

der Furan-Kern erhalten. Demzufolge konnten im (frischen) Schwelwasser einer gewöhnlichen Braunkohle (Feuerkohle) Furan-aldehyde durch Farbenreaktionen und Huminsäure-Bildung (unter Einwirkung konz. Salzsäure) nachgewiesen werden.

Die Furan-Struktur der Braunkohle erklärt ungezwungen eine neuere, sehr wertvolle Beobachtung von F. Fischer⁶⁾ und M. Frey, für die bisher keine Erklärung vorlag. Von den genannten Forschern ist festgestellt, daß Braunkohlen - Halbkoks (Rückstand der Teergewinnung) beim Hydrieren mit Wasserstoff unter Druck nach Bergius erneut beträchtliche Mengen Teer liefert, der neben Kohlenwasserstoffen 20% Phenole enthält. Offenbar finden sich im Halbkoks noch kondensierte, unter Neubildung eines Sechsringes zusammengesessene Furane; durch die Hydrierung wird der Furan-Kern gesprengt, und es entstehen Phenole, aus diesen weiterhin Kohlenwasserstoffe.

Die Umwandlung der Braunkohle in Steinkohle erfolgt in der Natur bei erhöhter Temperatur und höherem Druck. Es ist gelungen, die Umwandlung auch im Laboratorium zu erzielen, und zwar durch Druck-erhitzung der Braunkohle⁷⁾. Beim Übergang der Braunkohle in Steinkohle bleibt der Furan-Kern erhalten. Infolgedessen zeigen Braun- und Steinkohle analoges Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure, Chlorjod, ätherische Salzsäure usw.⁸⁾. Es handelt sich im wesentlichen um Additionsreaktionen, welche durch das cyclisch gebundene Sauerstoffatom des Furan-Kerns bedingt werden.

Bei der trocknen Destillation der Steinkohle entsteht Benzofuran (Cumaron), das sich in der Fraktion 155—185° des Teeres anreichert. Man gewinnt aus dieser bis zu 40% Cumaronharz.

Der Nachweis, daß Huminsäure, Lignin, Braun- und Steinkohle den Furan-Kern enthalten, bietet ein erhebliches Argument gegen die Fischer-Schradersche Lignin-Theorie.

169. Burckhardt Helferich, Ludwig Moog und Adolf Jünger: Über den Ersatz reaktionsfähiger Wasserstoffatome in Zuckern, Oxy- und Amino-säuren durch den Triphenylmethyl-Rest.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. März 1925.)

Die Darstellung eines Triphenylmethyläthers vom α -Methylglucosid hat vor kurzem zu der Synthese eines Disaccharid-glucosids geführt¹⁾. Um diese neue Möglichkeit nach mehreren Richtungen auszu-dehnen, war es zunächst nötig, Triphenylmethyläther auch von anderen Zucker-Derivaten oder von Zuckern selbst zu gewinnen. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dieser Aufgabe.

Die Darstellung ist dieselbe wie bisher: Eine Lösung der hydroxylhaltigen Verbindung mit der äquimolekularen Menge Triphenyl-chlor-methan in absol. Pyridin wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei

⁶⁾ Brennstoff-Chemie 6, 79 [1925].

⁷⁾ vergl. Marcusson, Z. Ang. 36, 43 [1923].

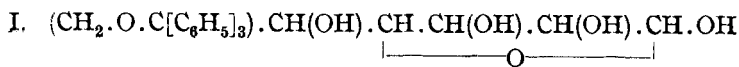
⁸⁾ Z. Ang. 32, 114 [1919].

¹⁾ A. 440, 1 [1924].

Zimmertemperatur aufbewahrt oder auf 100° einige Zeit erhitzt, und der unter Austritt von Salzsäure entstandene Triphenylmethyläther auf geeignete Weise unter sorgfältigem Fernhalten von Säuren isoliert.

So gelang es, von der freien *d*-Glucose und der *d*-Galaktose krystallisierte, nach ihrem Verhalten einheitliche Mono-triphenyläther I herzustellen. Der *d*-Glucose-äther läßt sich ohne Schwierigkeiten in ein Tetracetylderivat überführen.

Verzichtet man auf die Isolierung des freien Äthers, und acetyliert in der ursprünglichen Pyridin-Lösung — nach der Kondensation zwischen Glucose und Triphenyl-chlor-methan — durch Zugabe von Essigsäure-anhydrid, so läßt sich das Tetracetylderivat einer Triphenylmethyl-*d*-glucose isolieren, das anderen Schmelzpunkt und anderes Drehungsvermögen zeigt als das zuerst erwähnte Präparat gleicher Zusammensetzung.



Aus beiden Substanzen entsteht bei der Behandlung mit Phosphor-pentabromid dieselbe, schon lange bekannte Aceto-dibromglucose²⁾. Wir nehmen daher an, daß die beiden Substanzen α -Tetracetyl- und β -Tetracetyl-Derivat der 6-Triphenylmethyl-*d*-glucose sind. Diese ist in der einen Form krystallinisch isoliert, die andere Form vermuten wir in den Mutterlaugen der krystallinischen.

Mit der Annahme, daß der Triphenylmethyl-Rest nicht in 1-Stellung steht, ist in guter Übereinstimmung, daß die krystallisierte freie Triphenylmethyl-*d*-glucose I Mutarotation — nach unten — zeigt. Unerwartet ist nur dabei, daß der Triphenylmethyl-Rest nicht nur gegen Säuren sehr empfindlich ist, sondern auch, im Gegensatz zu allen bisher dargestellten Äthern des Triphenyl-carbinols, von Alkali in Methanol ziemlich leicht abgespalten wird.

Substanz	Schmp.	Drehung	Enddrehung bei Mutarotation	Bemerkungen
α -Glucose		+ 109°	+ 53°	
β -Glucose		+ 19.8°	+ 53°	
α -Triphenylmethyl-glucose		+ 59.6°	+ 38.0°	
α -Pentacetat der Glucose	112°	+ 100°		
β -Pentacetat der Glucose	134°	+ 3°		
α -Tetracetyl-triphenylmethyl-glucose	129—131°	+ 97.6°		dargestellt aus der kryst. α -Triphenylmethyl-glucose
β -Tetracetyl-triphenylmethyl-glucose	163—164°	+ 45.1°		

²⁾ P. Brigl, H. 116, 1, hat die Einwirkung von PCl_5 auf Zucker-Derivate beschrieben, und Karrer, Helv. 5, 187, hat PBr_5 in ganz analoger Weise wie wir oben zur Konstitutionsaufklärung von Zucker-Derivaten verwandt.

Auf Grund der Schmelzpunkte und Drehungsvermögen läßt sich beim Vergleich mit den Glucosen und ihren Pentacetaten auch die Entscheidung zwischen α - und β -Form mit ziemlicher Sicherheit treffen, wie aus der Tabelle auf S. 873 hervorgeht.

In der Triphenylmethyl-glucose und -galaktose liegen Verbindungen vor, die in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind, die sich leicht wieder in die freien Zucker zurückverwandeln lassen, und in denen nur ein Hydroxyl — das am 6-Kohlenstoffatom — besetzt ist. Wir hoffen, daß sie auf Grund dieser Eigenschaften sich zu manchen Reaktionen werden verwenden lassen. Arbeiten in dieser Richtung sind begonnen.

Als ein weiteres Zucker-Derivat läßt sich die Monoaceton-*d*-glucose in einen Mono-triphenylmethyläther überführen, der in Form seiner Dibenzoylverbindung krystallinisch erhalten wird. Freilich ist die Einheitlichkeit dieser Verbindung noch nicht ganz sichergestellt. Ebenso liefert das Phenylhydrazid der *d*-Gluconsäure einen schön krystallisierten Mono-triphenylmethyläther, der sich zu einem Tetra-benzoylderivat, krystallisiert und von einheitlichem Verhalten, acylieren läßt. Vorläufige Verseifungsversuche bei dieser Substanz ergaben, daß sich der Triphenylmethyl-Rest durch milde saure Mittel leicht abspalten läßt. Auch diese Verbindungen werden in verschiedener Richtung weiter bearbeitet.

Es lag nahe, auch noch andere hydroxyl-haltige Substanzen, die nicht der Gruppe der Kohlenhydrate angehören, auf die gleiche Weise in ihre Triphenylmethyläther überzuführen. Dies gelang ohne weiteres bei dem Ester der β -Oxy-propionsäure. Die entstehende Verbindung lieferte durch alkalische Verseifung die freie Äthersäure, die als Natriumsalz noch näher charakterisiert werden konnte. Mit *p*-Oxy-benzoesäure entstand der Triphenylmethyläther eines dimolekularen Anhydrids. Phenol lieferte, wenn auch in schlechter Ausbeute, den Äther, der früher schon auf andere Weise dargestellt war³⁾. Auch bei ihm ist, trotz der stärker sauren Natur des Phenols, die Äther-Bindung gegen Alkali sehr widerstandsfähig, während sie gegen Säuren außerordentlich empfindlich ist.

Bei der Darstellung dieser Äther trat verschiedentlich als Nebenprodukt eine schön krystallisierte Substanz auf, die nach ihrer Analyse und ihrem Verhalten ein Additionsprodukt von Salzsäure an Triphenylcarbinol (oder von Wasser an Triphenylchlor-methan) darstellt. Sie läßt sich leicht und in guter Ausbeute aus Triphenylchlor-methan in Pyridin mit der berechneten Menge (1 Mol.) Wasser gewinnen. Bemerkenswert scheint uns, daß sie rein weiß ist, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen „halochromen“ Salzen des Triphenylcarbinols mit Mineralsäuren, die stark gelb sind, allerdings wohl auch eine andere Zusammensetzung (ein H₂O weniger) haben. Noch aus einem anderen Grunde scheint die Substanz interessant. Es ist schon lange bekannt, daß man Triphenylcarbinol in seine Äther überführen kann durch Lösen in dem betreffenden Alkohol, der gleichzeitig etwas Salzsäure enthält. Genau wie bei der Bildung von Acetalen oder von Estern nimmt man dabei vorübergehende Addition der Salzsäure an einen der beiden reagierenden Stoffe an. Ein solches Additions-Zwischenprodukt, und zwar ein bemerkenswert beständiges, scheint uns in der oben beschriebenen Verbindung von Salzsäure an Triphenylcarbinol vorzuliegen.

³⁾ Baeyer, B. 42, 2625 [1909].

Schließlich haben wir auch auf die gleiche Weise Triphenyl-chlor-methan in Pyridin auf stickstoff-haltige Substanzen einwirken lassen. Derivate des Triphenylmethyl-amins sind schon seit längerer Zeit bekannt⁴⁾. Uns interessierte, ob auch am Stickstoff bewegliche Wasserstoffatome vorübergehend durch den Triphenylmethyl-Rest maskiert werden können⁵⁾.

Harnstoff lieferte eine Di-triphenylmethyl-Verbindung, die sich gegen Alkali außerordentlich beständig erwies. Thioharnstoff eine Mono-triphenylmethyl-Verbindung, die sich ebenso verhielt. Damit schien die Möglichkeit gegeben, auch bei Aminosäuren und Peptiden an Stickstoff sitzende Wasserstoffatome vorübergehend auf diese Weise festzulegen. Und wirklich glückte es, den ohne Schwierigkeit dargestellten *N*-Triphenylmethyl-glykokoll-ester durch vorsichtige alkalische Verseifung in das *N*-Triphenylmethyl-glykokoll (II) überzuführen. Kräftigere Behandlung mit Alkali spaltet allerdings bei dieser Verbindung auch den Triphenylmethyl-Rest ab, so daß die Verwendung dieser Aminosäure-Derivate, die natürlich gegen Säuren erst recht empfindlich sind, wohl eine beschränkte bleiben wird. Immerhin haben wir uns davon überzeugt, daß auch vom Alanin und vom Glycyl-glycin sich die gleichen Verbindungen herstellen lassen. In allen diesen Fällen konnten die freien Säuren durch wenigstens ein Salz näher charakterisiert werden.

Zuletzt gelang es noch, auf die gleiche Weise im Diphenylamin ein Wasserstoffatom durch den Triphenylmethyl-Rest zu ersetzen. Die entstandene Verbindung schmilzt bei 240^o, ist außerordentlich beständig gegen Alkalien und Säuren und zeigt keinerlei Andeutung einer Dissoziation. Sie ist demnach sicher verschieden von der durch Wieland und Lecher⁶⁾ dargestellten Verbindung gleicher Zusammensetzung. Vermutlich ist ein Kern-Wasserstoffatom durch den Triphenylmethyl-Rest ersetzt.

Zum Schluß gestatten wir uns, dem Kuratorium der Japan-Stiftung, das uns bei dieser Arbeit durch eine Zuwendung unterstützte, auch an dieser Stelle unsern ergebensten Dank auszusprechen.

Beschreibung der Versuche.

Triphenylmethyl- α -*D*-glucose.

Eine abgekühlte Lösung von 36 g wasserfreier Glucose in 180 ccm absol. Pyridin wird mit 58 g Triphenyl-chlor-methan versetzt und 1–2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dabei scheiden sich etwa 5 g einer Verbindung ab, die nach der Analyse eine Additionsverbindung von 1 Mol. Salzsäure an Triphenyl-carbinol ist (s. u.). Das von dieser Substanz abgesaugte Filtrat wird bis zur eben beginnenden Trübung bei 0^o tropfenweise mit Wasser versetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. eisgekühlt und dann in dünnem Strahl unter Rühren in etwa $1\frac{3}{4}$ l Eiswasser eingegossen. Der hierbei ausfallende gelblichweiße Sirup wird mehrfach mit Wasser durchknetet, abgetropft, und in 200 ccm Methanol gelöst. Zunächst scheidet sich eine kleine Menge Triphenyl-carbinol (2 g) aus, dann krystallisiert beim Aufbewahren bei etwa 0^o die Triphenylmethyl- α -*D*-glucose aus. Ausbeute (auf Ton getrocknet) 30 g = ca. 36% d. Th.

⁴⁾ B. 17, 703, 741 [1884], 30, 2044 [1897], 35, 1827 3016 [1902].

⁵⁾ E. Benary und P. Lorth, B. 57, 1324 [1924]. ⁶⁾ A. 381, 214 [1911].

Zur Analyse wurde die Substanz 2—3-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert und 8 Tage bei 1 mm und 35° über P₂O₅ getrocknet.

0.1468 g Sbst.: 0.3803 g CO₂, 0.0856 g H₂O.

C₂₈H₂₈O₈ (422.34). Ber. C 71.06, H 6.21. Gef. C 70.67, H 6.52.

Die Substanz enthält 2 Mol. Krystall-Alkohol, der recht hartnäckig festgehalten wird. Trockenverlust der lufttrocknen Substanz nach dem Trocknen wie oben.

0.1747 g Sbst. verlieren 27.9 mg Alkohol.

2 Mol. Krystall-Alkohol. Ber. 17.8. Gef. 16.0.

Die Verbindung krystallisiert aus absol. Alkohol in breiten abgespitzten Nadeln. Krystallalkohol-haltig beginnt sie gegen 45° zu sintern und schmilzt gegen 57—58° zu einem zähen Sirup. Der Schmelzpunkt des getrockneten Präparats ist unscharf. Es beginnt gegen 60° zu sintern, erweicht immer mehr und zeigt endlich gegen 100° Gasentwicklung. Die Substanz ist in Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich, leicht löslich in Äthylalkohol und Methanol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$[\alpha]_D^{22} = (+2.93^\circ \times 4.2515)/(0.5 \times 0.4171 \times 1.003) = +59.6^\circ$ (Anfangsdrehung).

$[\alpha]_D^{22} = (+1.87^\circ \times 4.2515)/(0.5 \times 0.4171 \times 1.003) = +38.0^\circ$ (Enddrehung nach 90 Stdn.).

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Durch Salzsäure wird sie in Lösung (Methanol, Äther, Chloroform) in Triphenylcarbinol und Traubenzucker gespalten. Jenes wurde durch Schmelzpunkt direkt oder als Methyläther identifiziert, dieser durch Glucosazon als solcher gekennzeichnet.

Ebenfalls wird die Substanz durch 0.5-proz. alkohol. Natronlauge in Traubenzucker und Triphenylcarbinol gespalten. Nachweis der Spaltstücke wie oben.

Triphenylmethyl-*d*-galaktose.

Eine Lösung von 8 g *d*-Galaktose in 160 ccm absol. Pyridin wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 12.4 g Triphenylchlor-methan versetzt und 1—2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Im Gegensatz zur Darstellung der Triphenylmethyl- α -*d*-glucose tritt hier keine Abscheidung von salzsaurem Triphenylcarbinol auf. (Die Lösung ist zu verdünnt.) Sonst wird das Galaktose-Derivat auf die gleiche Art gewonnen wie die vorher beschriebene Verbindung. Es zeigt nach 2-maligem Umkrystallisieren lufttrocken einen Schmp. von 73—75° nach kurzem Sintern bei 72—73°. Ältere Präparate zeigen mitunter einen etwas höheren Schmelzpunkt. Ausbeute 6.5 g = ca. 30% d. Th.

Zur Analyse wurde 2-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert und einige Stunden bei 13 mm über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet.

Während die lufttrockne Substanz stimmende analytische Werte auf ein Produkt gibt, das 1 Mol. Krystall-Alkohol enthält, zeigt die Analyse des getrockneten Präparates immer noch 1/2 Mol. Krystall-Alkohol an. Selbst ein mehrtägiges Trocknen über Phosphor-pentoxyd bei 2 mm und 67° läßt keine Veränderung auftreten.

0.0902 g Sbst. (lufttrocken): 0.2292 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₂₈H₂₈O₈ + 1 Mol. C₂H₆O (468.46). Ber. C 69.20, H 6.89. Gef. C 69.32, H 6.92.

0.1194 g Sbst. (getrocknet): 0.3070 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₂₈H₂₈O₈ + 1/2 Mol. C₂H₆O (445.40). Ber. C 70.08, H 6.56. Gef. C 70.15, H 6.70.

Die optische Drehung der getrockneten Substanz wurde in absol. Pyridin bestimmt.

$$[\alpha]_D^{22} = (+0.07^\circ \times 2.9167)/(0.3470 \times 1.012) = +0.58^\circ \text{ Anfangsdrehung).}$$

$$[\alpha]_D^{22} = (+0.27^\circ \times 2.9167)/(0.3470 \times 1.012) = +2.24^\circ \text{ (Enddrehung nach 20 Stdn.).}$$

Der Schmelzpunkt des getrockneten Galaktose-äthers ist unscharf. Er beginnt gegen 76° zu sintern, erweicht immer mehr und zersetzt sich endlich gegen 108° unter Gasentwicklung.

Die Triphenylmethyl-galaktose entspricht in ihrem chemischen Verhalten und in ihren Löslichkeiten der Glucose-Verbindung.

Tetracetyl-triphenylmethyl- α -*d*-glucose.

2 g lufttrockne Triphenylmethyl- α -*d*-glucose werden in 8 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 4 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach eintägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt, $\frac{1}{2}$ Stde. in Eis gekühlt und dann unter Rühren in Eiswasser eingegossen.

Es fällt eine amorphe, weiße Substanz, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus absol. Alkohol umkrystallisiert wird. Hierbei fällt zuerst ein gelatinöser Körper, der nach einiger Zeit in krystallinen Zustand (Nadeln) übergeht. Ausbeute 2.2 g = 95.6% d. Th. Zur völligen Reinigung wurde dreimal aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 129 – 131° .

Für die Analyse wurde 20 Stdn. bei 35° über P_2O_5 bei 13 mm Druck getrocknet.

0.1599 g Sbst.: 0.3914 g CO_2 , 0.0813 g H_2O .

$C_{33}H_{34}O_{10}$ (590.44). Ber. C 67.09, H 5.80. Gef. C 66.78, H 5.69.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{27} = (+8.6^\circ \times 10.9392)/(0.9675 \times 0.994) = +97.8^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{22} = (+5.25^\circ \times 2.9648)/(0.5 \times 0.3214 \times 0.994) = +97.4^\circ.$$

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, Benzol, leicht löslich in Alkohol und Methanol, sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser.

Tetracetyl-triphenylmethyl- β -*d*-glucose.

Die abgekühlte Lösung von 20 g wasserfreier Glucose in 120 ccm absol. Pyridin wird mit 32.2 g Triphenyl-chlor-methan versetzt und einen Tag bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Sodann wird von dem aus-
geschiedenen salzsauren Triphenyl-carbinol abgegossen und mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine kräftige Krystallisation von salzsauren Salzen ein. Nach 12 Stdn. werden diese abgesaugt und das Filtrat unter kräftigem Rühren in etwa $1\frac{1}{2}$ l Eiswasser eingetropf. Es entsteht ein flockiger Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton im Exsiccator getrocknet wird. Aus einem Gemisch von Äther und Ligroin krystallisiert die Substanz in feinen, glänzenden Nadeln. Die Ausbeute beträgt 18 g, d. i. etwa 27% d. Th. Zur Reinigung wurde zweimal aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 163 – 164° .

0.1978 g Sbst.: 0.4849 g CO_2 , 0.1049 g H_2O .

$C_{33}H_{34}O_{10}$ (590.44). Ber. C 67.09, H 5.80. Gef. C 66.88, H 5.93.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{19} = (+2.05^\circ \times 3.3089)/(0.5 \times 0.3040 \times 0.996) = +44.8^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{28} = (+2.2^\circ \times 3.4654)/(0.5 \times 0.3374 \times 0.997) = +45.3^\circ.$$

In Äther ist die Substanz schwer löslich, etwas leichter in absol. Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Essigester. Fast unlöslich ist sie in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. In ihrem chemischen Verhalten gleicht sie dem α -Derivat.

Triphenylmethyl-dibenzoyl-monoaceton-glucose.

Zu einer Lösung von 2 g Monoaceton-glucose in 12 ccm absol. Pyridin werden 2.6 g Triphenyl-chlor-methan gegeben und die Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wird bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und nach einer weiteren halben Stunde unter kräftigem Rühren in Eiswasser gegossen. Es fällt ein zäher, gelblichweißer Sirup, der durch Lösen in Äther, Schütteln dieser Lösung mit einer solchen von Kaliumbisulfat, dann Natriumbicarbonat, dann Wasser, Trocknen und Verdampfen des Äthers einigermaßen gereinigt wird. 3.2 g dieses Sirups werden in 12.6 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Kühlung 4.3 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Nach zweitägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde die Mischung, aus der sich reichlich Pyridin-Chlorhydrat ausgeschieden hatte, zunächst mit wenig Wasser versetzt, dann auf Eis gegossen. Der ausfallende zähe Sirup wurde in Äther gelöst, diese Lösung mit einer solchen von Kaliumbisulfat, dann Natriumbicarbonat und zuletzt mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und mit Petroläther bis eben zur beginnenden Trübung versetzt. Die Substanz krystallisiert dann nach einiger Zeit in breiten, abgespitzten, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Aus 3.2 g Sirup wurden 3.4 g krystallisierte Substanz erhalten = 73.3% d. Th. Ohne bisher erkannte Änderung erhielt man nach dieser Darstellungsmethode mehrfach eine Substanz vom Schmp. 78—79° (schwaches Aufschäumen nach Sintern von etwa 74° an), in anderen Fällen dagegen eine solche vom Schmp. etwa 97—99° (ebenfalls unter Aufschäumen nach Sintern von 90° an).

Zur Analyse wurden die aus Äther-Petroläther mehrfach umkrystallisierten Substanzen (hoch und niedrig schmelzend) einige Stunden bei 56° und 13 mm über P₂O₅ getrocknet.

0.1090 g Subst. (niedrig schmelzend): 0.3011 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₄₂H₃₈O₈ (670.51). Ber. C 75.2, H 5.71. Gef. C 75.36, H 5.82.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{21} = (-0.36^\circ \times 3.1995)/(0.2568 \times 0.996) = -4.5^\circ.$$

0.1391 g Subst. (hoch schmelzend): 0.3850 g CO₂, 0.0758 g H₂O. Gef. C 75.51, H 6.09.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{21} = (-0.4^\circ \times 3.0915)/(0.3123 \times 0.998) = -4.0^\circ.$$

Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Substanzen wurden nicht festgestellt. Sie sind sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, etwas weniger in Äther, mäßig löslich in Äthylalkohol und Methanol, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Fehlingsche Lösung wird erst nach der Hydrolyse mit Säuren reduziert.

Aceto-1.6-dibrom-*d*-glucose aus Tetracetyl-triphenylmethyl- α -*d*-glucose.

7 g der Tetracetyl-triphenylmethyl- α -*d*-glucose werden mit 30 g Phosphor-pentabromid gemischt und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit am Rückflußkühler 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit

ist die zunächst kräftige Entwicklung von Bromwasserstoff ziemlich beendet. Die eisgekühlte Schmelze wird unter tüchtigem Rühren in etwa 200 g Eiswasser eingegossen. Der dabei ausfallende zähe, sirupöse Niederschlag wird in Äther aufgenommen, diese Lösung mit Kaliumbicarbonat und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, stark eingeengt und bis zur eben beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt. Bei niedriger Temperatur krystallisieren 1.4 g der Aceto-1.6-dibrom-*d*-glucose in Form feiner Nadelchen aus. Ausbeute 1.4 g = 27.4% d. Th.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester zeigt die Substanz den Schmp. 170—171°. Ebenso stimmen Misch-Schmelzpunkt und Löslichkeiten mit der auf andere Weise dargestellten bekannten Aceto-dibromglucose überein.

Auf ganz die gleiche Weise wird dieselbe Aceto-dibromglucose aus der β -Verbindung gewonnen.

Triphenylmethyl-*d*-gluconsäure-phenylhydrazid.

7 g Gluconsäure-phenylhydrazid werden in 105 ccm absol. Pyridin heiß gelöst und diese Lösung nach raschem Abkühlen mit 14 g Triphenylchlor-methan versetzt. Nach eintägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur (unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit) wird die klare rotbraune Lösung unter Umschwenken mit einigen Tropfen Wasser versetzt und dann unter Umrühren in viel Eiswasser gegossen, wobei der gebildete Triphenylmethyläther als rotbrauner Sirup ausfällt. Dieser wird unter mehrfach gewechseltem Wasser tüchtig verrieben und nach dem Dekantieren mit ca. 200 ccm Äther aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich, am besten nach dem Impfen, allmählich ein gelblicher Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus mit Wasser gesättigtem Benzol umkrystallisiert wird. Die Substanz wird so in weißen Blättchen erhalten, die gegen 93° zu sintern beginnen und sich bei etwa 101° zersetzen (schwaches Aufschäumen). Die Ausbeute beträgt 9.2 g, d. i. etwa 65% d. Th.

Die Substanz enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das sie bei 56° und 13 mm über P_2O_5 abgibt.

0.1834 g Sbst. (lufttrocken) verloren 13.7 mg. — Ber. 7.84%. Gef. 7.47%.

0.1080 g Sbst. (lufttrocken): 0.2578 g CO_2 , 0.0650 g H_2O . — 0.1113 g Sbst. (lufttrocken): 4.9 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{31}H_{32}O_6N_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ (573.48). Ber. C 64.90, H 6.50, N 4.89.
Gef. „ 65.12, „ 6.73, „ 5.05.

0.1083 g Sbst. (wasserfrei): 0.2796 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.1281 g Sbst. (wasserfrei): 5.9 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{31}H_{30}O_6N_2$ (528.44). Ber. C 70.43, H 6.10, N 5.30. Gef. C 70.43, H 6.34, N 5.28.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$[\alpha]_D^{25} = (+0.14^\circ \times 4.4288)/(0.4020 \times 0.5 \times 1.008) = +3.0^\circ$ (lufttr. Sbst.).

$[\alpha]_D^{25} = (+0.22^\circ \times 4.4204)/(0.3984 \times 1.008 \times 0.5) = +4.8^\circ$ (wasserfreie Sbst.).

$[\alpha]_D^{24} = (+0.23^\circ \times 5.0670)/(0.4672 \times 1.012 \times 0.5) = +4.9^\circ$.

Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Eisessig, ebenso in der Wärme in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer bis unlöslich in Äther und Ligroin.

Die Abspaltung des Triphenylmethyl-Restes gelingt schon mit 1-proz. Salzsäure in Methanol bei 20-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Triphenylmethyl-*d*-gluconsäure wird das Phenylhydrazid mit 25 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen mit 60 ccm Wasser versetzt. Das abgespaltene Phenylhydrazin wird durch mehrmaliges Ausäthern entfernt, die wäßrige Lösung mit verd. Schwefelsäure fast neutralisiert (Lackmus) und unter vermindertem Druck bei höchstens 40° Badtemperatur zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit heißem Alkohol ausgezogen und diese Auszüge unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen. Dabei fällt das Salz als amorphe, weiße Masse aus, die nach einiger Zeit abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und sofort im Vakuum-Exsiccator getrocknet wird. Zur Analyse wurde das Trocknen bei 56° über P_2O_5 unter vermindertem Druck vervollständigt. Ausbeute 71% d. Th. Das Salz zersetzt sich nach Braunfärbung bei 198—199°.

0.2185 g Subst.: 0.5011 g CO_2 , 0.1081 g H_2O . — 0.1557 g Subst.: 0.0281 g K_2SO_4 .
 $C_{21}H_{25}O_7K$ (476.43). Ber. C 62.99, H 5.29, K 8.21. Gef. C 62.56, H 5.53, K 8.10.

Die Drehung wurde in Aceton bestimmt:

$$[\alpha]_D^{22} = (+0.29 \times 4.4014) / (0.4014 \times 0.825 \times 0.5) = +7.7^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{24} = (+0.28 \times 3.4421) / (0.3124 \times 0.821 \times 0.5) = +7.5^\circ.$$

Das Salz löst sich leicht in Methanol, Aceton und Eisessig, beim Erwärmen in Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser und ist so gut wie unlöslich in Äther und Ligroin.

Tetrabenzoyl-triphenylmethyl-*d*-gluconsäure-phenylhydrazid.

Eine Lösung von 5 g wasserfreiem Triphenylmethyl-*d*-gluconsäure-phenylhydrazid in 30 ccm absol. Pyridin wird unter Eiskühlung mit 10 ccm (= etwa 8 Mol.) Benzoylchlorid versetzt. Es scheidet sich rasch salzsaures Pyridin ab. Nach zweitägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird zunächst mit wenig Wasser versetzt, dann nach einigen Minuten in Eiswasser gegossen. Die als brauner Sirup ausfallende Benzoylverbindung wird durch Verreiben mit mehrfach gewechseltem Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach einiger Zeit, am besten beim Animpfen, fällt die Substanz in kleinen Prismen aus, die, aus Aceton umkrystallisiert, nach Sintern von etwa 168° an bei 173° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 5.3 g, d. i. etwa 60% d. Th.

0.1285 g Subst. (lufttrocken): 0.3528 g CO_2 , 0.0610 g H_2O . — 0.1840 g Subst.: 4.3 ccm N (23°, 767 mm).

$C_{59}H_{46}O_{10}N_2$ (944.69). Ber. C 74.97, H 5.12, N 2.97. Gef. C 74.90, H 5.31, N 2.72.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{18} = (+1.65 \times 3.3264) / (0.3018 \times 1.003 \times 0.5) = +36.2^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{18} = (+1.66 \times 3.4206) / (0.3124 \times 1.008 \times 0.5) = +36.0^\circ.$$

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Aceton, Eisessig, Essigester, Pyridin, Methanol und ist in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich.

Durch Lösen in salzsäure-haltigem Methanol oder Chloroform tritt bei Zimmertemperatur ziemlich rasch Abspaltung des Triphenylmethyl-Restes ein. Monotriphenylmethyläther eines Anhydrids der *p*-Oxy-benzoesäure (?).

Eine Auflösung von 2 g *p*-Oxybenzoesäure und 4 g Triphenylchlor-methan in 40 ccm absol. Pyridin wird 1 Stde. auf dem siedenden

Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten die Lösung in Äther aufgenommen, das abgeschiedene Pyridin-Chlorhydrat durch Zusatz von wenig Wasser in Lösung gebracht und die Pyridin-Äther-Lösung unter vermindertem Druck bei 40—50° Badtemperatur zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit heißem Ligroin ausgezogen (zur Entfernung des entstandenen Triphenylcarbinols) und dann längere Zeit am Rückflußkühler mit Alkohol erhitzt. Dabei geht der größte Teil in Lösung. Aus dem alkohol. Filtrat, das bis auf etwa 20 ccm eingengt wird, krystallisiert nach längerem Aufbewahren im Eisschrank die Substanz in Nadelchen aus, die bei 219—220° schmelzen. Ausbeute 0.6 g.

0.1200 g Subst. (lufttr.): 0.3476 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₃₃H₂₄O₅ (500.36). Ber. C 79.18, H 4.83. Gef. 79.02, H 5.25.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Äthylenbromid ergab folgende Werte:

0.1102, 0.2423 g Subst. in 26.17 g Lösungsmittel; Siedepunkts-Erhöhung 0.055°, 0.120°.

Ber. 500.36. Gef. 484, 488.

Die Substanz löst sich beim Erwärmen in Alkohol und Eisessig; sie ist in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, in Wasser und Alkali unlöslich.

β-Triphenylmethoxy-propionsäure-äthylester.

Eine Lösung von 3.2 g β-Oxy-propionsäure-ester und 8 g Triphenylchlor-methan in 32 ccm absol. Pyridin wird 1 Stde. unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, dann in Wasser gegossen (nach dem Abkühlen) und das zunächst ölig ausfallende, dann bald krystallisierende Kondensationsprodukt nach mehrfachem Waschen mit Wasser durch Umkrystallisieren aus Alkohol (Tierkohle) gereinigt. Ausbeute 4.7 g (48% d. Th.). Die Substanz bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 104—105°.

0.1364 g Subst.: 0.4008 g CO₂, 0.0856 g H₂O.

C₂₄H₂₄O₈ (360.19). Ber. C 79.96, H 6.71. Gef. C 80.16, H 7.02.

Der Ester ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, etwas schwerer in Methanol, Alkohol, Ligroin. Bei der Behandlung mit Salzsäure (1%) in Methanol tritt an Äther- und Estergruppe Verseifung ein, bei Einwirkung von alkohol. Kalilauge wird nur die Estergruppe verseift zur

β-Triphenylmethoxy-propionsäure.

3 g Ester werden durch Schütteln mit 120 ccm alkohol. Kalilauge von 5% und eintägiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur in Lösung gebracht, diese Lösung dann ungefähr mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit verd. Essigsäure das Verseifungsprodukt ausgefällt. Die Substanz wird nach dem Trocknen durch Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 163—164° erhalten. Ausbeute 2.3 g (90% d. Th.).

0.1062 g Subst. (lufttr.): 0.3100 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₈ (332.16). Ber. C 79.49, H 6.06. Gef. C 79.63, H 6.17.

Die Säure löst sich in Äther, Chloroform, Aceton, Essigester leicht, ebenso in der Wärme in Methanol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. In Ligroin ist sie so gut wie unlöslich. Das Natriumsalz wird durch Lösen in der berechneten Menge n/1-Natronlauge und Eindampfen unter vermin-

dertem Druck gewonnen und durch Lösen in möglichst wenig Alkohol, Zugabe von Ligroin und Verdampfen der Hauptmenge Alkohol unter vermindertem Druck krystallinisch erhalten. Schneeweiße Nadeln vom Schmp. 258—259°.

0.1133 g Sbst. (bei 100° und 13 mm Druck über P_2O_5 getrocknet): 0.3081 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1344 Sbst.: 0.0272 g Na_2SO_4 .

$C_{22}H_{19}O_3Na$ (354.16). Ber. C 74.55, H 5.40, Na 6.49. Gef. C 74.18, H 5.43, Na 6.55.

Phenol-triphenylmethyl-äther⁷⁾.

Eine Lösung von 5 g reinem Phenol und 15 g Triphenyl-chlor-methan in 30 ccm absol. Pyridin wird $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, dann nach dem Abkühlen in Eiswasser gegossen und der ausfallende Sirup unter mehrfach gewechseltem Wasser so lange geknetet, bis er fest ist. Das mit Wasser gewaschene Produkt wird an der Luft getrocknet und aus 3 Volumteilen seines Gewichts absol. Alkohols umkrystallisiert. Der Äther bildet farblose Prismen oder Täfelchen vom Schmp. 103°. Die Ausbeute beträgt 5 g, also nur etwa 28% d. Th. Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit den von Baeyer⁷⁾ angegebenen völlig überein.

Triphenylcarbinol-Hydrochlorid, $(C_6H_5)_3COH, HCl$.

Eine Lösung von 5 g Triphenyl-chlor-methan in 15 ccm absol. Pyridin wird mit 0.32 g Wasser (1 Mol.) versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation einer farblosen Substanz in großen Prismen. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei 0° wird die Mutterlauge abgesaugt und die Substanz durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt.

0.1454 g Sbst.: 0.4090 g CO_2 , 0.0780 g H_2O . — 0.1124 g Sbst.: 0.0531 g $AgCl$.

$C_{19}H_{17}OCl$ (296.70). Ber. C 76.88, H 5.77, Cl 11.95. Gef. C 76.74, H 6.00, Cl 11.68.

Die Substanz schmilzt bei 174°. Durch Erwärmen (Umkrystallisieren) mit Alkohol entsteht aus ihr glatt der Äther des Triphenyl-carbinols. An der Luft geht sie allmählich in Triphenyl-carbinol über unter Abgabe der Salzsäure.

Bis-[triphenyl-methyl]-harnstoff.

Die Substanz wird durch 1-stdg. Erhitzen von 0.5 g Harnstoff und 4.7 g Triphenyl-chlor-methan in 20 ccm absol. Pyridin auf dem siedenden Wasserbad, Versetzen der abgekühlten Lösung mit etwa 100 ccm Wasser und mehrfaches Umkrystallisieren des ausfallenden Rohprodukts aus viel Alkohol (Tierkohle) in einer Ausbeute von 2.8 g in Form von weißen Nadeln erhalten, die bei 243° zu sintern beginnen und bei 245° schmelzen und die, lufttrocken, 2 Mol. Krystall-Alkohol enthalten.

0.1223 g Sbst. (lufttr.) verloren beim Trocknen bei 78° und 13 mm über P_2O_5 17.5 mg.

Ber. (2 C_6H_5O) 14.47. Gef. 14.31.

0.1031 g Sbst. (getrocknet): 0.3241 g CO_2 , 0.0561 g H_2O . — 0.1739 g Sbst. (getrocknet): 8.0 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{20}H_{23}ON_2$ (544.28). Ber. C 85.99, H 5.93, N 5.15. Gef. C 85.73, H 6.09, N 5.36.

Die Substanz ist in Äther und Aceton unlöslich, schwer löslich in Methanol, Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und warmem Eisessig.

Gegen Alkali ist die Substanz selbst bei 3-stdg. Kochen mit 10% KOH in Alkohol widerstandsfähig. Dagegen wird sie durch Salzsäure in Methanol (2%) bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen gespalten.

⁷⁾ B. 42, 2625 [1909].

Triphenylmethyl-thioharnstoff.

Die Substanz wird auf die gleiche Weise wie das vorige Harnstoff-Derivat durch 1-stdg. Erhitzen der äquivalenten Mengen Thioharnstoff und Triphenyl-chlor-methan in absol. Pyridin erhalten und aus Benzol mehrfach umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 222° (unt. Zers.).

0.1552 g Sbst. (lufttr.): 0.4300 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1133 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 756 mm) — 0.2084 g Sbst.: 0.1520 g BaSO₄.

C₃₀H₁₈N₂S (318.32). Ber. C 75.43, H 5.70, N 8.80, S 10.07.
Gef. „ 75.58, „ 5.63, „ 8.52, „ 10.02.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Methanol, Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer bis unlöslich in Äther und Ligroin. Das Verhalten gegen Alkali und gegen Säure ist dasselbe wie beim Harnstoff-Derivat.

N-Triphenylmethyl-glykokoll-äthylester.

Eine Lösung von 10 g salzsaurem Glykokoll-ester und 19 g Triphenyl-chlor-methan in 150 ccm absol. Pyridin wird 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und der ausfallende Sirup durch Kneten unter mehrfach gewechseltem Wasser in eine feste krystallinische Masse übergeführt. Die an der Luft getrocknete Substanz wird aus der dreifachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. 114°. Ausbeute 15 g oder 61% d. Th.

0.1124 g Sbst. (lufttr.): 0.3292 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.2310 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 754 mm).

C₂₃H₂₀O₂N (345.31). Ber. C 79.96, H 6.71, N 4.05. Gef. C 79.90, H 6.88, N 4.06.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Essigester, schwerer in Methanol und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin. Durch 1-stdg. Kochen mit 5-proz. alkohol. Kalilauge wird neben der Verseifung der Estergruppe auch der Triphenylmethyl-Rest, als Carbinol, abgespalten. Läßt man dagegen auf 4 g feingepulverten Ester 80 ccm 2-proz. alkohol. Kalilauge, unter zeitweisem Schütteln bis zur völligen Lösung, zwei Tage einwirken, so kann durch Versetzen mit dem doppelten Volumen Wasser und Ansäuern mit Essigsäure das

N-Triphenylmethyl-glykokoll

als zunächst amorphe weiße Substanz erhalten werden. Durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus 10 Thn. Alkohol wird die Säure in kleinen Prismen erhalten, die gegen 168° zu einem trüben gelben Sirup schmelzen und sich über 180° unter schwacher Gasentwicklung zersetzen. Ausbeute 2.4 g oder 66% d. Th.

0.1352 g Sbst. (lufttr.): 0.3942 g CO₂, 0.0743 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 6.2 ccm N (21°, 752 mm).

C₂₁H₁₉O₂N (317.21). Ber. C 79.46, H 6.04, N 4.41. Gef. C 79.55, H 6.15, N 4.65.

Die Säure ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, ebenso in warmem Methanol, Alkohol, Benzol, Essigester, sehr schwer bis unlöslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

Durch 1/2-stdg. Kochen mit 10-proz. alkohol. Kalilauge wird der Triphenylmethyl-Rest abgespalten.

Das Natriumsalz der Säure erhält man durch Auflösen in der berechneten Menge 5-proz. Natronlauge (schwach erwärmen) und Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck. Der Rückstand wird aus Wasser in haarfeinen Nadelchen krystallisiert

erhalten. Das Salz schmilzt gegen 100° unter Abgabe von Krystallwasser, wird dann wieder fest und schmilzt von neuem unter Braunfärbung erst bei $265\text{--}266^{\circ}$. Die Ausbeute beträgt etwa 90% d. Th.

Lufttrocken verliert das Salz beim Trocknen (13 mm, P_2O_5 , erst 56° , dann 78° , zuletzt 100°) etwa 7 Mol. Krystallwasser:

0.2246 g Sbst. verloren 59.1 mg. — Ber. 27.09. Gef. 26.31.

0.1641 g Sbst. (wasserfrei): 0.4452 g CO_2 , 0.0799 g H_2O . — 0.1114 g Sbst.: 0.0223 g Na_2SO_4 .

$C_{11}H_{18}O_2NNa$ (339.26). Ber. C 74.31, H 5.35, Na 6.78. Gef. C 74.01, H 5.45, Na 6.48.

Das Kupfersalz wird durch Erhitzen der Lösung der Säure in Alkohol mit einem kleinen Überschuß von Kupferacetat, Filtrieren und Abkühlen des Filtrats in lila gefärbten Krystallen erhalten. Zur Reinigung wird es in heißem Methanol gelöst und die beim Erkalten einsetzende Krystallisation durch Zugabe von Aceton vervollständigt. Beim Erhitzen im Röhrchen tritt von etwa 100° an allmähliches Verblässen des lila gefärbten Salzes ein, dann färbt es sich grün und zersetzt sich gegen 159° unter Braunfärbung. Die lufttrockne Substanz enthält fast $\frac{1}{3}$ Mol. Krystall-Alkohol, die bei 13 mm, und 100° über P_2O_5 ziemlich rasch abgegeben werden:

0.1462 g Sbst. verloren 17.2 mg. — Ber. 12.12. Gef. 11.77.

0.1180 g Sbst. (getrocknet): 0.0135 g CuO.

$C_{42}H_{38}N_2O_4Cu$ (696.09). Ber. Cu 9.13. Gef. Cu 9.14.

0.1061 g Sbst. (lufttr.): 0.2645 g CO_2 , 0.0569 g H_2O .

$C_{42}H_{38}O_4N_2Cu + 3 CH_3OH$ (792.20). Ber. C 68.20, H 6.10, Gef. C 68.01, H 6.00.

N-Triphenylmethyl-*d*, *l*-alanin-äthylester.

Eine Lösung von 7 g freiem *d*, *l*-Alanin-ester in 50 ccm absol. Pyridin wird mit 16.8 g Triphenyl-chlor-methan auf dem Wasserbad 4 Stdn. erhitzt (Ausschluß von Wasser), das beim Erkalten sich abscheidende salzsaure Pyridin durch Zusatz von wenig Wasser in Lösung gebracht, dann mit Äther aufgenommen, nacheinander mit einer Lösung von Kaliumbisulfat, dann Kaliumbicarbonat, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten unter vermindertem Druck eine gelbe Masse, die zweimal mit Tierkohle aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert wird. Farblose Prismen, die bei 100° schmelzen. Ausbeute 7 g, d. i. etwa 43% d. Th.

0.1112 g Sbst. (lufttr.): 0.3257 g CO_2 , 0.0714 g H_2O . — 0.2005 g Sbst.: 7.1 ccm N (20° , 759 mm).

$C_{24}H_{28}O_2N$ (359.33). Ber. C 80.18, H 7.01, N 3.90. Gef. C 79.91, H 7.18, N 4.12.

Der Ester löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch 2-stdg. Kochen mit alkohol. Kali (5%) wird die Estergruppe verseift und der Triphenylmethyl-Rest abgespalten. Kocht man nur $\frac{1}{4}$ Stde., so läßt sich auf die gleiche Weise, wie oben beim Glykokoll-Derivat beschrieben, die freie Säure gewinnen.

N-Triphenylmethyl-*d*, *l*-alanin

wird durch Lösen in Alkali (vorsichtig erwärmen), Filtrieren, Fällern mit Essigsäure und Umkrystallisieren aus wenig gewöhnlichem Alkohol krystallinisch erhalten. Nach den Analysen enthält die lufttrockne Substanz $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Alkohol, der beim Trocknen bei 100° , 13 mm über P_2O_5 , nur unvollkommen entweicht.

0.1246 g Sbst. (lufttr.): 0.3568 g CO_2 , 0.0752 g H_2O .

$C_{22}H_{21}O_2N + \frac{1}{2} C_2H_5OH$ (354.32). Ber. C 77.93, H 6.83. Gef. C 78.12, H 6.75.

0.1226 g Sbst. verloren beim Trocknen (s. o.) 3.9 mg. — Ber. ($\frac{1}{2} C_2H_5O$) 3.25. Gef. 3.18.

Die Substanz löst sich leicht in Benzol, schwerer in Methanol und Alkohol und ist in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich.

Das Natriumsalz wird in der gleichen Weise wie die entsprechende Glykokoll-Verbindung (s. o.) erhalten. Es ist eine recht hygroskopische Substanz, die zur Analyse bei 100° und 13 mm über P₂O₅ getrocknet wird.

0.1839 g Sbst.: 0.5016 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.1203 g Sbst.: 0.0233 g Na₂SO₄, C₂₂H₂₀O₂NNa (353.28). Ber. C 74.76, H 5.70, Na 6.51. Gef. C 74.41, H 5.94, Na 6.27.

N-Triphenylmethyl-glycyl-glycin-äthylester.

Die Substanz wird auf die gleiche Weise wie das Glykokoll-Derivat erhalten und aus 7 Volumteilen gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 54% d. Th. Schmp. 161°.

0.1858 g Sbst. (lufttr.): 0.5107 g CO₂, 0.1107 g H₂O. — 0.2588 g Sbst.: 16.1 ccm N (23°, 758 mm).

C₂₅H₂₆O₃N₂ (402.36). Ber. C 74.59, H 6.51, N 6.96. Gef. C 74.58, H 6.62, N 7.15.

Die Substanz ist bis auf Ligroin und Petroläther in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Beim 2-stdg. Kochen mit alkohol. Kalilauge (5%) wird, neben anderen Verseifungen, der Triphenylmethyl-Rest als Carbinol abgespalten. Kocht man nur 1/2 Stde., so läßt sich auf die oben schon beim Glykokoll-Derivat beschriebene Weise

N-Triphenylmethyl-glycyl-glycin

gewinnen. Das mit Essigsäure gefällte Rohprodukt wird aus etwa 30 Volumteilen Methanol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 60% d. Th. Die Substanz bildet Prismen und Blättchen (aus Methanol) oder Nadeln (aus Alkohol oder Essigester), die gegen 175° schwach zu sintern beginnen und bei 180° unter Braunfärbung schmelzen.

0.1088 g Sbst. (lufttr.): 0.2938 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 8.6 ccm N (24°, 767 mm).

C₂₃H₂₂O₃N₂ (374.32). Ber. C 73.77, H 5.93, N 7.48. Gef. C 73.67, H 5.89, N 7.46.

Die Substanz ist in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol so gut wie unlöslich, sehr schwer löslich in Chloroform, leichter in Methanol, Alkohol, Essigester und Aceton. Beim längeren Kochen mit alkohol. Kalilauge wird der Triphenylmethyl-Rest abgespalten.

Das Natriumsalz wird auf die oben beschriebene Weise dargestellt und aus wenig Wasser krystallinisch (seideglänzende Blättchen) erhalten. Das bei 100° und 13 mm Druck über P₂O₅ getrocknete Salz beginnt sich gegen 250° zu verfärben, ist gegen 300° noch nicht geschmolzen.

0.1074 g Sbst. (getrocknet): 0.2714 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 0.0204 g Na₂SO₄.

C₂₃H₂₁O₃N₂Na (396.32). Ber. C 69.67, H 5.34, Na 5.80. Gef. C 68.94, H 5.51, Na 5.61.

N-Triphenylmethyl-diphenylamin.

Eine Lösung von 6 g Diphenylamin und 12 g Triphenylchlor-methan in 20 ccm absol. Pyridin wird 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt (Ausschluß von Feuchtigkeit). Beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem dichten Krystallbrei. Der Niederschlag wird nach dem Absaugen durch Waschen mit Alkohol möglichst von Pyridin befreit, schließlich mit 40 ccm Alkohol kurze Zeit ausgekocht (Rückflußkühler) und nach dem Ab-

saugen der ungelöste Anteil aus 120 ccm Toluol zweimal umkrystallisiert. Die Substanz scheidet sich in feinen Nadeln ab, die nach dem Waschen erst mit viel Alkohol, dann mit Äther den Schmp. 240° zeigen.

0.1133 g Sbst.: 0.3768 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 4.65 ccm N (19°, 754 mm).

C₃₁H₂₅N (411.37). Ber. C 90.47, H 6.13, N 3.40. Gef. C 90.73, H 6.25, N 3.28.

Die Molekulargewichts-Bestimmung ergab bei Toluol — 18.45 g — als Lösungsmittel die folgenden Werte:

0.1345 g, 0.3565 g, 0.5766 g Sbst.: Siedepunkts-Erhöhung 0.052°, 0.153°, 0.251° (K = 32.4).

Ber. Mol.-Gew. 411. Gef. Mol.-Gew. 464, 409, 403.

Die Substanz ist in Methanol, Alkohol, Aceton und Petroläther so gut wie unlöslich, sehr schwer löslich in Ligroin und Eisessig, leicht in der Wärme in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Essigester, Toluol, Xylol und Nitrobenzol.

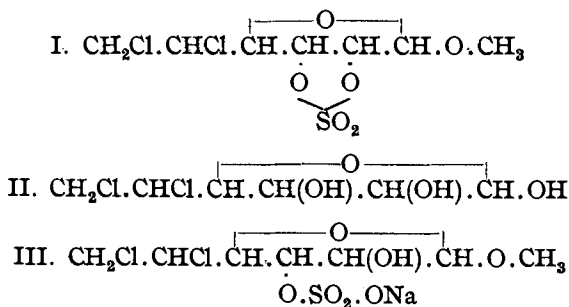
Eine Abspaltung des Triphenylmethyl-Restes gelang bisher weder mit sauren noch mit alkalischen Mitteln. Konz. Schwefelsäure löst die Substanz zum Teil und langsam. Es tritt dabei aber nicht Verseifung in Diphenylamin und Triphenyl-carbinol ein⁸⁾, sondern es treten andere noch nicht näher untersuchte Veränderungen auf.

170. Burokhardt Helferich, Gottfried Sprock und Eduard Besler: Über ein *d*-Glucose-5.6-dichlorhydrin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. März 1925.)

Die Konstitution des vor längerer Zeit beschriebenen α -Methyl-*d*-glucosid-dichlorhydrin-sulfats¹⁾ war bisher nach der Stellung der Cl-Atome und des Schwefelsäure-Restes unbekannt geblieben. Da die Substanz als gut krystallisierendes Derivat der *d*-Glucose für eine Reihe von Synthesen und Umsetzungen ein wertvolles Zwischenprodukt zu sein verspricht, haben wir uns weiter mit ihr beschäftigt und in der Konstitutionsbestimmung einen erheblichen Schritt vorwärts getan. Unter den weiter unten angegebenen Voraussetzungen ist als Ergebnis der Versuche dieser Arbeit die Formel I anzusehen.



⁸⁾ A. 381, 214 [1911].

¹⁾ B. 54, 1082 [1921].