

Ammoniak gesättigt. Man krystallisiert das ausgeschiedene Amid aus Benzol um und erhält glänzende Tafeln vom Schmp. 123.5—124°. E. Tschitschibabin gibt für den 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure-amid den Schmp. 124—125° an.

Die Eigenschaften der durch Oxydation des Pinakolins erhaltenen Säure und des zugehörigen Säure-amids lassen uns keinen Zweifel darüber, daß hier die 1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure vorliegt. Dadurch erklärt sich vollständig die Konstitution des Pinakolins, das durch Oxydation in die Säure übergeführt wurde.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die von uns untersuchte Dehydratation von 1.2-Dimethyl-cyclohexandiol-1.2 als eine Darstellungsmethode von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan empfohlen werden kann. Beim Vergleich des Verfahrens, das H. Meerwein zur Gewinnung dieser interessanten Verbindung benutzte, mit unserer Darstellungsweise ergibt sich letztere dank der guten Ausbeute aller Zwischenprodukte als die bei weitem bessere.

103. Burckhardt Helferich und Hans Koester: Äther des Triphenyl-carbinols mit Cellulose und Stärke.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie u. d. Chem. Institut
d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. Februar 1924.)

Für die Verwendung hochmolekularer Polysaccharide zu milden chemischen Reaktionen ist ein Hindernis ihre Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Von einigen Äthern oder Estern der Cellulose oder Stärke sind zwar Lösungen zu gewinnen, aber diese Derivate sind wenigstens zum Teil nur von mehr oder weniger abgebautem Ausgangsmaterial herstellbar, weiter ist eine Einheitlichkeit in chemischer Beziehung nur anzunehmen, wenn alle freien Hydroxyle besetzt sind, und außerdem bietet die Wiederabspaltung der Ester- oder Äthergruppen große Schwierigkeiten oder ist ohne völligen Abbau des Polysaccharids überhaupt nicht durchführbar.

Äther des Triphenyl-carbinols, wie sie vor einiger Zeit für Alkohole beschrieben wurden¹⁾, lassen sich nun auch von Polysacchariden darstellen. Erhitzt man Stärke oder Cellulose — diese am besten nach dem Umfällen, z. B. aus Xanthogenat-Lösung — mit Pyridin und Triphenyl-chlor-methan, so wird auf 3 Hydroxyle eins an Triphenyl-carbinol veräthert. Auch ein großer Überschuß an Triphenyl-chlor-methan oder verlängerte Reaktionsdauer führt stets zu einem Produkt der gleichen Zusammensetzung. Es beschränken also wohl Hinderungen, vielleicht sterische, die Verätherung auf ein Hydroxyl. Damit ist es wahrscheinlich gemacht, daß die beiden neuen Derivate chemisch einigermaßen einheitliche Individuen sind, bei denen auf einen Glucose-Baustein ein veräthertes Hydroxyl kommt. Wir möchten aber ausdrücklich bemerken, daß diese Annahme noch nicht bewiesen ist, sondern nur als einfachste Erklärung zunächst bei der Weiterführung der Arbeit dienen soll.

Zum Vergleich sei daran erinnert, daß beim Glycerin nur 2 Hydroxyle an Triphenyl-carbinol veräthert werden, also auch eine Hinderung das dritte Hydroxyl der Verätherung entzieht.

¹⁾ B. 56, 766 [1923].

Auch bei Stärke und Cellulose ist die Ätherbindung an Triphenyl-carbinol gegen Säuren außerordentlich empfindlich. Schon beim Schütteln der Chloroform-Lösung der Äther mit salzsäure-haltigem Chloroform wird in wenigen Sekunden der Triphenylmethyl-Rest als Chlorid oder — bei Gegenwart von Wasser — als Carbinol abgespalten, also so schnell, daß mit einem Abbau des Polysaccharids in dieser kurzen Zeit nicht gerechnet zu werden braucht. Das so wiedergewonnene Polysaccharid gibt die gleichen Analysenzahlen wie das Ausgangsmaterial. (Eine Identität soll damit zunächst nicht behauptet werden.)

Die beiden neuen Substanzen quellen bei Zimmertemperatur mit einigen organischen Lösungsmitteln auf, sie lösen sich langsam, aber vollständig und reichlich in Pyridin, Chloroform und Bromoform zu viscosen, kolloidalen Lösungen. In diesen Lösungen sind die freien Hydroxyle verschiedenen Reaktionen zugänglich. So kann man sie an Säuren verestern: Erhitzen in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid verestert etwa ein Hydroxyl, Behandlung der gleichen Lösung mit Chlor-essigsäurechlorid etwa $1\frac{1}{2}$ Hydroxyle auf einen Glucose-Baustein. Die Hydroxyl-Bestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinoff²⁾ gibt Zahlen, die annähernd auf 2 freie Hydroxyle pro Glucose-Baustein schließen lassen.

Die beiden Substanzen sind amorph und halten kleine Mengen von Verunreinigungen (Lösungsmittel, Asche) sehr hartnäckig fest. Es ist daher nicht zu verwundern, daß die Analysen in manchen Fällen nicht ganz scharf stimmen.

Für die Verwertung dieser neuen Substanzen ist es wichtig, daß sich auch von einfachen Zuckern teilweise an Triphenyl-carbinol verätherte Derivate — eine ganze Reihe krystallinisch — herstellen lassen, die zum Vergleich dienen können. Über sie wird später besonders berichtet werden. Ob die Eigenschaften der neuen Derivate Reaktionen ermöglichen, welche die Chemie der Polysaccharide zu fördern geeignet sind, wird die in Angriff genommene Fortsetzung der Arbeit ergeben.

Dem Kuratorium der Japan-Stiftung sind wir für Unterstützung zu ergebenstem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Triphenylmethyl-cellulose.

Beim Erhitzen von Cellulose (Filtrierpapier oder Baumwolle) in einem Gemisch von Pyridin und Triphenyl-chlor-methan auf 120° unter dauerndem Schütteln geht das Polysaccharid allmählich in Lösung. Ziemlich starke Verfärbung der Lösung deutet auf Zersetzungen, die aber nur zum geringen Teil an der Cellulose bzw. dem daraus entstehenden Derivat zu suchen sind, wie aus der Isolierung hervorgeht. Trotzdem ist es vorzuziehen, umgefällte Cellulose zu verwenden, da sie, wie stets, glatter und bei niedrigerer Temperatur reagiert. Wir haben zu den folgenden Versuchen durchweg über das Xanthogenat umgefällte Cellulose verwendet. Diese wurde aus Filtrierpapier, das einige Stunden bis 6 Tage mit 18-proz. Natronlauge mercerisiert war, auf die übliche Weise hergestellt³⁾. Das Ausfällen erfolgte mit der geringstmöglichen Menge $n/10$ -Salzsäure aus sehr verd. Lösung unter kräftigem Turbinieren. Das sorgfältig gewaschene Produkt wurde unter vermindertem Druck über P_2O_5 bei etwa 80° zur Konstanz getrocknet. Ausbeute etwa 80% d. Th.

²⁾ B. 40, 2023 [1907] u. a.

³⁾ Ost, Westhoff und Gessner, A. 382, 349.

Von Analysen des so gewonnenen Materials seien die folgenden angeführt:

0.2378 g Sbst.: 0.0037 g = 1.5 % Asche. — 0.2747 g — 0.0043 g (Asche) = 0.2704 g Sbst.:
0.4368 g CO₂, 0.1571 g H₂O. — 0.1385 g — 0.0022 g (Asche) = 0.1363 g Sbst.: 0.2203 g CO₂,
0.0802 g H₂O.

C₆H₁₀O₅ (162.1). Ber. C 44.43, H 6.22. Gef. C 44.07, 44.09, H 6.49, 6.58.

1 Tl. dieser Cellulose wird mit 6 Tln. Triphenyl-chlor-methan und 14 Tln. wasserfreiem Pyridin unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit, am besten im eingeschmolzenen Gefäß, im siedenden Wasserbade erhitzt. Im Bombenrohr ist dabei dauerndes, im weiteren Gefäß nur zeitweiliges Schütteln erforderlich. Nach 14—32 Stdn., wenn fast klare Lösung eingetreten ist, wird diese in ca. 80° warmes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen, mit Wasser verrieben, mit Wasser und Alkohol auf der Nutsche gewaschen und dann einige Male mehrere Stunden am Rückflußkühler mit Alkohol zur Entfernung von alkohol-löslichen Beimengungen, besonders Triphenyl-carbinol, ausgekocht. Zur weiteren Reinigung wird das Präparat in 10 Tln. wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Turbinieren in ganz dünnem Strahl langsam in viel Alkohol eingetroppt. Das Produkt bildet nach dem Absaugen, Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen ein staubfeines, schwach rosa gefärbtes, leichtes Pulver. Ausbeute 2.1 g aus 1 g Cellulose = 84 % d. Th.

Zur Analyse wurde es nochmals auf die gleiche Weise umgefällt und unter vermindertem Druck über P₂O₅ bei 80° getrocknet.

0.3076 g Sbst.: 0.0007 g = 0.23 % Asche. — 0.2184 g — 0.0005 g = 0.2179 g Sbst.: 0.5954 g CO₂, 0.1273 g H₂O. — 0.1252 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₂₅H₂₄O₅ (404.3). Ber. C 74.24, H 5.98, Gef. C 74.54, 74.00, H 6.54, 6.26.

Die Substanz ist löslich in Pyridin, Chloroform und Bromoform (kolloidal, Tyndall-Effekt). Sie quillt auf in Äthylenbromid, Schwefelkohlenstoff, Acetylen-tetrachlorid, Benzoesäure-äthylester, Essigsäure-anhydrid. In den andern gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie so gut wie unlöslich. Sie schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. Ihre Lösung in Pyridin zeigt zunächst keine Drehung; dagegen wies eine ca. 4 Monate bei Zimmertemperatur aufbewahrte Probe deutlich Linksdrehung auf.

Spaltung der Triphenylmethyl-cellulose.

Versetzt man die Lösung von 1 g Triphenylmethyl-cellulose in 30 ccm Chloroform mit 10 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von Salzsäure in Chloroform, so fällt ein flockiger Niederschlag, der, nach einiger Zeit abgesaugt, mit Chloroform und Alkohol gewaschen und unter vermindertem Druck über P₂O₅ bei 100° getrocknet, für Cellulose stimmende Werte ergab.

0.2590 g Sbst.: 0.0012 g Asche = 0.5 %. — 0.1077 g — 0.0005 g = 0.1072 g Sbst.:
0.1752 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

C₆H₁₀O₅ (162.1). Ber. C 44.43, H 6.22. Gef. C 44.59, H 5.90.

Die vereinigten Chloroform-Filtrate (ohne den Wasch-Alkohol) hinterließen nach dem Verdampfen unter vermindertem Druck einen Rückstand, der bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit aus ziemlich reinem Triphenyl-chlor-methan, sonst aus Triphenyl-carbinol bestand. Auch die Gewichtsmengen der beiden Produkte stimmen sehr gut auf die Bestandteile einer Monotriphenylmethyl-cellulose:

Ber. Cellulose	0.40 g,	Triphenyl-chlor-methan	0.69 g.
Gef. »	0.40 g,	»	0.66 g.

Um noch weiter Belege dafür zu haben, daß bei der Umsetzung nicht mehr als ein Hydroxyl veräthert wird, wurde mit [Chlor-triphenyl]-chlor-methan eine [Chlor-triphenylmethyl]-cellulose dargestellt. Die Lösung der Cellulose wurde durch Kochen am Rückflußkühler bewirkt und erfolgte schneller, schon in $5\frac{1}{2}$ Stdn.; zum Umfällen wurde das Produkt in Pyridin gelöst und in Äther, nicht in Alkohol, getropft. Sonst ist keine Änderung der oben gegebenen Vorschrift vorgenommen.

0.1981 g Sbst.: 0.0645 g AgCl.

$C_{25}H_{23}O_5Cl$ (438.8). Ber. Cl 8.08. Gef. Cl 8.06.

Zur Acetylierung der Triphenylmethyl-cellulose wird die Lösung in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad erhitzt. Je nach der Zeit sind die Produkte etwas verschieden, doch geht die Acetylierung nicht wesentlich über eine Hydroxylgruppe hinaus, soweit dies aus den Analysen zu schließen ist:

0.1591 g Sbst.: 0.4209 g CO_2 , 0.0840 g H_2O (24 Stdn. erhitzt). — 0.1717 g Sbst.: 0.4604 g CO_2 , 0.0910 g H_2O ($\frac{1}{4}$ Stde. erhitzt).

$C_{27}H_{26}O_6$ (446.35; 1 Acetylgruppe). Ber. C 72.6, H 5.87.

$C_{29}H_{28}O_7$ (488.2; 2 Acetylgruppen). » » 71.28, » 5.78.

Gef. » 72.18, 73.15, » 5.90, 5.94.

Zur Acetyl-Bestimmung wurden gleiche Mengen acetylierte und nicht acetylierte Triphenylmethyl-cellulose mit je 20 ccm ca. $\frac{n}{2}$ alkohol. Kallauge 24 Stdn. am Rückflußkühler unter Ausschluß von Kohlendioxyd gekocht, und das überschüssige Alkali mit $\frac{n}{10}$ -Säure zurücktitriert. Die Differenz beider Bestimmungen ergab die Acetyl-Zahl für die Acetyl-triphenylmethyl-cellulose:

0.7696 g Sbst.: 15.85 ccm. — Ber. für Monoacetat: 103.4 mg, für Diacetat: 189.2 mg Essigsäure. Gef. 94.9 mg.

Um auch auf anderem Wege die Zahl der leicht einzuführenden Säuregruppen zu bestimmen, wurde die Pyridin-Lösung der Trimethylphenyl-cellulose mit Chlor-acetylchlorid unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsabschluß 2 Stdn. aufbewahrt und das entstandene Chloracetylprodukt durch Eintropfen in turbinierten Alkohol gewonnen.

Analyse nach nochmaligem Umfällen aus Chlorform mit Alkohol:

0.2128 g Sbst.: 0.0758 g AgCl.

(Für ein Chloracetyl: $C_{27}H_{25}O_6Cl$): Ber. Cl 7.38. Gef. Cl 8.8.

Durch Abänderung der Bedingungen werden sich auch noch andere Acetylprodukte herstellen lassen.

Die Substanzen sind etwas schwerer löslich in Pyridin als die Triphenylmethyl-cellulose selbst.

Hydroxyl-Bestimmung⁴⁾: Je 0.3 g Triphenylmethyl-cellulose (ungefähr) wurden in wechselnden Mengen Pyridin gelöst, zur Lösung in Wasserstoff-Atmosphäre 5 ccm der amyliätherischen Jodmethylmagnesium-Lösung zugesetzt. Unter genau gleichen Bedingungen wurden Versuche mit Pyridin allein angestellt und die Differenz der erhaltenen ccm Methan der Berechnung zugrunde gelegt. In den sonstigen Einzelheiten richteten wir uns nach den angegebenen Vorschriften.

0.3577 g Sbst.: 15 ccm Pyridin, 5 ccm Grignard-Lösung: 42.0 — 5.8 = 36.2 ccm (19° , 735 mm). — 0.2669 g Sbst.: 30 ccm Pyridin, 5 ccm Grignard-Lösung: 35.5 — 6.0 = 29.5 ccm (22° , 733 mm). — 0.3132 g Sbst.: 35 ccm Pyridin, 4 ccm Grignard-Lösung: 37.5 — 5.5 = 32.0 ccm (20° , 748 mm).

Ber. (für 2OH/Glucose-Baustein) 8.4%. Gef. 7.0, 7.5, 7.2%.

Man darf vielleicht die Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werten auf die Schwerlöslichkeit der bei der Bestimmung entstehenden Magnesiumverbindung zurückführen.

⁴⁾ B. 40, 2023 [1907] u. a.

Triphenylmethyl-stärke.

Im folgenden seien Eigenschaften und Darstellung nur angegeben, soweit sie von dem Cellulose-Derivat abweichen.

Zur Darstellung diente als Ausgangsmaterial Reisstärke, die längere Zeit über P_2O_5 unter vermindertem Druck aufbewahrt war. Ausbeute 2 g aus 1 g Stärke: 80% d. Th.

0.3756 g Triphenylmethyl-stärke gaben 0.0009 g Asche = 0.24% — 0.1472 g — 0.0004 g = 0.1468 g Sbst.: 0.4039 g CO_2 , 0.0834 g H_2O . — 0.1598 g — 0.0004 g = 0.1594 g Sbst.: 0.4290 g CO_2 , 0.0862 g H_2O .

$C_{25}H_{24}O_5$ (404.3). Ber. C 74.24, H 5.98. Gef. C 75.06, 73.42, H 6.36, 6.05.

Die Spaltung erfolgte in der gleichen Weise wie bei der Triphenylmethyl-cellulose mit Chloroform und Salzsäure.

Analyse der wiedergewonnenen Stärke: 0.2206 g Sbst.: 0.0007 g Asche = 0.32% — 0.2337 g — 0.0007 g = 0.2330 g Sbst.: 0.3741 g CO_2 , 0.1265 g H_2O .

$C_6H_{10}O_5$ (162.1). Ber. C 44.43, H 6.22. Gef. C 43.80, H 6.08.

Auch hier stimmte die Menge wiedergewonnene Stärke und Triphenylchlor-methan mit der Theorie für eine Mono-triphenylmethyl-stärke überein:

2.03 g Sbst.: 0.85 g Stärke, 1.38 g Triphenyl-chlor-methan. — Ber. 0.81 g Stärke, 1.40 g Triphenyl-chlor-methan.

Darstellung einer Chloracetyl-triphenylmethyl-stärke ergab bei Eiskühlung ein Produkt, dessen Analyse ungefähr auf ein Chloracetyl stimmte:

0.1953 g Sbst.: 0.0631 g AgCl. — Ber. Cl 7.38. Gef. Cl 7.99.

Ein bei Zimmertemperatur (2 Stdn.) hergestelltes Produkt ergab etwas höhere Zahlen:

0.1637 g Sbst.: 0.0654 g AgCl. — Gef. Cl 9.88.

Die Bestimmung der Hydroxyle ergab die folgenden Werte:

0.2897 g Sbst.: 30 ccm Pyridin, 5 ccm Grignard-Lösung: 37.8 — 5.8 = 32.0 ccm Methan (21°, 747 mm). — Ber. OH 8.4. Gef. OH 7.7.

104. Richard Meyer und Willy Gerloff: Zur Kenntnis der Benzene (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 23. Januar 1924).

Vor etwa Jahresfrist¹⁾ haben wir den Nachweis geführt, daß das Benzaurin nicht ein Dioxy-triphenylcarbinol (I) ist, wie sein Entdecker O. Doebner meinte, sondern eine Molekularverbindung des p-Oxy-fuchsons mit Wasser (II). Wir konnten damals einige weitere



Beiträge zur Kenntnis des Benzaurins liefern, die wir inzwischen noch vervollständigt haben. Auch das Resorcin-benzene haben wir in den Kreis der Untersuchung gezogen und möchten im Folgenden über beides kurz berichten.

¹⁾ B. 56, 98 [1923].