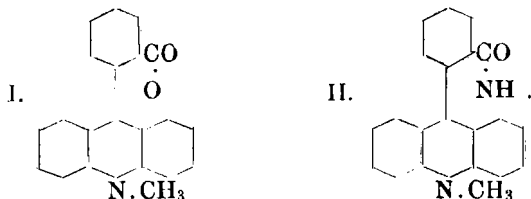


106. Herman Decker und Carl Schenk: Ueber die Einwirkung von Aminen auf quartäre Salze der Phenylacridin-carbonsäure.

[21. Mittheilung: Ueber Ammoniumverbindungen.]

(Eingeg. am 5. Febr. 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Th. Hock¹⁾ und der Eine von uns haben gezeigt, dass bei Einwirkung von Alkalien auf die quartären Salze der Phenylacridin-carbonsäure²⁾ und ihre Ester, oder das entsprechende Betaïn, ein von der Carbinolbase sich ableitendes Lacton (I) entsteht, das durch Säuren leicht wieder in die quartären Salze der Carbonsäure verwandelt wird.



Gleichzeitig bemerkten wir, dass bei Verwendung von Ammoniak, an Stelle von fixen Alkalien, neben dem Lacton ein anderer, in verdünnten Säuren nicht löslicher Körper, der die doppelte Menge Stickstoff enthält, entsteht. Es ist für denselben — auch seinen Eigenschaften nach — kaum eine andere Formel anzunehmen, als die eines Lactams (II). Methyl- und Aethyl-Amin geben homologe Verbindungen vom gleichen Charakter.

Ueberraschend war die grosse Leichtigkeit, mit der die neue Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Wir überzeugten uns, dass das Lacton unter den Versuchsbedingungen mittels Ammoniak nicht in Lactam übergeführt werden kann. Weiter constatirten wir, dass die dem Lacton zu Grunde liegende Carbinolbase, das *N*-Methylphenylacridanol³⁾, unter denselben Bedingungen keine Veränderung erleidet. Es scheint also ausgeschlossen zu sein, dass das Lactam seine Bildung secundär aus dem zuerst entstehenden Lacton oder aus der ihm entsprechenden, möglicherweise vorübergehend auftretenden Oxy-carbonsäure (*N*-Methyl-phenylacridanol-carbonsäure) bildet.

In einfacher Weise lässt sich der Mechanismus der Reaction erklären, wenn man die Existenz einer neuen Klasse von Ammoniumbasen, der

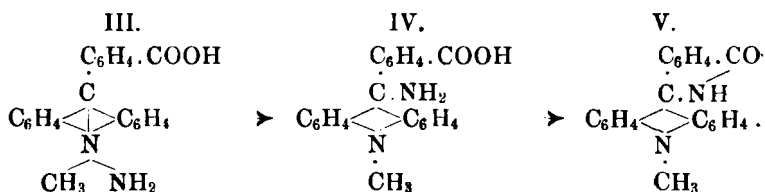
¹⁾ Diese Berichte 37, 1002 [1904].

²⁾ Phenylacridin-carbonsäure = Acridylbenzoesäure.

³⁾ Acridanol = Oxydihydroacridin, siehe diese Berichte 35, 1069 [1902].

Ammoniumamide, $R_4\overset{v}{N}.NH_2$,

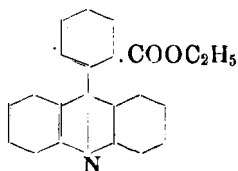
annimmt, die sich vom Ammonium wie Natriumamid vom Natrium ableiten. Derartige Ammoniumamide (z. B. Formel III) würden, falls sie sich von Cyclaminen ableiten, die gleiche molekulare Umlagerung erleiden, wie ich sie für die Cyclammoniumhydroxyde in Cyclaminanole nachgewiesen habe, und zu Aminen führen, die an Stelle der Oxygruppe der Carbinole die Aminogruppe (oder Methyl- u. s. w.-Amino) enthalten würden, also zu so zu nennenden Cyclaminan-aminen, z. B. Formel IV. Bei den Derivaten der untersuchten Acridylbenzoesäure würden wir es mit dem besonders günstigen Falle zu thun haben, wo das wahrscheinlich schwer zu isolierende oder unbeständige Cyclaminanamin, Formel IV, im Momente der Bildung, durch Ringschluss mit der Carboxylgruppe in einen sehr beständigen Körper, das Lactam der Formel V, übergeführt werden würde.



Es ist aber auch möglich, dass das Lactam der intermediären Bildung eines Säureamids, das sofort unter Wasserabspaltung mit der Carbinolgruppe sich zum Ringe schliesst, seine Entstehung verdankt. Diese Erklärung würde, soweit es um die Lactam-Entstehung aus den Jodmethylaten der freien Säure handelt, nicht ohne weiteres plausibel sein, denn Säureamide bilden sich, soweit bekannt ist, nicht unter den Bedingungen des Versuches, d. h. aus Säure und Ammoniak in der Kälte. Es sind Versuche im Gange, die zwischen den beiden Hypothesen entscheiden werden.

Experimentelles.

Aethylester der Acridyl-benzoesäure,



10 g Acridylbenzoesäure wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, und eine Stunde lang bei 60–70° Salzsäuregas eingeleitet; sodann wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt, bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, von den ausfallenden Verunreinigungen abfiltrirt, und der

Ester durch Alkali als weisse Flocken gefällt. Aus den organischen Lösungsmitteln lässt er sich leicht umkrystallisiren und schmilzt bei 161°. In verdünnten Säuren löst er sich mit der den Acridinderivaten eigenthümlichen Fluorescenz. Durch Alkalien wird er beim Kochen rasch verseift. Der Ester sublimirt sehr leicht in hellgelben Nadelchen.

0.1814 g Sbst.: 0.5342 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

C₂₂H₁₇NO₂. Ber. C 80.69, H 5.24.

Gef. » 80.31, » 5.42.

Jodid des Esters. Die heisse, essigsäure Lösung des Esters wird mit Jodkalium versetzt; beim Erkalten setzen sich orangefarbene Nadeln vom Schmp. 216° unter Zersetzung ab. Beim Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol wird die Substanz theilweise zersetzt; es werden deshalb die erhaltenen, bei 105° getrockneten Krystalle direct analysirt.

0.1527 g Sbst.: 0.3253 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₂₂H₁₆NO₂J. Ber. C 58.02, H 3.98.

Gef. » 58.09, » 3.97.

Pikrat. In gleicher Weise wird die essigsäure Lösung des Aethers mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Pikrat kleine, gelbe Nadeln vom Schmp 244°. Es enthielt keine Krystallflüssigkeit und wurde bei 110° getrocknet.

0.1387 g Sbst.: 0.3076 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₂₈H₂₀O₉N₄. Ber. C 60.33, H 3.62.

Gef. » 60.48, » 3.47.

Chromat. Aus heisser, essigsaurer, mit Kaliumbichromat versetzter Lösung fällt dieses Salz beim Erkalten in Form von orangefarbenen Nadeln aus, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1611 g Sbst. verliert bei 110° 0.0032 g H₂O.

C₄₄H₃₈O₁₂N₂Cr₂. Ber. H₂O 2.02. Gef. H₂O 1.98.

Die getrocknete Substanz sieht stumpf und verwittert aus und schmilzt nun bei 141°.

0.1579 g Sbst.: 0.0270 g Cr₂O₃.

C₄₄H₃₆O₁₁N₂Cr₂. Ber. Cr₂O₃ 11.95. Gef. Cr₂O₃ 11.72.

Jodmethylat des Aethylesters der Acridyl-benzoësäure.

Der Ester wurde in benzolischer Lösung mit anderthalb Mol.-Gew. Dimethylulfat gemischt und nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels noch eine halbe Stunde auf 120° erwärmt. In die heisse, wässrige Lösung des gebildeten quartären Salzes bringt man eine Lösung von Jodkalium. Es krystallisiren granatrothe Nadeln des Jodmethylats aus. Sie zersetzen sich im Gegensatz zu dem oben

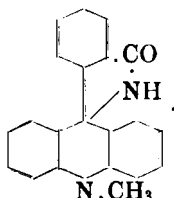
beschriebenen tertiären Jodid beim Umkrystallisiren nicht und schmelzen bei 220° unter Gasentwicklung.

0.1235 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.2653 g CO₂, 0.0485 g H₂O.

C₂₃H₂₀NO₂J. Ber. C 58.84, H 4.29.

Gef. » 58.59, » 4.40.

Lactam der *N*-Methyl-phenylacridanol-carbonsäure¹⁾,



Werden die quartären Salze der Phenylacridincarbonsäure oder ihrer Ester oder die betaïnhaltigen Lösungen statt mit freien Alkalien mit Ammoniak gefällt, so erhält man neben dem in verdünnten Säuren leicht löslichen, von Decker und Hock beschriebenen Lacton der Formel I ein unlösliches Lactam. Je concentrirter die Ammoniaklösung ist, um so höher steigt die Ausbeute. In Benzol ist das Lactam viel leichter löslich, als das Lacton und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln vom Schmp. 243°. Dieselben enthalten Krystallbenzol.

Die bei 120° von Benzol befreite Substanz wurde analysirt.

0.1292 g Subst.: 0.3886 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1989 g Subst.: 15 ccn N (17°, 738 mm).

C₂₁H₁₆N₂O. Ber. C 80.77, H 5.13, N 8.75.

Gef. » 81.03, » 5.25, » 8.97.

In verdünnten Säuren löst sich die Substanz ohne gelbe Acridin-fluorescenz, in concentrirten dagegen tritt letztere auf; es ist also anzunehmen, dass der gebildete Pyrrolring ähnlich, wenn auch nicht so leicht, wie der Lactonring, gespalten wird.

Methyl-Lactam der Methyl-phenylacridanol-carbonsäure.

Methylaminlösung von 30 pCt. Gehalt fällt aus den concentrirten Lösungen der quartären Salze des Esters oder der Säure in der Kälte reichliche Mengen eines dicken, gelben Niederschlages, dessen Menge noch zunimmt, wenn man einige Tage stehen lässt, und der aus beinahe reinem Methylactam besteht. Von beigemengtem Lacton kann man leicht durch Behandeln mit Salzsäure von 1—2 pCt. oder

¹⁾ Das Lactam hat eine ähnliche Atomgruppierung, wie das Phtalamidin von Graebe (diese Berichte 17, 2598 [1884]) und wie einige, seitdem in Patentschriften beschriebene, durch Condensation von Phtalimid mit Phenolen und Amidn hergestellte Farbstoffe.

durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol, in welchem das Lactam weniger löslich ist, trennen. Das Methyllactam bildet schöne, weisse, glänzende Nadeln vom Schmp. 238°. In Benzol ist es ziemlich leicht löslich, wie auch in Salzsäure von 15 pCt.

0.3372 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3372 g CO₂, 0.0591 g H₂O. —
0.2090 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 17 ccm N (21°, 736 mm).

C₂₂H₁₈N₂O. Ber. C 80.92, H 5.58, N 8.62.

Gef. » 80.81, » 5.80, » 8.96.

Aethyl-Lactam.

Eine Lösung von 30 pCt. Aethylamin in Wasser giebt auf dem soeben beschriebenen Wege das Aethylactam, das aus wasserhaltigem Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 203° krystallisirt und im übrigen vollkommen dem Methylhomologen gleicht.

0.1700 g Sbst.: 0.5049 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1858 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 718 mm).

C₂₃H₂₀N₂O. Ber. C 81.12, H 5.92, N 8.25.

Gef. » 81.00, » 5.82, » 8.00.

Genf, Universitätslaboratorium, Januar 1906.

107. Emil Fischer und Emil Abderhalden: Bildung eines Dipeptids bei der Hydrolyse des Seidenfibroïns.

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

(Eingegangen am 12. Februar 1906.)

Auf der Naturforscher-Versammlung zu Karlsbad im September 1902 hat der Eine von uns (Fischer) einen Vortrag über die Hydrolyse der Proteinstoffe gehalten, der nur im Auszug in der Chemiker-Zeitung vom 4. October 1902, Jhrgg. 26, No. 80, nach einem Autoreferat wiedergegeben ist. Er machte darin die Mittheilung, dass es ihm in Gemeinschaft mit Dr. Bergell gelungen sei, durch combinirte Hydrolyse des Seidenfibroïns mit starker kalter Salzsäure, Trypsin und warmem Barytwasser ein krystallinisches Product zu gewinnen, das zur völligen Reinigung in das β -Naphthalinsulfoderivat verwandelt wurde. Nach der Analyse und dem Resultat der totalen Hydrolyse glaubte er dieses Präparat als die Naphthalinsulfoverbindung eines Dipeptids, und zwar wahrscheinlich des Glycyl-alanins, betrachten zu dürfen. Ein späterer Versuch, denselben Körper durch Synthese zu gewinnen, schlug fehl, denn die beiden synthetischen β -Naphthalinsulfoderivate des Glycyl-*d*-alanins und des *d*-Alanyl-glycins zeigten zwar im allge-