden. Sie führt alsdann ebenfalls nicht zum Enol zurück, sondern auch zu dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Oxydationsprodukt und zwar offenbar über einen bromhaltigen Zwischenkörper, welchen wir einmal als haarfeine, weiße nach Bromoform riechende Nadeln in Händen hatten. Es gelang uns nicht, rechtzeitig eine Brombestimmung vorzunehmen, da der Körper lebhaft Bromwasserstoff abgab und dabei in den bei 166° schmelzenden überging.

Da hiernach anzunehmen war, daß die Substanz auch mit Brom direkt aus dem Enol (Schmp. 112°) erhalten werden könnte, erwärmen wir letzteres mit Bromwasser und Äther, dem wir von Zeit zu Zeit frisches Brom zusetzten. Wir erhielten so nach 7 Tagen den gesuchten Körper, die Ausbeute war jedoch ganz gering.

Besseren Erfolg hatten wir bei Anwendung von Brom in alkoholischer Lösung. 1 g Enol wird mit 30 ccm Alkohol übergossen und Brom im Überschuß hinzugefügt. Nach zweitägigem Stehen bei ca. 30° hatte sich das Enol vollständig in den bei 166° schmelzenden Oxidokörper umgewandelt.

Acetylierung des Enols vom Schmp. 112°: $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α, ε -dioxo- β -acetyl- γ -penten (IX.).

1.5 g Enol werden mit 20 ccm Acetanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat 2 Std. gekocht. Nach Aufarbeitung und Umlösen aus Alkohol werden 0.8 g warzenförmig angeordnete Nadeln erhalten, die bei 172—173° schmelzen. In konz. Schwefelsäure sind dieselben schwer löslich und nehmen darin nach einiger Zeit eine rote Farbe an. Alkoholisches Kali gibt auch beim Erhitzen das Enol nicht zurück. Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor, die erst nach vorherigem kurzen Kochen mit alkoholischem Kali und Ansäuern auftritt. Der Mischprobe zufolge ist die Substanz identisch mit dem Acetylierungsprodukt der bei 142° schmelzenden Ketoform.

0.1371 g Sbst.: 0.423 g CO₂, 0.0656 g H₂O.
C₅₁H₄₄O₃. Ber. C 83.78, H 5.4.
Gef. > 84.17, > 5.36.

Benzoylierungsversuche in Benzol oder Pyridin verliefen negativ. Ebenso wenig konnten Alkylierungsprodukte erhalten werden bei Verwendung von Methyl- oder Äthyljodid in Gegenwart von Alkali. Im ersten Falle erfolgte glatte Umwandlung in die Ketoform, im letzteren trat nebenbei noch die Abspaltung von Benzoesäure ein.

α -Semicarbazone des $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α, ε -dioxy- γ -pentens (XI).

Aus Pyridinlösung von Schmp. 112° mit salzaurem Semicarbazid im Überschuß (mehr als zwei Moleküle) nach 9-tägigem Stehen. Äußerst schwer lösliche kurze, glänzende, farblose Prismen (aus Benzol), die bei 225—226° unter Gasentwicklung scharf schmelzen. Nach der Mischprobe sind sie identisch mit dem aus der Ketoform erhaltenen Monosemicarbazon.

5.294 mg Sbst.: 0.454 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{30}H_{25}O_2N_3$. Ber. N 9.16. Gef. N 9.41.

Umwandlung der Enolform in die Ketoform: $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α, ε -dioxy- γ -penten (VII).

Das Enol Schmp. 112° suspendiert man in wenig Methylalkohol und gibt eine Lösung von 1 Atom Natrium in wenig Methylalkohol hinzu, wobei die Substanz in permanganatfarbige Lösung geht. Erwärmst man nun diese Lösung gelinde, so entfärbt sie sich rasch, ohne jedoch ganz farblos zu werden, unter Ausscheidung farbloser Krysalle in quantitativer Ausbeute. Nach einmaligem Umlösen aus Alkohol erhält man farblose, glänzende Nadeln von Schmp. 142—143°, die in allen Lösungsmitteln erheblich schwerer löslich sind als das Enol.

0.1278 g Sbst.: 0.4046 g CO_2 , 0.067 g H_2O . — 0.1876 g Sbst.: 0.4354 g CO_2 , 0.0711 g H_2O . — 0.4855 g Sbst. in 14.7 ccm CS_2 : Depression 0.15°.

$C_{29}H_{22}O_2$. Ber. C 86.56, H 5.47, M 402.

Gef. » 86.32, 86.32, » 5.87, 5.78, » 400.

Was die Eigenschaften dieser Ketoform betrifft, so sei nur das angeführt, was nicht schon in der Einleitung hervorgehoben wurde. So ist z. B. Brom in der Kälte ganz ohne Einwirkung, die erst bei ca. 30° beginnt. Sie verläuft jedoch so langsam, daß nach 10 Tagen erst etwa 10 % des bei 166° schmelzenden Oxidokörpers gebildet waren.

Die Acetylierung, welche genau so ausgeführt wurde wie bei der Enolform, ergab aus 1 g 0.7—0.8 g Acetylderivat vom Schmp. 172—173° (unkorr.), welches durch Mischprobe mit dem (IX.) aus der Enolform identifiziert wurde.

Viel alkoholisches Kali löst, allerdings recht schwer, mit Permanganatfarbe. Gießt man diese Lösung in eisenchlorid-haltigen Eisessig, so fällt momentan das Eisensalz Schmp. 186° aus.

Versetzt man sie jedoch mit Wasser, so wandelt sich das Enol zum größten Teil wieder in die Ketoform um und es entstehen Gemische, deren Schmelzpunkte zwischen 112° und 142°, meistens bei 125—130°, liegen. Gießt man die alkoholisch-alkalische Lösung jedoch in 30 proz. Essigsäure, so fällt eine grüngelbliche, etwas harzige Masse aus, die hauptsächlich aus Enol besteht. Da derselben jedoch immer unveränderte Ketoform beigemengt ist — die alkoholische Lösung enthält immer etwas Schmp. 142° —, so tritt meist bald Ketosierung ein, daran kenntlich, daß die grün-gelbliche Färbung verschwindet und Umwandlung in farblose, nicht mehr harzige Flocken stattfindet. Es ist jedoch gelungen, aus diesen durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol das Enol Schmp. 112° rein herauszuarbeiten.

Da eine Umwandlung der Enolform in die Ketoform in ätherischer Lösung bisher nicht beobachtet wurde, läßt man die alkoholisch-alkalische Lösung der Ketoform am besten in mit Äther überschichtete 30-proz. Essigsäure eintropfen, wobei man durch Schütteln sorgt, daß der Niederschlag sogleich in den Äther geht. Die aus diesem gewonnenen Krystalle zeigten in einem Falle den Schmp. 110° und mit konz. Schwefelsäure nur noch Spuren der Ketoform an.

Was die Farbe der beiden Desmotropen betrifft, so erscheint jede für sich fast farblos; mit einander verglichen hat jedoch Schmp. 112° stets einen gelberen Ton als Schmp. 142°.

α-Semicarbazon des $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α, ε -dioxo-
 γ -pentens.

Die Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat auf die Ketoform Schmp. 142° wurde genau so vorgenommen wie bei der Enolform. Die klare Pyridinlösung blieb tagelang unverändert; erst nach mehreren Wochen bemerkten wir aus der bräunlichen Flüssigkeit geringe Krystallabscheidung. Durch tropfenweisen Zusatz von Wasser erhielten wir farblose, derbe Prismen und bräunliche Krystalle. Erstere lösen sich in viel kochendem Benzol, schmelzen bei 225—226° (unkorr.) und sind nach Mischprobe identisch mit dem Semicarbazon aus der Enolform (siehe oben). Die in Benzol unlöslichen, bräunlichen Krystalle konnten ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden, sie sind jedoch der Analyse nach kein Disemicarbazone.

0.1265 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0611 g H₂O.

C₂₀H₂₅O₂N₃. Ber. C 78.44, H 5.45.

Gef. • 78.65, • 5.4.

α -Semicarbazone des $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ -Tetraphenyl- α, ε -dioxo-pentans.

Die Einwirkung des Reagens auf das gesättigte 1,5-Diketon verlief ebenso träge wie bei dem vorstehenden Versuch. Aus 1 g der Knoevenagelschen Verbindung wurden nach Wochen 0.5—0.6 g Monosemicarbazone vom Schmp. 238—239° erhalten.

0.1007 g Subst.: 8.1 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{20}H_{27}O_2N_3$. Ber. N 9.12. Gef. N 9.32.

**229. H. Wichelhaus: Über die Bestandteile des Holzes,
welche Färbungen hervorrufen.**

[3. Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 11. Oktober 1919.)

Unter Mitwirkung von Dr. M. Lange wurden noch im Sinne der zweiten Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ Fällungen aus der Holzdestillation hergestellt und zwar mit Phloroglucin und Salzsäure. Der entstehende rote Niederschlag wird weder von Alkohol noch von Chloroform, Benzol, Essigäther, Aceton und Äther vollständig gelöst. Er geht aber allmählich in einen gelben Körper über, ganz entsprechend der Veränderung der Farbe, welche auf Holz und auf mit Holzschliff hergestelltem Papier zu beobachten ist. Diese Veränderung beruht nicht auf Einwirkung des Lichtes, sondern darauf, daß Salzsäure, die zunächst gebunden wird, allmählich wieder abgeht. Durch Waschen mit Wasser entfernt man sie bald. Da die zurückbleibende gelbe Verbindung zwar durch Salzsäure wieder rot wurde, aber nicht einheitlich erschien, wurde sie weiter mit Alkohol im Soxhlet-Apparat ausgekocht und mit Ameisensäure auf dem Wasserbade behandelt. So kam eine Trennung zustande, welche einen in heißem Wasser löslichen und einen unlöslichen Körper lieferte.

Die damit ausgeführten Analysen gaben aber keinen bestimmten Aufschluß. Zur Kenntnis dieses Niederschlags hat Karl G. Schwalbe inzwischen Folgendes bemerkt²⁾: »Erforderlich ist, um sich vor Täuschungen zu hüten, Verwendung von frisch bereiteten Lösungen. Man sollte deshalb nur das Phloroglucin in Alkohol gelöst für sich allein aufheben und erst kurz vor der Reaktion den Zusatz von starker Salzsäure machen. Eine Konzentration von 1 g Phloroglucin in 50 ccm Alkohol und Zusatz von 25 ccm konz. Salzsäure auf diese Menge hat sich als zweckmäßig erwiesen; die Färbungen erreichen nach etwa 1/4 Stunde ihre größte Tiefe.«

¹⁾ B 50, 1683 [1917].

²⁾ Z. Ang. 1918, 54.