

Es sind also auch aus eigentlichem Pepton unter dem Einflusse des Formaldehyds bei winterlicher Zimmertemperatur langsam Körper von den Eigenschaften der primären und secundären Albumosen, anscheinend auch in Spuren albuminartige Substanz, bei Sommertemperatur rascher jene und Substanzen von Albuminattypus entstanden.

Ein Einwand könnte gegen diesen Schluss erhoben werden, nämlich, dass es sich nur um lockere Anlagerungsproducte des Formaldehyds an Pepton handle. In diesem Falle sollte der Formaldehyd auch sehr leicht wieder abgespalten werden. Ich habe, um dies zu prüfen, die alkalische Lösung der bei dem letztbeschriebenen Versuche erhaltenen Ausscheidung der Destillation unterworfen. Das Destillat besass einen eigenthümlichen, entfernt an Formaldehyd erinnernden Geruch und erzeugte in ammoniakalischer Silberlösung nach Erwärmen einen schwarzen, pulvrigen Niederschlag. Die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit gab mit Säuren keine Fällung mehr. Indessen liess sich mittels alkalischer Resorcinlösung (nach Lebbin)¹⁾ im Destillat keine Spur Formaldehyd nachweisen, und die beobachteten Erscheinungen entsprechen durchaus nur denen, die man auch z. B. bei der Destillation einer alkalischen Lösung von Hühnereiweiss beobachten kann. Auch Erhitzen mit Säuren führte nicht zur Abspaltung von Formaldehyd aus dem ausgeschiedenen Condensationsproducte des Peptons.

Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

471. Hugo Kauffmann und Ad. Grombach: Zur Kenntniss der Triphenylcarbinole.

(Eingegangen am 20. Juli 1905.)

Die Ueberführung des Triphenylcarbinols und seiner Derivate in die entsprechenden Methanverbindungen geschieht gewöhnlich mit Hülfe von Reductionsmitteln.

Wie wir gefunden haben, ist die Anwendung von Reductionsmitteln nicht immer unbedingt erforderlich. Das kürzlich von uns beschriebene 2.5-Dimethoxytriphenylcarbinol²⁾ geht schon durch blosses Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure äusserst leicht in das 2.5-Dimethoxytriphenylmethan über. Ein analoges Verhalten ist bis jetzt nur beim Jodwasserstoff beobachtet worden und zwar von Gomberg³⁾, der angiebt, dass bei der Umsetzung des Triphenylmethyljodids mit

¹⁾ Lebbin, Pharm. Ztg. 42, 18 [1897].

²⁾ Diese Berichte 38, 800 [1905]. ³⁾ Diese Berichte 35, 1836 [1902].

Alkohol Triphenylmethan entsteht. Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure ist in Anbetracht ihrer stark reducirenden Eigenschaften weiter nicht überraschend. Bei unseren Versuchen dagegen wirkt der Halogenwasserstoff gewissermaassen nur als Katalysator, in dessen Gegenwart das Carbinol den Alkohol zu Acetaldehyd oxydirt.

Den Ausgangspunkt zu diesen Untersuchungen bildete unser vergebliches Bemühen, das 2.5-Dimethoxytriphenylcarbinol in ein Fluorenderivat zu verwandeln. Das von Ullmann¹⁾ beschriebene Verfahren — Erhitzen des Carbinols mit Alkohol und Chlorzink — lieferte uns wider Erwarten die Methanverbindung, sodass sich uns die Vermuthung aufdrängte, dass das intermediär entstehende Chlorid den Alkohol zu oxydiren vermögen. Versuche mit fertigem Chlorid bestätigten diese Ueberlegung, und erst nachträglich stellte sich heraus, dass schon alkoholische Salzsäure die Umwandlung bewirken kann.

1. Versuche mit Chlorzink.

5 g Carbinol, 60 g Chlorzink und 30 g Alkohol wurden zusammen zum Sieden erhitzt. Unter intensiver Grünfärbung tritt nach kurzer Zeit Lösung ein. Schon nach wenigen Minuten verschwindet die Farbe wieder. Der Versuch muss nun rasch unterbrochen werden, da anderenfalls schwer zu entfernende Producte entstehen. Man giesst die Schmelze in schwach angesäuertes Wasser und krystallisirt die sich ausscheidende, feste Masse aus Alkohol um. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren ist das so entstandene 2.5-Dimethoxytriphenylmethan, das in nahezu quantitativer Ausbeute sich bildet, völlig analysenrein. Es krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 104° schmelzen.

0.1917 g Subst.: 0.5833 g CO₂, 0.1158 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₂. Ber. C 82.89, H 6.58%.

Gef. » 82.98, » 6.77.

Zu rascher Unterscheidung von Carbinol und »Methan« haben wir ausser dem Schmelzpunkt stets das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zu Rathe gezogen. Während das Carbinol sich mit dieser Säure tief smaragdgrün färbt, giebt das Methan nur eine gelbe Färbung³⁾. Schon die allergeringsten Spuren von Carbinol können auf diese Art in den Reactionsproducten mit grosser Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Es ist rathsam, beim Verschmelzen des Carbinols mit Chlorzink die Menge des Alkohols nicht höher als oben angegeben zu bemessen, da sonst die Reaction garnicht oder nur langsam sich vollzieht. Er-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2213 [1905].

²⁾ Das Fluorenderivat erfordert: C 83.44, H 5.96.

³⁾ Aehnlich wie Hydrochinondimethyläther, nur kräftiger.

hitzt man beim Schmelzen zu lange, so entstehen zwei neue Verbindungen. Die Eine davon hat einen charakteristischen, an Safrol erinnernden Geruch, ist flüssig und mit Wasserdampf leicht flüchtig; die Andere ist ein in Alkohol sehr schwer löslicher Körper, der bei 192° schmilzt. Beide Verbindungen entstehen wahrscheinlich durch Zersetzung des in der Schmelze sich bildenden 2.5-Dimethoxytriphenylmethans. Nähere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

2. Versuche mit dem Chlorid.

In eine Lösung von 10 g Carbinol in 100 ccm getrocknetem Benzol, die mit entwässertem Glaubersalz versetzt ist, wird mehrere Stunden lang ein Strom trocknen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Die Lösung, die sich nach einiger Zeit grün färbt, wird alsdann durch Destillation zunächst unter Luftdruck und später im Vacuum von Benzol befreit. Der Rückstand erstarrt in kurzer Zeit und liefert nach dem Umkrystallisiren aus getrocknetem Ligroin weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 98°, die das gesuchte 2.5-Dimethoxytriphenylchloromethan darstellen.

0.2313 g Sbst.: 0.0964 g AgCl.

$C_{21}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 10.48. Gef. Cl 10.31.

Das Umkrystallisiren aus Ligroin ist, da der Körper in diesem Lösungsmittel nur schwer löslich ist und überdies sich ausserordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit erweist, sehr beschwerlich. Wir haben deshalb zur Umsetzung mit Alkohol nur das rohe, von Benzol befreite Chlorid benützt. Trägt man dieses in absoluten Alkohol ein, kocht einige Zeit auf und lässt wieder erkalten, so krystallisiren weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 104° aus, die aus 2.5-Dimethoxytriphenylmethan bestehen.

0.1999 g Sbst.: 0.6064 g CO_2 , 0.1181 g H_2O .

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.89, H 6.58.

Gef. » 82.73, » 6.62.

Der Versuch zeigt augenscheinlich, dass das Chlorid durch Kochen mit Alkohol in das Methan übergeführt wird. Der erzeugte Acetaldehyd lässt sich leicht nachweisen. Destillirt man die alkoholische Lösung ab, so geht mit den ersten Antheilen die Hauptmenge des Aldehyds über, der ohne weiteres durch seinen Geruch und durch sein Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure leicht erkannt wird.

3. Versuche mit alkoholischer Salzsäure.

Man überschichtet 5 g Carbinol mit 30 ccm Alkohol und leitet unter Erwärmen trocknen Chlorwasserstoff ein. Die Substanz löst sich allmählich unter schwacher Grünfärbung des Alkohols. Schon

nach kurzer Zeit verschwindet diese Färbung wieder, und die Reaction ist beendet. Destillirt man einen Theil des Alkohols behufs Entfernung der Hauptmenge der Salzsäure ab, so krystallisirt schon während des Erkaltes das 2.5-Dimethoxytriphenylmethan in schönen, weissen Nadeln in sehr guter Ausbeute aus. Schmp. 104°.

0.2591 g Sbst.: 0.7855 g CO₂, 0.1568 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₂. Ber. C 82.89, H 6.58.

Gef. » 82.68, » 6.78.

In dem Destillat lässt sich nach dem Abstumpfen des grössten Theils der Salzsäure der Aldehyd durch fuchsinschweflige Säure leicht nachweisen.

Die Menge des abzudestillirenden Alkohols ist nicht ohne Einfluss auf das Methan. Treibt man die Einengung zu weit, so zeigt die Lösung keine Tendenz, Krystalle auszuscheiden. Am Boden des Gefässes setzt sich ein Oel ab und erst dann, wenn die Flüssigkeit ganz erkaltet ist, tritt die Bildung von Krystallen ein, die aber ein anderes Aussehen und anderen Schmelzpunkt als das oben beschriebene Methan besitzen. Dieser neue Körper schmilzt bei 84° und krystallisirt in weissen Blättchen.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigt dieser Körper die auffallende Erscheinung, dass er zunächst schmilzt (bei 84°), dann wieder erstarrt und nun zum zweiten Mal bei 104° schmilzt. Auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol tritt dieselbe Umwandlung ein. Das Umwandelungsproduct ist reines Methan, wie die Analyse beweist.

Da der bei 84° schmelzende Körper so leicht in das Methan übergeht, so lag der Gedanke nahe, dass er ein bei der Reaction entstehendes Zwischenproduct sei und geeignet sein könnte, den Verlauf der so merkwürdigen Reaction zu erklären. Diese Vermutung hat sich aber nicht bestätigt, der Körper stellt vielmehr eine zweite Modification des 2.5 Dimethoxytriphenylmethans dar. Man kann ihn aus reinem Methan (Schmp. 104') gewinnen, wenn man dieses aus sehr concentrirter, überkalteter, alkoholischer Lösung auskrystallisiren lässt. Das Auftreten von zwei Modificationen beim 2.5 Dimethoxytriphenylmethan ist nicht überraschend. Für das Leukomalachitgrün zum Beispiel haben schon E. und O. Fischer¹⁾ mehrere Modificationen nachgewiesen.

4. Reduction durch Zinkstaub und Eisessig.

Zum Vergleiche stellten wir das Methan auch nach einer der sonst üblichen Methoden her. — Man kocht 10 g Carbinol mit 40 g

¹⁾ Diese Berichte 12, 798 [1879].

Eisessig unter allmählicher Zugabe von 25 g Zinkstaub, etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler, giesst die Masse in Wasser und krystallisirt das Ausgeschiedene mehrmals aus Alkohol um. Das Reductionsproduct schmilzt bei 104° und zeigt dieselben Eigenschaften wie das auf anderem Wege erhaltene Methan.

0.2166 g Sbst.: 0.6570 g CO_2 , 0.1276 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 82.89, H 6.58.

Gef. » 82.73, » 6.60.

Dieses Verfahren arbeitet lange nicht so angenehm wie die oben beschriebenen. Abgesehen davon, dass das Verfahren mehr Zeit erfordert, wird es besonders dadurch mühselig, dass man zur Erzielung einer guten Ausbeute den stets sich zusammenballenden Zinkstaub wiederholt extrahiren muss. Am empfehlenswerthesten ist zur Gewinnung des Methans die dritte Methode, bei welcher das Carbinol nur wenige Minuten mit Alkohol und Salzsäuregas behandelt und gleich ein reines Material erhalten wird.

Eine vollständige Aufklärung der Mitwirkung der Salzsäure bei der Umwandlung des Carbinols in das Methan ist bis jetzt noch nicht gelungen. Aus den Versuchen dürfte zwar mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit hervorgehen, dass das Carbinol intermediär in das Chlorid verwandelt wird. In welcher Weise aber das Chlorid sich mit dem Alkohol umsetzt, ist noch nicht ersichtlich. Die grösste Berechtigung hat die Annahme, dass das Chlorid sich wie ein Perchlorid verhält und oxydirend auf den Alkohol wirkt; möglich, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich, könnte allerdings auch sein, dass zunächst der Aether²⁾ entsteht, der unbeständig ist und Acetaldehyd abspaltet. Erst weitere Versuche werden die Beantwortung dieser Frage gestatten.

Um zu sehen, ob auch andere Carbinole sich ähnlich verhalten, haben wir das gewöhnliche Triphenylcarbinol mit Chlorzink und Alkohol in den oben angegebenen Verhältnissen erhitzt und in der That Triphenylmethan erhalten. Aus 3 g Carbinol wurden 2.5 g ein Malumkrystallisirtes Methan gewonnen.

Vielleicht tragen diese Versuche dazu bei, die von E. und O. Fischer²⁾ gefundene Thatsache zu deuten, dass bei der Destillation von Triphenylchlormethan sich stets grössere oder kleinere Mengen Triphenylmethan bilden.

Stuttgart, den 19. Juli 1905. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

¹⁾ Nachschrift während der Correctur: Wir haben den Aether inzwischen auf andere Weise gewonnen: er ist beständig, und damit fällt diese zweite Deutung.

²⁾ Ann. d. Chem. 194, 259 [1878].