

in der Weise verfährt, daß man das Amin in den auf ca. 160° erhitzten Acetessigester einträgt und das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit bei dieser Temperatur erhält⁵⁾. Beim Erkalten scheidet sich bereits der größte Teil des gebildeten Arylids in sehr reiner Form krystallinisch ab. Aus der Mutterlauge erhält man durch Einengen im Vakuum einen weiteren Anteil, der die Gesamtausbeute auf über 90% d. Th. bringt. Bei dieser Arbeitsweise verläuft die Reaktion stets glatt und ohne Bildung harziger Nebenprodukte. Ich habe nach diesem Verfahren Anilin, *p*-Tolnidin, *p*-Xylidin, *o*- und *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin und *m*-Amino-*p*-kresol-methyläther mit Acetessigester kondensiert und in allen Fällen mehr als 90% der theoretisch möglichen Menge an Arylid erhalten.

145. Heinz-Werner Schwechten: Über die angeblichen *meri*-chinoiden Verbindungen aus Diphenyl-*p*-phenylendiamin und Triarylcarbonium-salzen. (Bemerkung zu der Arbeit von I. Lifschitz: „Über die Konstitution farbloser und farbiger Tritan-Derivate“¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 21. Februar 1931.)

In der angeführten Arbeit wird von Lifschitz mitgeteilt, daß eine Chloroform-Lösung von *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin durch Chinone + verd. wäßrige Salzsäure bzw. durch „chinoide“ Salze intensiv blaugrün bis smaragdgrün gefärbt wird; das Diphenyl-*p*-phenylendiamin wird von ihm daraufhin „geradezu als Reagens auf chinoide Struktur, insbesondere von Salzen“ empfohlen²⁾. Lifschitz führt diese Farbreaktion darauf zurück, daß die jeweiligen chinoiden Verbindungen (evtl. unter Beteiligung von Säure) sich an das Diphenyl-*p*-phenylendiamin unter Bildung von *meri*-chinoiden³⁾ Salzen addieren. In Wirklichkeit ist diese Reaktion jedoch, wie ich gefunden habe, kein Additionsvorgang, sondern ein Oxydationsvorgang, d. h. diese Reaktion geben alle genügend starken Oxydationsmittel, darunter z. B. Dibenzoylsuperoxyd, dagegen bei weitem nicht alle Chinone; denn schon z. B. 2.5-Dimethoxy- und -Diäthoxy-chinon, β - und α -Naphthochinon zeigen die Reaktion infolge ihres zu niedrigen Oxydationspotentials nicht mehr.

Der Träger der bei dieser Reaktion auftretenden Farbe ist jedesmal das aus dem Amin durch Oxydation in Gegenwart von Säure entstehende

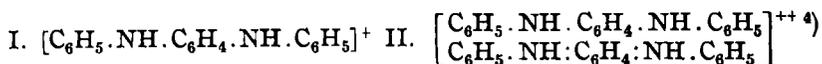
⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Anmld. 66 077, IV. 12. o. 2; eingereicht am 14. Juli 1926.

¹⁾ B. 64, 161 [1931].

²⁾ l. c., S. 176ff.

³⁾ Im folgenden sollen derartige Additions-Verbindungen zum Unterschiede von den eigentlichen *meri*-chinoiden Salzen, die, wenn man sie dimolekular formuliert, immer das dem Diamin entsprechende Diimoniumsalz als chinoide Komponente enthalten, als gemischte *meri*-chinoide Verbindungen bezeichnet werden. Man ist allerdings heute wohl allgemein dazu übergegangen, die *meri*-chinoiden Salze nach dem Vorgange von E. Weitz (E. Weitz u. Mitarbeiter, B. 57, 153 [1924], 59, 432 [1922], H. W. Schwechten, Dissertat., Halle 1928; s. a. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., 1927, S. 298) monomolekular zu formulieren.

meri-chinoide Kation I bzw. nach der alten dimolekularen Formulierung II.



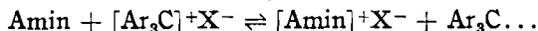
In der Tat erhält man aus Diphenyl-*p*-phenylendiamin in Eisessig sowohl mit Dibenzoylsuperoxyd als auch mit Chinon nach Zusatz von konz. HClO_4 dasselbe *meri-chinoide* Perchlorat, und zwar in fast quantitativer Ausbeute. Ebendasselbe Perchlorat entsteht auch, wenn man zu einer Lösung des Amins in Eisessig eine Eisessig-Lösung der äquimolekularen Menge Anisyl-diphenyl-carbonium-perchlorat bei Zimmer-Temperatur langsam hinzufügt. Ferner erhält man dieses Perchlorat in fast theoretischer Ausbeute beim Vermischen der Chloroform-Lösungen von Amin und Anisyl-diphenyl-carbonium-perchlorat.

Aus der Tatsache, daß aus diesen farbigen Lösungen immer nur ein und dasselbe *meri-chinoide* Perchlorat des Diphenyl-*p*-phenylendiamins, und zwar fast quantitativ, auskristallisiert, kann man wohl den Schluß ziehen, daß die von Lifschitz in diesen Lösungen angenommenen gemischten *meri-chinoiden* Salze mit Chinonen bzw. Triarylcarbonium-salzen als chinoider Komponente zum mindesten in festem Zustande nicht existieren⁵⁾. Daß aber auch in Lösung derartige gemischte *meri-chinoide* Salze nicht vorhanden sind, folgt aus dem spektroskopischen Vergleiche der betreffenden Lösungen: sie erweisen sich spektroskopisch durchaus als identisch, was kaum zu erwarten wäre, wenn der in Lösung befindliche *meri-chinoide* Komplex das eine Mal Diphenyl-chinondiimin, das andere Mal Chinon bzw. Carbonium-perchlorat als chinoider Komponente enthielte.

Da somit die gemischten *meri-chinoiden* Verbindungen aus Diphenyl-*p*-phenylendiamin und Carbonium-salzen nicht existieren, ist der Lifschitzsche Beweis für die chinoider Struktur der Triarylcarbonium-salze gegenstandslos geworden.

Wir haben oben gesehen, daß das Carbonium-perchlorat, wie das Chinon bei der Reaktion mit dem Diphenyl-*p*-phenylendiamin, nur als Oxydationsmittel dient. Beim Chinon ist das ohne weiteres verständlich; es geht dabei in Hydrochinon über, das wir aus der Eisessig-Mutterlauge auch isolieren konnten.

Die Oxydationswirkung der Triarylcarbonium-salze andererseits ist am besten so zu verstehen, daß das Triaryl-carbonium (Triaryl-methyl) durch das Amin aus seinen Salzen verdrängt wird:

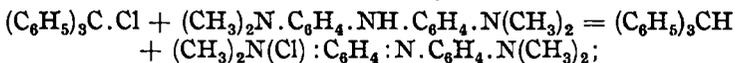


Dabei stellt sich natürlich ein Gleichgewicht ein; da nun aber bei Luft-Zutritt das Triaryl-methyl weiter verändert und dadurch dem Gleichgewicht entzogen wird, muß auch eine Reaktion, deren Gleichgewicht ziemlich weit auf der linken Seite der Gleichung liegt, vollständig nach rechts verlaufen.

⁴⁾ Das Pikrat dieses *meri-chinoiden* Kations ist übrigens schon von J. Piccard, B. 46, 1854 [1913], beschrieben worden.

⁵⁾ Wir sehen dabei ganz ab von der Tatsache, daß es bisher trotz verschiedentlicher Versuche überhaupt noch nicht gelungen ist, irgendwelche gemischten *meri-chinoiden* Salze darzustellen; dies ist ja bekanntlich einer von den Gründen, die von E. Weitz für die monomolekulare Formulierung der *meri-chinoiden* Salze ins Feld geführt werden, s. Fußnote 3.

Diese Reaktion geht also nicht analog der von Wieland⁶⁾ studierten Umsetzung zwischen Triphenyl-chlor-methan und *p, p'*-Tetramethyl-diamino-diphenylamin vor sich, die in einer Nebenreaktion zu Triphenylmethan und Tetramethyl-indamin-Hydrochlorid führt:



denn wir haben aus der Chloroform-Mutterlauge als Zersetzungsprodukt des Triaryl-methyls das Carbinol in einer Ausbeute von ca. 50% als Perchlorat isolieren können.

Wie zu erwarten, werden auch *N, N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin und *N, N'*-Dimethyl-diphenyl-*p*-phenylendiamin durch Anisyl-diphenyl-carbonium-perchlorat sowohl in Eisessig wie in Chloroform ebenso glatt wie Diphenyl-*p*-phenylendiamin zu den entsprechenden *meri*-chinoiden Salzen oxydiert, und hier ist ein anderer Reaktionsverlauf als der angegebene kaum möglich. Dagegen hätte beim *N, N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin als sekundärem Amin vielleicht eine Reaktion eintreten können ähnlich der Umsetzung, die Wieland (l. c.) bei der Einwirkung von Triaryl-chlor-methan auf sekundäre aromatische Amine beobachtet hat. Tatsächlich scheinen derartige Reaktionen auch unter besonderen Umständen (wenn man mit warmen konz. Lösungen arbeitet und die Carbonium-perchlorat-Lösung auf einmal schnell zu der Amin-Lösung hinzusetzt) sowohl in Eisessig wie in Chloroform stattzufinden; die hierbei auftretenden Erscheinungen bedürfen noch einer weiteren genauen Untersuchung. Daß aber unter diesen Bedingungen nicht etwa die von Lifschitz angenommenen Additions-Verbindungen aus Amin und Carbonium-salz entstehen, folgt unter anderem vor allen Dingen daraus, daß beim Dimethyl-diphenyl-*p*-phenylendiamin unter allen Umständen immer nur das *meri*-chinoide Salz diesesamins gebildet wird; in diesem Falle ist eben ein anderer Reaktionsverlauf infolge der tertiären Natur diesesamins nicht möglich.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des *meri*-chinoiden Perchlorats des Diphenyl-*p*-phenylendiamins:

1) in Eisessig mit Dibenzoylsuperoxyd bzw. Chinon als Oxydationsmittel: Eine Lösung von 1.3 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) Amin in 80 ccm Eisessig wird mit einer Lösung von 0.6 g (ca. $\frac{1}{400}$ Mol.) Dibenzoylsuperoxyd bzw. 0.3 g (ca. $\frac{1}{400}$ Mol.) Chinon in ca. 10 ccm Eisessig versetzt, wodurch sie intensiv grün⁷⁾ wird. Auf Zusatz von 1 ccm konz. HClO_4 (70-proz.) färbt sie sich dann tiefblau und läßt sofort das *meri*-chinoide Perchlorat in verfilzten, blauen Nadelchen auskrystallisieren, so daß die Flüssigkeit fast zu einem Brei erstarrt; danach ist die Lösung nur noch wenig gefärbt. Das

⁶⁾ H. Wieland, B. Dolgow u. T. J. Albert, Triaryl-chlor-methane und Diarylamine, B. 52, 893 [1919].

⁷⁾ Daß die Lösung jetzt grün aussieht, statt die blaue Farbe des *meri*-chinoiden Acetats zu zeigen, ist darauf zurückzuführen, daß in Lösung folgendes Gleichgewicht besteht:



Perchlorat wird abgesaugt und mit Eisessig gewaschen⁸⁾. Es verliert den Geruch nach Eisessig beim Liegen an der Luft vollständig und stellt dann eine glänzende, blaue Krystallmasse dar. Ausbeute 1.8 g.

II) in Eisessig mit Anisyl-diphenyl-carbonium-perchlorat als Oxydationsmittel: 1.3 g Amin werden in 80 ccm Eisessig heiß gelöst. Die auf Zimmer-Temperatur abgekühlte Lösung wird allmählich mit 1.8 g (ca. $\frac{1}{200}$ Mol.) Carbonium-perchlorat, in 50 ccm heißem Eisessig gelöst, versetzt; schon nach Zugabe der ersten ccm scheidet die Lösung das Perchlorat in Nadelchen ab. Gegen Schluß bleibt die grüne Mischfarbe längere Zeit bestehen, bevor sie der rein blauen Platz macht. Wenn dann sämtliches Perchlorat auskrystallisiert ist, erscheint die Lösung nur noch schwach grünlichblau gefärbt. Das Perchlorat wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute ca. 1.65 g. Aussehen ähnlich wie oben unter I.

Die luft-trockne, nicht mehr nach Essigsäure riechende Substanz verliert in der Trockenpistole (Wasser) Essigsäure, und zwar auf 1 Mol. Amin $\frac{1}{2}$ Mol., entsprechend der Zusammensetzung: $(C_{18}H_{15}N_2)ClO_4 + \frac{1}{2} CH_3.COOH$. Die Substanz bleibt hierbei deutlich krystallinisch. Die Essigsäure wird auch beim wiederholten Waschen mit Äther abgegeben, wobei das Perchlorat zu einem dunkelgrünen Pulver zerfällt. Das Perchlorat löst sich gut in Methanol, Äthanol, Aceton, wenig in kaltem und heißem Chloroform und in kaltem Eisessig; aus viel heißem Eisessig läßt es sich umkrystallisieren und erscheint dann gewöhnlich in länglichen Blättchen. Durch $SnCl_2$ in Methanol wird es glatt wieder zu dem Amin reduziert, dagegen nur schwierig durch SO_2 . Die blaue konz. Aceton-Lösung wird beim Verdünnen erst grün, dann braun, bleibt aber blau, wenn man sie nach Zusatz von wenig verd. $HClO_4$ verdünnt; die alkohol. Lösungen werden sofort braun beim Zusatz von alkohol. Kaliumacetat-Lösung (s. Fußnote 7).

I. 0.3609 g luft-trockne Sbst.⁹⁾: 0.0328 g = 9.09 % Gew.-Verlust. —

II. 0.2805, 0.2518 g Sbst.: 0.0262, 0.0212 g = 9.34, 8.42 % Gew.-Verlust.

I. 0.3229 g Sbst. (einige Stdn. im Vakuum über Natronkalk aufbewahrt): 0.0234 g = 7.25 % Gew.-Verlust; für $(C_{18}H_{16}N_2)ClO_4 + \frac{1}{2} CH_3.COOH$ ber. 7.69 %.

ClO_4 -Bestimmung¹⁰⁾: I. 0.3265, 0.3232, 0.3206 g (von Essigsäure befreite) Sbst.: 0.1238, 0.1234, 0.1226 g $KClO_4$ = 27.22, 27.40, 27.46 % ClO_4 . — II. 0.2520, 0.2282 g Sbst.: 0.0964, 0.0878 g $KClO_4$ = 27.46, 27.62 % ClO_4 . — Für $(C_{18}H_{16}N_2)ClO_4$ ber. 27.67 % ClO_4 .

Das Amin konnte auf folgende Weise in einer Ausbeute von ca. 90 % d. Th. aus dem Perchlorat zurückerhalten werden: Eine Lösung des Perchlorats in wenig heißem Methanol wurde mit Natriumacetat in Methanol versetzt, dann wurde die nun braune Lösung durch vorsichtigen Zusatz von wäßriger SO_2 -Lösung entfärbt; dabei krystallisierte das Amin in nur ganz schwach grünlichgrau gefärbten Blättchen aus und wurde nach dem gehörigen Verdünnen mit Wasser auf einen Glassintertiegel abfiltriert, getrocknet und gewogen. Im Filtrat konnte bei Substanz I erwartungsgemäß niemals Hydrochinon nachgewiesen werden. Das Amin aus Substanz II hätte, wenn Triarylcarbonium-perchlorat im Komplex vorhanden gewesen wäre, ohne Zweifel

⁸⁾ Aus der Mutterlauge läßt sich im Falle des Chinons das entstandene Hydrochinon nach dem Abdampfen des Eisessigs leicht als Chinhydron isolieren.

⁹⁾ Analysen-Substanz I. mit Chinon, II. mit Carbonium-perchlorat als Oxydationsmittel erhalten.

¹⁰⁾ nach Arndt, B. 59, 446 [1926].

das Triaryl-carbinol enthalten müssen; es löste sich aber fast vollkommen farblos in konz. H_2SO_4 , und erst auf Zusatz eines Tropfens verd. HNO_3 trat die für das Amin charakteristische Rotfärbung ein.

III) in Chloroform mit Anisyl-diphenyl-carbonium-perchlorat. Eine Lösung von 1.3 g Amin in 60 ccm Chloroform wird langsam mit 1.8 g Carbonium-perchlorat in 15 ccm Chloroform versetzt. Zuerst weicht die grüne Mischfarbe sehr schnell der rein blauen des *meri*-chinoiden Perchlorats, und alsbald scheiden sich an der Gefäßwand kleine, dunkle Kryställchen ab. Gegen Ende verschwindet die grüne Mischfarbe nur langsam; es hat den Anschein, als sei Luft-Sauerstoff nötig, damit die Lösung den rein blauen Farbton annimmt. Nach einigem Stehen hat sich das *meri*-chinoide Perchlorat so vollständig abgeschieden, daß die Lösung nur mehr schwach gefärbt ist. Es wird abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Ausbeute ca. 1.5 g. Grünlich-schwarzes Krystallpulver. Aus der Mutterlauge können durch Versetzen mit viel Äther noch ca. 0.2 g derselben Substanz gewonnen werden (theoretische Ausbeute, auf das angewandte Carbonium-perchlorat berechnet: 1.74 g).

0.2652, 0.2788 g Sbst.: 0.1020, 0.1042 g KClO_4 , 0.1658, 0.1763 g Amin (im Filtrat der ClO_4 -Bestimmung) = 27.62, 26.83% ClO_4 , 62.53, 63.20% Amin; für $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2)\text{ClO}_4$ ber. 27.67% ClO_4 , 72.33% Amin.

146. Max Bergmann und Leonidas Zervas: Synthesen mit Glucosamin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]
(Eingegangen am 14. Februar 1931.)

In welcher Weise das Glucosamin als Baustein von Proteinen in deren Gefüge eingebaut ist, weiß man noch nicht. Es ist noch nicht gelungen, durch gemäßigte Hydrolyse derartiger Glucoproteide Verbindungen aus Amino-säuren und Amino-zuckern, sog. Glucopeptide, zu erhalten. Um derartige Verbindungen synthetisch zu gewinnen, haben Ch. Weizmann und A. Hopwood¹⁾, in Anlehnung an Fischers Peptid-Synthesen, α -Halogen-acyle in das Glucosamin eingeführt. Da hierbei die Aminogruppe bevorzugt reagiert, wurde eine Reihe *N*-Halogenacyl-glucosamine erhalten vom Typus des *N*-Brompropionyl-glucosamins (I). Beim Versuch, das Halogen gegen die Aminogruppe mit konz. wäßrigem Ammoniak auszutauschen, erhielten Weizmann und Hopwood aber nicht die erwarteten Aminoacyl-glucosamine, sondern anhydrid-artige Verbindungen, weil die Aminogruppe der Amino-säure mit der Aldehydgruppe des Zuckers Wasser abspaltete.

A. Bertho, H. Hölder, W. Meiser und F. Hüther²⁾ haben die Versuche von Weizmann und Hopwood kürzlich nachgearbeitet und ergänzt. Sie sind der Meinung, daß bei der Ammoniak-Wirkung auch noch eine Dehydrierung erfolgt, so daß das aus I in der Hauptsache erhaltene Produkt kein einfaches Glucopeptid-anhydrid ist, sondern eine Verbindung

¹⁾ Proceed. chem. Soc. London 28, 261 [1912]; Proceed. Royal Soc. London (A) 88, 455 [1913].

²⁾ A. 485, 127 [1931].