

Die Stickstoff-Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß zur Lösung unter Erwärmen im Wasserbad schwefelsaure Chromsäurelösung zugeotropft und der entwickelte Stickstoff aufgefangen wurde. Zur Kontrolle dieser Methode wurde (mit demselben Resultat) nach K. A. Hofmann und Küspert¹⁾ mit überschüssiger schwefelsaurer Vanadinsäurelösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war, und dann die Menge verbrauchter Vanadinsäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lösung bestimmt. Der Umstand, daß beide Methoden genau denselben Stickstoffgehalt ergeben, beweist, daß der Stickstoff ausschließlich in Form von Hydrazin vorlag.

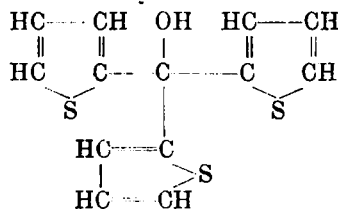
80. W. Schlenk und R. Ochs: Zur Theorie der »Chinocarbonium-Salze«. (Über Triarylmethyle. XIV.)

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

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Die Frage nach der Konstitution der gefärbten Triarylcarbinol-Salze, der sog. »Chinocarbonium-Salze«, hat trotz zahlreicher eingehender Bearbeitungen eine endgültige Beantwortung noch immer nicht gefunden. In einer unlängst erschienenen Abhandlung²⁾ des einen von uns (in Gemeinschaft mit E. Marcus) haben wir unsere Stellung zu dem Problem bereits kurz auseinandergesetzt. Inzwischen haben wir versucht, neues experimentelles Material für die Diskussion zu schaffen.

Es schien uns von besonderem Interesse, ein dreifach aromatisch substituiertes Carbinol darzustellen, dessen aromatische Gruppen eine Bildung chinoider Derivate überhaupt nicht zulassen. Als solche Verbindung kam das Tri- α -thienyl-carbinol:



¹⁾ B. 31, 64 [1898].

²⁾ B. 47, 1676 [1914]. Eine auf diese Abhandlung bezugnehmende Notiz von Kehrman und Wenzel, B. 47, 2274 [1914], läßt mich erkennen, daß meine Ausführungen so gedeutet werden können, als ob die chinoider Formulierung der gefärbten Triarylcarbinolsalze zuerst von Gomberg und nicht von den beiden Genannten aufgestellt worden sei. Ich bedauere das, da mir irgend welche Absicht, die Urheberschaft Kehrman und Wenzels zu verschleiern, vollkommen fernlag.

Schlenk.

in Frage. Von diesem Carbinol war zu erwarten, daß ihm die drei Thienylreste, analog wie die Phenylgruppen dem Triphenyl-carbinol, basische Eigenschaften verleihen, daß es also zur Bildung von Salzen befähigt ist.

Die Reindarstellung dieses Carbinols gelang uns nicht, da die Verbindung eine unbesiegbare Neigung zur Verharzung zeigte. In dessen konnten wir auf die Isolierung des Carbinols verzichten, weil wir fanden, daß es leicht gelingt, das uns besonders interessierende Perchlorat des Carbinols in reinem Zustand zu isolieren.

Der Vergleich der Eigenschaften des Trithienylmethyl-perchlorates mit denen des Triphenylmethyl-perchlorates, des am leichtesten zugänglichen Chinocarbonium-Salzes der Triphenylmethan-Reihe, zeigt, wie berechtigt unsere in der letzten Abhandlung geäußerten Zweifel bezüglich der chinoiden Formulierung der gefärbten Triarylcabinol-Salze sind. Die Analogie zwischen beiden Salzen ist nämlich in den wichtigsten Punkten geradezu vollkommen. Wie das Triphenylmethyl-perchlorat ist das Trithienylmethyl-perchlorat in festem Zustand als feines Krystallpulver gelbbraun; größere Krystalle der Verbindung besitzen intensiv blauen Oberflächenschimmer, wie er — allerdings in geringerem Maße — auch beim Triphenylmethyl-perchlorat¹⁾ zu beobachten ist. Die Lösung des Trithienylmethyl-perchlorats in Tetrachloräthan ist intensiv gelb, ganz ähnlich derjenigen von Triphenylmethyl-perchlorat²⁾ im gleichen Solvens. Wie die Lösungen aller Triarylmethyl-perchlorate, so zeigt auch die Lösung unserer Verbindung als charakteristisches Absorptionsspektrum ein breites Band. Schließlich konnten wir auch die von K. A. Hofmann³⁾ beobachtete elektrische Leitfähigkeit der Lösung von Triphenylmethyl-perchlorat in Tetrachloräthan bei der Lösung des Trithienylmethyl-perchlorates nachweisen.

Daß eine solch bedeutsame Ähnlichkeit der zwei verwandten Verbindungen in der Analogie der Konstitution begründet sein muß, steht außer Frage. Da nun, wie oben schon erwähnt, das Trithienyl-methyl-perchlorat natürlich nicht chinoid konstituiert sein kann, so ergibt sich aus unseren Beobachtungen, daß auch die sog. Chinocarbonium-Verbindungen nicht die ihnen vielfach zugeschriebene chinoide Konstitution besitzen, sondern einfache Carbonium-Verbindungen sind.

Ein Einwand, der gegen diese Folgerung vielleicht noch zu machen wäre, ist der, daß dem Trithienylmethyl-perchlorat zwar keine

¹⁾ K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, B. 42, 4861 [1909].

²⁾ K. A. Hofmann, Kirmreuther und Thal, B. 43, 186 [1910].

³⁾ Ibidem.

gegeben ist, schüttelt man noch mehrmals kräftig um, saugt vom Quecksilberjodid und vom überschüssigen Benzol ab und wäscht tüchtig mit Benzol nach. Darauf destilliert man das Benzol ab und fraktioniert den dunkelbraunen Rückstand unter vermindertem Druck. Das Jod-thiophen geht als hellgelbes Öl bei 78° unter 20 mm Druck über. Ausbeute 40–44 g.

Sollte beim Abdestillieren des Benzols das Destillat braun sein, so gießt man es zurück, kocht am Rückflußkühler noch einmal mit 20 g Quecksilberoxyd auf und verfährt wie oben beschrieben.

Es ist nicht zu empfehlen, eine größere Menge Thiophen als die angegebene in einer Portion zu verarbeiten, da sonst durch Bildung von viel Dijod-thiophen die Ausbeute verschlechtert wird.

Thiophen- α -carbonsäure.

Thiophen-carbonsäure läßt sich in folgender Weise leicht gewinnen:

Man führt 30 g frisch destilliertes Jod-thiophen in 120 ccm absolutem Äther durch Zusatz von 10 g Magnesiumspänen (Überschuß!) in der üblichen Weise in die Grignardsche Verbindung über. Dann läßt man erkalten, gießt die Flüssigkeit vom überschüssigen Magnesium ab und leitet reines und trocknes Kohlendioxydgas in ziemlich lebhaftem Strom ein. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde sind zwei Schichten entstanden, eine schwere dunklere, und eine hauptsächlich aus Äther bestehende. Man zersetzt nun mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, fügt noch Äther hinzu und schüttelt im Scheidetrichter durch. Dann hebt man den Äther ab, destilliert ihn weg und krystallisiert das hinterbleibende, graugrüne, feste Reaktionsprodukt aus heißem Wasser um. Man erhält so die Thiophen- α -carbonsäure in Form schöner, weißer Krystalle vom Schmp. 124°. Ausbeute 15–19 g.

Zur Darstellung des Äthylesters der Carbonsäure wird in eine Lösung von 16 g Thiophen-carbonsäure in 150 ccm Alkohol zwei Stunden lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wird der Alkohol aus einem Kochsalz-Wasserbad abdestilliert. Den braunen Rückstand unterwirft man der Dampfdestillation, wobei der Ester als gelbliches Öl übergeht. Man salzt aus, schüttelt mit Äther aus und destilliert nach dem Trocknen den Äther ab. Der hinterbleibende rohe Ester wird im Vakuum destilliert. Das reine Produkt geht bei 96° unter 18 mm Druck als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute 14 g.

Tri- α -thienyl-methyl-Perchlorat.

16 g Jod-thiophen werden in 100 ccm absolutem Äther mit 4 g Magnesiumspänen in die Grignardsche Verbindung übergeführt. Die entstandene Lösung wird vom überschüssigen Magnesium abgegossen, auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und lang-

sam aus einem Tropftrichter mit einer Lösung von 6 g Thiophen-carbonsäure-äthylester in 20 ccm absolutem Äther versetzt. Nach zweistündigem Sieden zersetzt man das allmählich rotbraun gewordene Reaktionsgemisch mit Eis, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Die so erhaltene dunkelrotbraune ätherische Lösung von Trithienyl-carbinol versetzt man sofort mit 6 ccm 70-prozentiger Perchlorsäure, worauf sich sehr bald prachtvoll blau schillernde Krystalle des gesuchten Trithienylmethyl-Perchlorates ausscheiden. Man saugt sie ab und trocknet sie auf Ton über Phosphorperoxyd im Vakuum.

Das sofortige Ausfällen des Perchlorats aus der ätherischen Carbinollösung ist deshalb nötig, weil sich diese Lösung durch Verharzung des Carbinols rasch verändert und dunkel färbt. Bei längerem Stehen, z. B. über Nacht, scheidet sich eine amorphe, blauschwarze Substanz aus, vermutlich ein Polymerisationsprodukt des Carbinols, wie eine ausgeführte Analyse gezeigt hat.

Trithienylmethyl-Perchlorat ist wenig löslich in Alkohol und Äther, besser in *sym.* Tetrachlor-äthan. Beim trocknen Erhitzen verpufft die Substanz lebhaft.

0.1508g Sbst.: 0.2390 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 0.0446 g AgCl.

C₁₂H₉O₄S₃Cl. Ber. C 43.27, H 2.49, Cl 9.72.

Gef. » 43.22, » 3.15, » 10.09.

81. Hans Pringsheim und Gerhard Ruschmann: Zur Darstellung der Glucosaminsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1915.)

Die Glucosaminsäure wurde zuerst von E. Fischer und F. Tiemann¹⁾ durch Oxydation des bromwasserstoffsäuren Glucosamins mit Brom erhalten. Für die Oxydation sind 2—3 Wochen erforderlich; dann muß man die Bromwasserstoffsäure mit Bleicarbonat und Silberoxyd entfernen, worauf noch die Filtration des feinverteilten Silbersulfids nach dem Ausfällen der Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff eine gewisse Schwierigkeit bereitet. Nach dem Eindampfen erhält man schließlich die rohe Glucosaminsäure in 20—40-prozentiger Ausbeute des angewandten Glucosamin-bromhydrats; aber erst nach mehr-

¹⁾ B. 27, 138 [1894].