

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Hantzsch für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.

300. Julius v. Braun und Joseph Reutter: Über Benzo-poly-methylen-Verbindungen (XII.¹⁾).

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

(Eingegangen am 27. Juli 1926.)

Das Chlorid der α -Hydrindyl-essigsäure (I) läßt sich, früheren Versuchen zufolge²⁾, auch nicht spurenweise zum intramolekularen Ringschluß (III) mit Aluminiumchlorid zwingen, ein Verhalten, das auf den ersten Blick unverständlich erscheint, jedoch plausibel wird, sobald man die Verhältnisse räumlich am Modell prüft: der Ringschluß ist nur zugleich mit dem Auftreten einer sehr erheblichen Spannung möglich. Man findet nun leicht, daß die Bildung der drei zu III ring-homologen Verbindungen VII, X und XIV ebenso wie die von III einem außerordentlichen Widerstand begegnen muß, wenn die C-Atome der darin vertretenen Sechsringe in einer Ebene liegen, daß dagegen ein fast spannungsloser Zustand, also auch eine relativ leichte Bildung, zu erwarten ist, wenn sich die C-Atome auf mehrere Ebenen verteilen. Zur Prüfung dieser Verhältnisse zogen wir als Ketten-Homologes des α -Hydrindyl-essigsäurechlorids (II) das Chlorid der β - α' -Hydrindyl-propionsäure (VI) und als Ring-Homologe zu II und VI die Chloride der α -Tetraalyl-essigsäure (IX) und der β - α' -Tetraalyl-propionsäure (XIII) heran: in allen drei Fällen zeigte sich, daß sich die Ringschlüsse recht bequem durchführen lassen, so daß man in diesen Versuchen eine neue, kräftige Stütze für die immer mehr Boden gewinnende Annahme von Sachse und Mohr bezüglich der nicht ebenen Anordnung von C-Atomen in Kohlenstoff-Sechsringen zu erblicken hat.

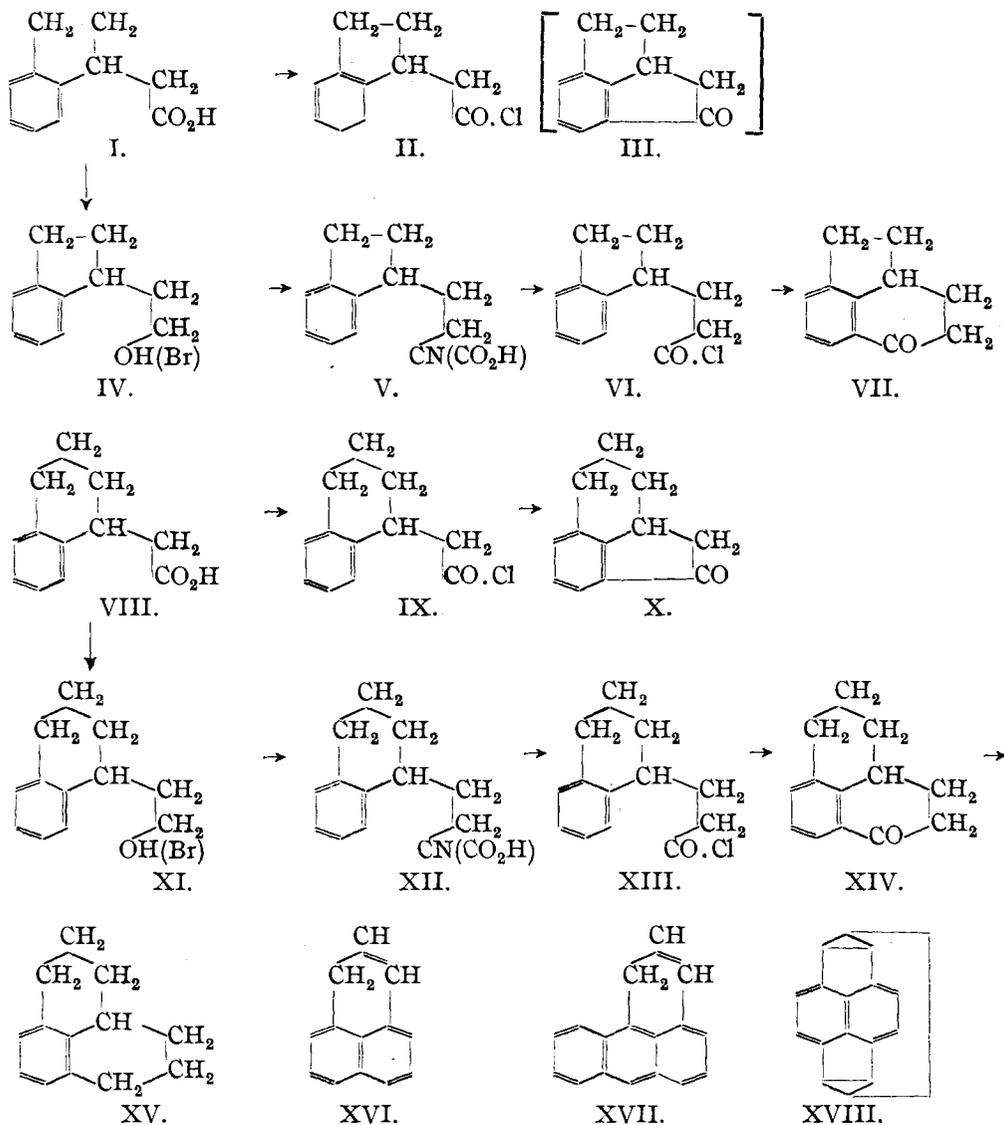
Die leichte Gewinnung der Ring-Ketone VII und X mit dem Atom-Skelett des Tetrahydro-acenaphthens ist in präparativer Beziehung nicht ohne Interesse, da die Verbindungen im Gegensatz zur leicht verlaufenden Oxydation des Tetralins zu α -Tetralon³⁾ aus Tetrahydro-acenaphthen (Tetraphthen) nicht gewonnen werden können: die Lötstelle —CH des hydrierten Fünf- und Sechs-Rings ist gegen oxydative Eingriffe zu empfindlich, um lediglich die Oxydation einer dem Benzol-Kern benachbarten CH_2 -Gruppe zum Carbonyl zuzulassen. Für präparativ vielleicht noch wichtiger halten wir indessen die Gewinnung des Ketons XIV. Es leitet sich vom tricyclischen Kohlenwasserstoff XV ab, in den es sich durch Reduktion überführen läßt, und dessen wasserstoff-ärmere Stammsubstanz XVI⁴⁾ in ihrem Aufbau eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Benzanthren XVII zeigt;

¹⁾ Die XI. Abhandlung (B. 56, 2332 [1923]) ist aus Versehen als Abhandlung X registriert worden.

²⁾ J. v. Braun, E. Danziger und Z. Köhler, B. 50, 56 [1917].

³⁾ G. Schroeter, D. R. P. 346948; C. 1922, II 1141.

⁴⁾ deren Abkömmling vermutlich die nach D. R. P. 283066 (Friedländer, XII 497) aus α - bzw. β -Naphthol und Glycerin entstehende Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$ ist.



wir möchten daher für XVI (das wir allerdings noch nicht ganz rein haben fassen können) die Bezeichnung Benznaphthen, für XV Hexahydrobenznaphthen und für XIV Hexahydrobenznaphthen- α -keton vorschlagen. Mit Rücksicht auf die außerordentliche Beständigkeit des Kohlenstoff-Skeletts im Pyren (XVIII) halten wir es nun für außerordentlich wahrscheinlich, daß diejenigen Operationen, die vom α -Tetralon über die α -Tetraleylessigsäure zum Hexahydrobenznaphthen-keton führen, dieses in ein tetracyclisches System mit der Kohlenstoff-Anordnung des Pyrens werden verwandeln lassen, ja daß man diesen, den zentralen aromatischen Kern umgebenden Kranz von Ringen noch um ein, zwei oder gar drei weitere Glieder

wird erweitern können. Auch für VII und X liegt natürlich dieser weitere synthetische Ausbau im Bereiche der Möglichkeit, wenn auch die Gegenwart von Fünf-Ringen Komplikationen nicht ausgeschlossen erscheinen läßt.

Beschreibung der Versuche.

6-Tetraphthen-keton (VII)⁵⁾,

Der aus α -Hydrindyl-essigsäure-ester gewonnene β - α' -Hydrindyl-äthylalkohol (IV)⁶⁾ läßt sich mit Bromwasserstoffsäure ziemlich schwer in das zugehörige Bromid verwandeln: man erwärmt am besten 2-mal hintereinander je 6 Stdn. auf 120° und verwendet jedesmal die 3-fache Menge rauchender Säure. Das Bromid stellt ein wasserhelles, ziemlich dickes, sich im Licht gelblich färbendes Öl vom Sdp. 145—147° unter 16 mm dar.

0.1622 g Sbst.: 0.1341 g AgBr. — C₁₁H₁₃Br. Ber. Br 35.50. Gef. Br 35.21.

Das Nitril der β - α' -Hydrindyl-propionsäure (V) kann aus dem Bromid sehr glatt in wäßrig-alkoholischer Lösung gewonnen werden, ist gleichfalls flüssig, besitzt einen unangenehmen Geruch und siedet unter 16 mm bei 160—162°.

0.1156 g Sbst.: 0.3556 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₂H₁₃N. Ber. C 84.20, H 7.6. Gef. C 83.92, H 7.86.

Die mit konz. Salzsäure bei 120° daraus gewonnene β - α' -Hydrindyl-propionsäure krystallisiert sehr leicht, wird von allen organischen Lösungsmitteln leicht gelöst und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 50°.

0.1010 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.79, H 7.36. Gef. C 75.63, H 7.60.

Mit Thionylchlorid läßt sie sich quantitativ in das unter 16 mm bei 155° siedende Säurechlorid VI verwandeln (Ber. Cl 17.04. Gef. Cl 16.84), das mit Ammoniak das gut krystallisierende, nach dem Umlösen aus Holzgeist bei 90° schmelzende Amid liefert.

0.1320 g Sbst.: 0.3682 g CO₂, 0.0941 g H₂O.

C₁₂H₁₃ON. Ber. C 76.19, H 7.93. Gef. C 76.09, H 7.97.

Die Umwandlung des Hydrindyl-propionylchlorids in 6-Tetraphthen-keton haben wir versucht teils in Gegenwart von Petroläther vom Sdp. 60°, teils in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und unter Anwendung von 1 Mol. AlCl₃ durchzuführen: in beiden Fällen findet Ringschluß statt, wenn man bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung auf dem Wasserbad erwärmt, aber die Ausbeuten sind verschieden: sie übersteigen bei Anwendung von Petroläther nicht 20%, erreichen aber beim Arbeiten mit CS₂ 36%. Nach dem Zersetzen der Reaktionsmasse mit Eiswasser und Abdestillieren des Lösungsmittels mit Wasserdampf, kann man das Keton mit Dampf abtreiben, oder einfacher — da es schwer flüchtig ist — ausäthern und von der fast quantitativ zurückgewinnbaren Hydrindyl-propionsäure mit Alkali befreien. Es ist fest, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 85—86°.

0.1654 g Sbst.: 0.5072 g CO₂, 0.1053 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.72, H 6.98. Gef. C 83.63, H 6.99.

⁵⁾ Wegen der Bezifferung der C-Atome vergl. B. 55, 1682 [1922].

⁶⁾ B. 50, 62 [1917].

Das Semicarbazon scheidet sich in wäßrig-alkoholischer Lösung sehr schnell ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 228—230°.

0.0808 g Subst.: 0.2008 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₁₃H₁₅ON₃. Ber. C 68.12, H 6.55. Gef. C 67.82, H 6.78.

Das Oxim bildet sich ähnlich leicht, krystallisiert gut und schmilzt bei 199°.

0.1290 g Subst.: 0.3632 g CO₂, 0.0817 g H₂O.

C₁₂H₁₃ON. Ber. C 77.00, H 6.95. Gef. C 76.78, H 7.08.

Mit Natrium und Alkohol wird es zum 6-Amino-tetraphthen reduziert, das um 170° (14 mm) siedet, in Eis-Kochsalz erstarrt und an der Luft rapide Kohlensäure anzieht; es wurde daher in Form seines gut krystallisierten, bei 230° (nach vorherigem Dunkelwerden) schmelzenden Chlorhydrats analysiert.

0.0828 g Subst.: 0.2079 g CO₂, 0.0556 g H₂O.

C₁₂H₁₆NCl. Ber. C 68.76, H 7.64. Gef. C 68.51, H 7.51.

Das Pikrat der Base färbt sich von 230° ab dunkel und schmilzt bei 246°, die Acetylverbindung bei 168°, der Phenyl-sulfoharnstoff bei 166°.

Reduziert man das 6-Keto-tetraphthen mit Natrium und feuchtem Äther, so erhält man mit fast 50% Ausbeute ein dickes, auch bei tagelangem Abkühlen nicht erstarrendes Öl, das geruchlos ist, unter 18 mm bei 158—160° siedet und sich als 6-Oxy-tetraphthen erweist.

0.1364 g Subst.: 0.4136 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₁₂H₁₄O. Ber. C 82.90, H 8.22. Gef. C 82.73, H 8.04.

2-Tetraphthen-keton (X).

Die sehr langsam krystallisierende α -Tetraalyl-essigsäure (VIII)⁷⁾, die vom α -Tetralon aus auch beim Arbeiten mit größeren Mengen mit fast 60% Ausbeute zugänglich ist (z. B. 215 g Säure aus 300 g Keton), läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren, und zwar liegt der Siedepunkt unter 16 mm bei 195—197°. Ihr Chlorid (IX) bildet sich leicht mit Thionylchlorid und siedet unter 15 mm bei 160—162°.

Auch hier arbeitet man, um den Ringschluß zu X zu bewerkstelligen, am besten in Schwefelkohlenstoff-Lösung. Wenn man so verfährt, wie bei der Darstellung der isomeren 6-Keto-Verbindung, so erhält man das Rohketon X in einer sehr guten Ausbeute (60%), aber noch nicht völlig rein (Schmp. 75—80°). Die völlige Reinigung gelingt erst durch Überdestillieren mit Wasserdampf und dann durch Umkrystallisieren aus Petroläther, wobei die Ausbeute auf 40% sinkt.

Das reine Keton stellt eine schneeweiße, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Krystallmasse dar, die bei 102° schmilzt.

0.1860 g Subst.: 0.5694 g CO₂, 0.1191 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.72, H 6.98. Gef. C 83.50, H 7.16.

Es liefert, wie das isomere Keton VII, sehr leicht ein aus Methylalkohol gut krystallisierendes Oxim vom Schmp. 178°:

0.1559 g Subst.: 10.2 ccm N (26°, 759 mm). — C₁₂H₁₃O.N. Ber. N 7.48. Gef. N 7.51,

und ein ebenso gut krystallisierendes Semicarbazon, das bei 196° schmilzt.

0.1086 g Subst.: 17.6 ccm N (24°, 761 mm). — C₁₃H₁₅ON₃. Ber. N 18.34. Gef. N 18.61.

⁷⁾ J. v. Braun, H. Gruber und G. Kirschbaum, B. 55, 3664 [1922]; vergl. auch G. Schroeter, B. 58, 719 [1925].

Hexahydro-benznaphthen- α -keton (XIV).

Der durch die Formeln VIII bis XIV vorgezeichnete Weg umfaßt zwar eine Reihe von Etappen, läßt sich aber ohne besondere Schwierigkeiten zurücklegen.

Der β - α' -Tetra-lyl-äthylalkohol (IX) kann aus dem Ester der α -Tetra-lyl-essigsäure durch Natrium-Alkohol-Reduktion in einer Ausbeute von 40% gewonnen werden⁸⁾ und stellt eine dicke, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 175—176° unter 14 mm dar.

0.1596 g Sbst.: 0.4768 g CO₂, 0.1313 g H₂O.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81.81, H 9.09. Gef. C 81.51, H 9.20.

Auch hier, wie beim niederen Ringhomologen IV, ist zum vollständigen Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom eine 2-malige Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure erforderlich. Das β - α' -Tetra-lyl-äthylbromid ist wasserhell, färbt sich am Licht etwas gelblich und siedet unter 13 mm bei 165—167°. Ausbeute 90%.

0.2164 g Sbst.: 0.1690 g AgBr. — C₁₂H₁₆Br. Ber. Br 33.45. Gef. Br 33.23.

Das in fast quantitativer Ausbeute zu fassende Nitril der β - α' -Tetra-lyl-propionsäure (XII) ist wasserhell, riecht unangenehm und siedet unter 12 mm bei 182—184°.

0.2054 g Sbst.: 0.6318 g CO₂, 0.1537 g H₂O.

C₁₃H₁₅N. Ber. C 84.30, H 8.10. Gef. C 83.91, H 8.37.

Die daraus mit Salzsäure bei 120° entstehende β - α' -Tetra-lyl-propionsäure ist fest und, außer in Petroläther, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 83°.

0.1432 g Sbst.: 0.4005 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₂. Ber. C 76.52, H 7.84. Gef. C 76.32, H 7.62.

Wenn man das daraus in der üblichen Weise entstehende Chlorid XIII (Sdp. 172—174° unter 14 mm) mit Aluminiumchlorid behandelt, so findet der Ringschluß zu XIV in noch etwas größerem Umfang als bei X statt, denn man kann das Hexahydro-benznaphthen- α -keton nach dem Reinigen des Rohprodukts durch Wasserdampf-Destillation mit einer Ausbeute von 45% fassen, falls man nicht allzu große Mengen Säurechlorid in einer Operation verarbeitet. Bei größeren Mengen sinkt die Ausbeute auf 35%. Das Keton ist, wie die zwei bereits beschriebenen, fest, etwas weniger löslich in Methyl- und Äthylalkohol und schmilzt bei 72°.

0.1911 g Sbst.: 0.5856 g CO₂, 0.1330 g H₂O.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 83.87, H 7.52. Gef. C 83.60, H 7.70.

Das Oxim und das Semicarbazon bilden sich beide leicht in wäßrig-alkoholischer Lösung und lassen sich gut aus Holzgeist umkrystallisieren. Das erstere schmilzt bei 159—160°, das letztere bei 235°.

0.2789 g Sbst.: 16.1 ccm N (28°, 758 mm). — C₁₃H₁₆ON. Ber. N 6.9. Gef. N 6.65.

0.1466 g Sbst.: 22 ccm N (26°, 755 mm). — C₁₄H₁₇ON₃. Ber. N 17.35. Gef. N 17.11.

Reduziert man das Keton 12 Stdn. nach Clemmensen, so erhält man ein beim Erkalten nicht erstarrendes Öl, welches sich mit Wasserdampf — einen zähen Rückstand hinterlassend — etwa zur Hälfte verflüchtigt. Das Übergehende (XV) siedet nach gutem Trocknen unter 14 mm bei 132—135°

⁸⁾ Fast der ganze Rest ist als Säure zu fassen, die ein zweites Mal für die Reaktion Verwendung finden kann.

und stellt eine farblose, ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch dar.

0.1763 g Sbst.: 0.5842 g CO₂, 0.1471 g H₂O.

C₁₃H₁₆. Ber. C 90.67, H 9.33. Gef. C 90.35, H 9.33.

$d_4^{25} = 1.027$, $n_D^{25} = 1.5636$. Mol.-Refr. C₁₃H₁₆ $\sqrt[3]{}$ 54.24. Gef. Mol.-Refr. 54.48.

Für das genaue Studium der Dehydrierung des Hexahydro-benznaphthens und die Isolierung des reinen Benznaphthens (XVI) reichte die uns zur Verfügung stehende Menge noch nicht aus. Wir möchten daher, ohne jetzt schon auf die vorläufigen Versuche einzugehen, die Beschreibung auf einen späteren Zeitpunkt verschieben.

301. K. Poller: Über die Farbenreaktion von Sakaguchi.

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. August 1926.)

Im Jahre 1924 teilte S. Sakaguchi¹⁾ eine neue Farbenreaktion für sämtliche Eiweißkörper mit, die dadurch noch wesentlich an Wert gewinnt, daß sie nur durch eine einzige Amino-säure des Protein-Moleküls bedingt ist, nämlich das Arginin (X), welches auch in freier Form in gleicher Weise reagiert.

Die Reaktion wird ausgeführt, indem man zu etwa 2 ccm einer 1-proz. Eiweiß- oder Arginin-Lösung, die mit 15-proz. NaOH stark alkalisch gemacht wurde, zuerst einige Tropfen einer 0.1-proz. α -Naphthol-Lösung (in 70-proz. Alkohol) und dann einige Tropfen einer ca. 5-proz. Natriumhypochlorit-Lösung zügigt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit deutlich weinrot. Die Farbe wird nicht so intensiv bzw. kann wegen Braunfärbung nicht einwandfrei erkannt werden, wenn die NaOCl-Lösung durch den Einfluß des Lichtes oder zu langes Stehen zu schwach geworden ist, oder wenn die Naphthol-Lösung nicht aus reinem weißen α -Naphthol hergestellt wurde. Die Natriumhypochlorit-Lösung fand ich beim Aufbewahren im Dunkeln ca. 4—5 Wochen brauchbar. Ein Überschuß von Naphthol oder NaOCl muß vermieden werden, da sonst im ersten Fall eine störende, bräunliche Färbung und im zweiten ein baldiges Verblässen der Rotfärbung eintritt.

Sakaguchi hat nun eine ganze Reihe von Eiweißkörpern mit seiner Probe untersucht, von denen das Edestin dank seinem hohen Arginin-Gehalt die Färbung ganz besonders intensiv ergab. Ich fand auch das Elastin als positiv. Von diesem Eiweißkörper hatten ursprünglich E. Bergh²⁾ und S. G. Hedin³⁾ das Fehlen des Arginins behauptet, bis A. Kossel und Fr. Kutscher⁴⁾ auch im Elastin das Vorhandensein dieser Amino-säure auf präparativem Wege erwiesen. Diese Angabe wird durch den von mir beobachteten positiven Ausfall der Farbenreaktionen nach Sakaguchi bestätigt.

Sakaguchi dehnte seine Untersuchungen auch auf arginin-ähnliche Körper aus, fand seine Reaktion aber nur noch positiv bei α -Guanidino-n-buttersäure (VII) und Glykocyamin (V), während sie negativ ausfiel bei Guanidin (XI), Glykocyamidin (XV), Nitro-arginin (XVIII),

¹⁾ S. Sakaguchi, Journ. Biochem. 5, 13, 133 [1925]; C. 1925, IV 1547, 1926, I 1419.

²⁾ E. Bergh, H. 25, 337 [1898]. ³⁾ S. G. Hedin, H. 25, 344 [1898].

⁴⁾ A. Kossel und Fr. Kutscher, H. 25, 551 [1898].