

besteht. Vorschaltung von Glasplatten oder Linsen vernichtet die Erscheinung, weil, wie man leicht beweisen kann, die erregenden ultravioletten Strahlen wegabsorbiert werden. Daher kommt es, daß in Gefäßen aus dickem Glas die Fluorescenz nicht auftritt. Je nach dem Stand der Sonne genügt schon das Glas des geschlossenen Fensters, um die Fluorescenz zu unterdrücken.

Wenn ich schreibe, es sei »verständlich, daß Hantzsch und viele Unbeteiligte die Fluorescenz nicht bemerken konnten«, so soll das doch keineswegs ausdrücken, daß die Fluorescenz schwach sei. Ich sehe in einem gewöhnlichen Reagenrohr mit bloßem Auge selbst solche Fluorescenzen deutlich, die schwächer sind als die der sauren Lösung des hydrochinondisulfosauren Kaliums. Es hängt eben davon ab, an welcher Stelle der Röhre man die Fluorescenz sucht, und ob das Auge an solche Beobachtungen gewöhnt ist. Ich pflege in die Röhre nur wenig Lösung hineinzubringen, sie fast horizontal zu legen und dann gegen das zugeschmolzene Ende, die Sonne im Rücken, zu schauen.

Zum Schlusse möchte ich beifügen, daß der Verteilungssatz der Auxochrome einer eingehenden Prüfung unterzogen worden ist und noch wird. Er bestätigt sich in weitem Umfang. Ich habe, z. T. gemeinsam mit Hrn. Schweizer, Verbindungen hergestellt, bei welchen nicht nur die Stoffe mit zu einander paraständigen Auxochromen, sondern auch solche mit zu einander ortho- und metaständigen fluorescieren. Es ergab sich, daß die Fluorescenzfarbe des Paraderivates eine viel vertieftere ist als die der Isomeren.

690. Hugo Kauffmann und Immanuel Fritz: Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

Vor einigen Jahren haben Kauffmann und Grombach die merkwürdige Tatsache beobachtet, daß einige Triphenylcarbinole sehr leicht reduzierbar sind¹⁾. Das 2.5-Dimethoxy-triphenylcarbinol wird schon durch bloßes Aufkochen mit alkoholischer Salzsäure in das entsprechende Methan verwandelt. Ausgehend von der Ansicht, daß diese auffallend leichte Reduzierbarkeit zusammenhänge mit den sonstigen Eigentümlichkeiten der Triphenylcarbinole, wollten wir zunächst Material über diese Frage sammeln.

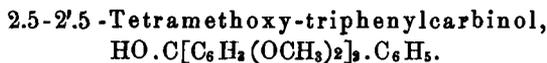
¹⁾ Diese Berichte **38**, 2702 [1905].

Bis jetzt ist festgestellt, daß die Gegenwart von Methoxyl die Reduzierbarkeit erhöht. Wir haben in den zweiten und auch in den dritten Benzolring des 2.5-Dimethoxy-triphenylcarbinols noch weitere Methoxyle eingeführt und überall mit der gleichen Leichtigkeit die Reduktion durchführen können. Die Methoxyle sitzen paarweise zu einander in Parastellung; dies ist aber keineswegs erforderlich, wie aus anderweitigen Versuchen hervorgeht.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der hier in Betracht kommenden Triphenylcarbinole dient der Jod-hydrochinon-dimethyläther, der sich zu Grignard'schen Synthesen als sehr brauchbar erwiesen hat. Mit Hilfe seiner Magnesiumverbindung erhält man aus 2.5-Dimethoxybenzophenon das 2.5-2'.5'-Tetramethoxytriphenylcarbinol, ferner aus 2.5-2'.5'-Tetramethoxybenzophenon das 2.5-2'.5'-2''-5''-Hexamethoxytriphenylcarbinol. Die Magnesiumverbindung reagiert auch leicht mit Kohlendioxyd und liefert so neben etwas Dimethylgentisinsäure in der Hauptsache 2.5-2'.5'-Tetramethoxybenzophenon.

Läßt man die Magnesiumverbindung auf Benzophenon einwirken, so wird 2.5-Dimethoxytriphenylcarbinol erzeugt, das sich, wie voraussehen, in allen Stücken identisch erwies mit derjenigen Substanz, welche Kauffmann und Grombach aus 2.5-Dimethoxybenzophenon mit Magnesiumbrombenzol erhalten hatten.

Versuche, aus Dijodhydrochinondimethyläther eine Magnesiumverbindung zu gewinnen, haben noch keinen Erfolg gezeitigt.



Eine Lösung von 5 g Jodhydrochinondimethyläther in 100 ccm reinem Äther wird mit 1 g aktivierten Magnesiumspänen versetzt. Nach wenigen Minuten beginnt die Flüssigkeit aufzukochen, und allmählich scheidet sich die gebildete Magnesiumverbindung als graues, schweres Öl unter dem Äther aus. Nach Beendigung dieser Reaktion läßt man eine Lösung von 5 g Dimethoxybenzophenon in 100 ccm Äther zutropfeln, wobei es zweckmäßig ist, die Reaktionsflüssigkeit gut durchzuschütteln oder umzurühren; anderenfalls setzt sich die Magnesiumverbindung nur unvollständig um. Die infolge Ausscheidung eines gelben, festen Körpers nahezu erstarrte Mischung wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Hierbei setzt sich ein weißer, in Äther schwer löslicher Körper ab, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiße Nadeln vom Schmp. 120° bildet und das gesuchte Carbinol darstellt.

Aus dem über der sauren Flüssigkeit stehenden Äther kann man noch weitere geringe Mengen des Carbinols gewinnen. Die Ausbeute

beträgt ohne Aufarbeitung der letzten Mutterlaugen 4.5 g oder 65 % der Theorie.

0.1964 g Sbst.: 0.5220 g CO₂, 0.1164 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₅. Ber. C 72.60, H 6.36.

Gef. » 72.48, » 6.58.

In Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das 2.5-2'.5'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol leicht löslich, schwerer dagegen in Alkohol, Eisessig, Äther und Ligroin.

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure sofort mit tiefgrüner Farbe. Sie färbt konzentrierte Salzsäure beim Schütteln damit, ohne sich in erheblichen Mengen darin zu lösen, in der Kälte schwach, in der Hitze stärker grün.

Die Reduktion dieses Carbinols haben wir wie Kauffmann und Grombach durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung durchgeführt.

Man löst 3 g Carbinol in 15 ccm Alkohol und leitet dann unter Erwärmen solange einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein, bis Salzsäuredämpfe entweichen. Die Lösung färbt sich zuerst grünlich, und nach einigen Minuten geht das Grün in Gelbbraun über. Die Flüssigkeit wird nun vollständig abgedampft, wobei sich ein starker Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar macht und der Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

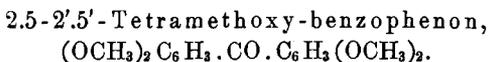
Man erhält auf diesem Wege rein weiße, blättrige Krystalle, die bei 74° schmelzen. Die Ausbeute an diesem 2.5-2'.5'-Tetramethoxy-triphenylmethan beträgt ohne Berücksichtigung der in den letzten Mutterlaugen verbleibenden Reste 2 g, also rund 70% der Theorie.

0.1911 g Sbst.: 0.5298 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₄. Ber. C 75.79, H 6.63.

Gef. » 75.61, » 6.47.

Konzentrierte Schwefelsäure färbte sich in Berührung mit den Krystallen rasch grün und dann blau, wirkt also anscheinend tiefer auf die Substanz ein. Mit konzentrierter Salzsäure tritt auch beim Erwärmen keine Färbung ein.



In die nach der beschriebenen Methode aus 10 g Jodhydrochinon-dimethyläther hergestellte Organomagnesiumverbindung leitet man unter gutem Umschütteln und öfterem Umrühren drei Stunden lang trocknes Kohlendioxyd ein. Die halbsteife, gelbe Masse wird mit Salzsäure zersetzt und der sich ausscheidende, weißgraue Niederschlag, der in Äther nur wenig löslich ist, aus Alkohol viermal umkrystalli-

siert. Man gewinnt so das Tetramethoxybenzophenon in Form gelbstichiger, bei 109° schmelzender Krystalle, welchen, wie auch dem von Kauffmann und Grombach auf anderem Wege hergestellten Präparate, eine schwache, gelbe Fluorescenz (hinter der Blauscheibe) zu eigen ist¹⁾.

Die bei der Zersetzung zugleich erhaltene wäßrige Flüssigkeit wird mit Äther extrahiert und der Ätherauszug mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, um die darin befindliche, als Nebenprodukt auftretende Dimethylgentisinsäure zu isolieren. Die Natronlauge wird eingeengt und liefert dann nach dem Ansäuern nadelförmige Krystalle, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 76° schmelzen und in jeglicher Hinsicht, auch bezüglich der Fluorescenz, identisch mit der schon bekannten Dimethylgentisinsäure sind.

Ausbeute an Keton: 3.4 g, also rund 58 % der Theorie.

» » Säure: 0.5 g.

2.5-2'.5'-2".5"-Hexamethoxy-triphenylcarbinol,



2 g Jodhydrochinondimethyläther werden mit 3 ccm Äther und 0.3 g aktivierten Magnesiumspänen in die metallorganische Verbindung verwandelt und dann mit einer ätherischen Lösung von 2 g Tetramethoxybenzophenon versetzt. Es bildet sich sofort ein goldgelber Körper, der stark gelborange fluoresciert. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wird er durch verdünnte Salzsäure zersetzt und die entstehende, fast weiße Substanz abfiltriert und aus Alkohol mit Hilfe von Tierkohle gereinigt. Nach 6-maligem Umkrystallisieren erhält man rein weiße Nadelchen, die bei 136° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 2.2 g oder rund 76 % der Theorie.

0.1674 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

C₂₅H₂₈O₇. Ber. C 68.15, H 6.41.

Gef. » 67.99, » 6.55.

Das so hergestellte Hexamethoxytriphenylcarbinol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver, indigoblaue Farbe. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht schon in der Kälte eine grüne Färbung, die sich beim Erhitzen vertieft.

Die Reduktion des Hexamethoxy-triphenylcarbinols mit alkoholischer Salzsäure gelingt leicht.

2 g Carbinol werden in 20 ccm Alkohol aufgelöst. Beim Durchleiten von Chlorwasserstoff durch die heiße Lösung stellt sich vorübergehend eine grünliche Färbung ein, die aber rasch einer braunen weicht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich beim Abkühlen der

¹⁾ Viele Organomagnesiumverbindungen fluorescieren. Verfolgt man die Erscheinungen näher, so treten merkwürdige Regelmäßigkeiten zutage.

Flüssigkeit aus und liefert nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol das 2.5-2'.5'-2".5"-Hexamethoxy-triphenylmethan in Form rein weißer Krystalle. Die Substanz ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 151°. Ausbeute 1.8 g oder 93 % der Theorie.

0.1994 g Sbst.: 0.5164 g CO₂, 0.1171 g H₂O.

C₂₅H₂₆O₆. Ber. C 70.72, H 6.65.

Gef. » 70.63, » 6.58.

Man gewinnt die Substanz mit genau den gleichen Eigenschaften, wenn man das Carbinol auch auf dem gewöhnlichen Wege reduziert. Man kocht 2 g Carbinol, gelöst in 10 ccm Eisessig, mit 3 g Zinkstaub, den man allmählich zugibt, drei Stunden lang, verdünnt dann mit der fünffachen Menge Wasser und krystallisiert das abgeschiedene Produkt aus Alkohol um.

0.2057 g Sbst.: 0.5334 g CO₂, 0.1215 g H₂O.

C₂₅H₂₆O₆. Ber. C 70.72, H 6.65.

Gef. » 70.72, » 6.62.

Es empfiehlt sich, zur Reduktion ein gut gereinigtes Carbinol zu verwenden; anderenfalls nimmt das Methan leicht eine rötliche Farbe an, die auch durch oftmaliges Umkrystallisieren nicht mehr zu beseitigen ist.

Das Hexamethoxy-triphenylmethan färbt Salzsäure weder in der Kälte noch in der Wärme. Konzentrierter Schwefelsäure erteilt es langsam eine indigoblaue Farbe, die in der Hitze nach braun umschlägt.

691. Ernst Koenigs und Bruno Mylo: Über einige Amide von Aminosäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. November 1908.)

Im Anschluß an die Untersuchungen über das Asparagin und das Asparaginsäurediamid, welches Emil Fischer und der eine von uns¹⁾ bereits vor einiger Zeit erhalten haben, haben wir die Amide einiger Amino-monocarbonsäuren dargestellt und zwar das des Glycins, des *d*-Alanins, der *dl*- α -Amino-buttersäure, des *dl*-Valins, des *dl*-Leucins, des *dl*-Phenyl-alanins und des *l*-Tyrosins. Von diesen Amidn waren schon einige bekannt, so haben die HHrn. Schiff und Speroni²⁾ eine ganze Anzahl derselben in Form ihrer

¹⁾ Emil Fischer und Ernst Koenigs, diese Berichte **37**, 4599 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. **319**, 302.