

# Über eine Isomerie beim Acetylaurin

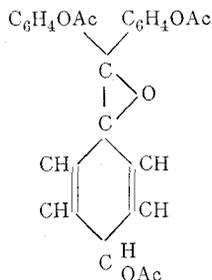
von

**J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1896.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Smoluchowski<sup>1</sup> gezeigt, dass das Acetylaurin sich nicht vom Aurin  $C_{19}H_{14}O_3$  ableitet, sondern von einem Körper derivirt, der die Zusammensetzung einer dem Aurin entsprechenden Carbinolverbindung besitzt. Als Hauptstütze dieser Auffassung ist der Umstand zu bezeichnen, dass es uns gelungen war, direct aus dem Triacetylderivat der Carbinolverbindung durch Reduction in essigsaurer Lösung mittelst Zinkstaub Triacetylleukaurin darzustellen. Es war so die Acetylverbindung des Carbinolkörpers direct experimentell zum Acetylleukaurin in Parallele gebracht und dadurch mit einem Schlage dieses complicirte Derivat bis zu einem gewissen Grade vollkommen aufgeklärt. Bei der Discussion der für das Acetylderivat möglichen Constitutionsformeln sind wir zu einem Ausdruck gelangt, welcher durch folgendes Schema versinnlicht wird:



<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XV, S. 73.

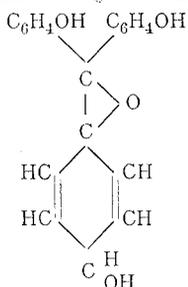
Von dieser Formel sagten wir damals Folgendes:

»Gegen Schema V lässt sich gar kein Einwand erheben, da sich dasselbe mit den bisher von uns ermittelten Thatsachen in jeder Beziehung in Einklang bringen lässt. Allerdings konnten wir leider auch keinen directen stricten Beweis für diese Formel erbringen.«

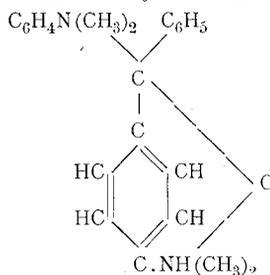
Über die Tragweite dieser Beobachtungen mit Bezug auf die Carbinolbasen und deren Verhältniss zu den Leukoverbindungen war ich mir vollkommen klar, und wir haben in Folge dessen in Aussicht gestellt, »dass unser Streben dahin gehen wird, uns durch das Studium einiger für diesen Zweck besonders geeigneter Carbinolbasen Klarheit über die Functionen des Carbinolhydroxyls bei den complicirten Triphenylmethanderivaten zu verschaffen«.

Die Fortsetzung dieser Arbeit hat sich aus verschiedenen Gründen verzögert, und unterdessen erschien eine Abhandlung von Weil,<sup>1</sup> welche die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe behandelt. Die Möglichkeit und Nothwendigkeit des Studiums der Farbbasen (sogenannte Carbinolbasen) entfällt daher für mich vorläufig vollkommen. Immerhin ist es interessant, dass Weil unabhängig von der Arbeit über das Acetylaurin und durch ganz andere Speculationen und Reactionen zu einem sehr ähnlichen Resultat gelangt ist. Dies möge aus folgender Zusammenstellung erhellen:

Carbinolaurin in Form seines  
Acetylderivates nach  
Herzig und Smoluchowski



Farbbase des  
Malachitgrüns nach Weil



<sup>1</sup> Berl. Ber. XXVIII, S. 205.

Diese beiden Formeln unterscheiden sich mutatis mutandis nur dadurch, dass beim Aurin selbstverständlich der Brückensauerstoff nur zwei Kohlenstoffbindungen vermitteln kann, während er in der Formel von Weil den Kohlenstoff mit dem Stickstoff verbindet.

Da Weil wiederholt eine ausführliche Arbeit ankündigt, will ich bei den obwaltenden complicirten Verhältnissen vor der weiteren Discussion seine zu erwartenden Publicationen abwarten und beschränke mich heute nur darauf, ergänzende Beobachtungen zur Frage über die Constitution des Acetyllaurins mitzutheilen. Dieselben sind leider nicht endgiltiger und abschliessender Natur, und der Zweck dieser Publication ist nur, mir dieses Arbeitsgebiet für eine kurze Spanne Zeit zu reserviren.

Schon bei Gelegenheit der Darstellung des bei  $170^{\circ}$  schmelzenden, in der Publication von Herzig und Smoluchowski genau beschriebenen Acetyllaurins ist es mir aufgefallen, dass beim Umkrystallisiren aus Alkohol in der Lauge immer ein Körper zurückbleibt, der eine wesentlich andere Löslichkeit in Alkohol besitzt und ausserdem constant bei  $146-149^{\circ}$  schmilzt. Eine Analyse hatte mir gezeigt, dass die bei  $146$  bis  $149^{\circ}$  schmelzende Substanz dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das bei  $170^{\circ}$  schmelzende, bereits beschriebene Acetyllaurin. Keine der nur halbwegs plausiblen Formeln, die bereits discutirt wurden, lässt die Möglichkeit einer structur-isomeren Substanz zu. Da ich von diesem Körper ausserdem immer nur sehr wenig erhalten habe, so war ich damals meiner Sache nicht sicher und habe diese Verbindung überhaupt gar nicht erwähnt.

Nach und nach habe ich gegen  $25\text{ g}$  dieses Stoffes gesammelt, und kann ich jetzt nach einer reiflichen genauen Untersuchung mit Bestimmtheit sagen, dass hier in der That ein dem bereits beschriebenen Acetyllaurin isomeres Derivat vorliegt.

Die vorhandenen  $25\text{ g}$  wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, ohne dass der Schmelzpunkt erhöht wurde. Die Temperaturen waren bei den vier Bestimmungen  $145-148^{\circ}$ ,  $144-147^{\circ}$ ,  $145-149^{\circ}$ ,  $145-148^{\circ}$ . Bei der vierten Bestim-

mung waren nur mehr 6 g vorhanden, so dass mehr als drei Viertel der gesammten Menge in die Lauge gegangen war. Aus der Mutterlauge erhielt ich wieder zwei Fractionen, welche bei 144—148°, respective 145—147° schmolzen. Es ist daher kein Zweifel möglich, dass in der That ein Körper vom constanten Schmelzpunkt 145—148° vorliegt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Daten:

- I. 0·2395 g lieferten 0·6062 g Kohlensäure und 0·1117 g Wasser.  
 II. 0·2196 g lieferten 0·5565 g Kohlensäure und 0·0990 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_{25}H_{22}O_7$
	I.	II.	
C . . . . .	69·03	69·11	69·12
H . . . . .	5·20	5·01	5·07

Die mit beiden isomeren Acetylproducten vorgenommenen Moleculargewichtsbestimmungen im Eykman'schen Depressimeter in Phenol ergaben folgende Werthe:

Acetylproduct Schmelzpunkt 170—172°.

Gewicht des Phenols 15·8236 g.  
 Gewicht der Substanz 0·4009 g.  
 Procentgehalt der Lösung 2·466.  
 Depression 0·460°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{22}O_7$
M . . . . .	407·3	434

Acetylproduct Schmelzpunkt 144—147°.

Bestimmung I.

Gewicht des Phenols 15·6020 g.  
 Gewicht der Substanz 0·4029 g.  
 Procentgehalt der Lösung 2·5173 g.  
 Depression 0·46°.

## Bestimmung II.

Gewicht des Phenols  $16 \cdot 3300$  g.  
 Gewicht der Substanz  $0 \cdot 4042$  g.  
 Procentgehalt der Lösung  $2 \cdot 415$ .  
 Depression  $0 \cdot 415^\circ$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{29}O_7$
	I	II	
M . . . . .	$414 \cdot 2$	$442 \cdot 3$	$434$

Es hat sich nun weiterhin darum gehandelt, den Beweis zu erbringen, dass der Grund der Isomerie nicht im Ausgangsmaterial, dem Aurin, liegt.

Ich möchte nun bemerken, dass ich wiederholt aus demselben Aurin Acetylleukaurin und Acetylhydrocyanaurin dargestellt habe und dass ich dabei direct von der Voraussetzung ausgegangen bin, dass auch hier ähnliche Isomerien stattfinden werden. Trotzdem konnte ich gar keine Anzeichen dafür erhalten, dass sich auch in diesen Fällen ein isomeres Derivat bilden würde.

Ausserdem habe ich folgenden Versuch angestellt, der mir in jeder Beziehung absolut beweisend zu sein scheint.

Beide Acetylproducte wurden möglichst von einander getrennt und dann durch Verseifen aus beiden Körpern das Aurin dargestellt. Diese beiden Aurine wurden neuerdings acetyliert, und dabei hat es sich gezeigt, dass sie sich ganz gleich verhalten. In beiden Fällen konnte ich wieder die Bildung zweier Acetylderivate constatiren, von denen das in Alkohol schwer lösliche bei  $170-172^\circ$  schmolz, während das leichter lösliche den Schmelzpunkt  $146-148^\circ$  besass.

Des Weiteren habe ich aus beiden Acetylverbindungen das Hydrocyanacetylaurin dargestellt und konnte mich überzeugen, dass aus beiden Substanzen dasselbe Acetylhydrocyanaurin vom Schmelzpunkt  $193-194^\circ$  entsteht.

Die directe Überführung beider isomerer Verbindungen in Triacetylleukaurin wäre wohl der beste in Frage kommende Beweis, wenn nicht, wie weiter unten gezeigt werden wird, die bei  $146^\circ$  schmelzende Verbindung sich in essigsaurer Lösung

in die bei  $172^{\circ}$  schmelzende isomere Substanz umwandeln würde.

Es ist also erwiesen, dass erst beim Übergang des Aurins in das Acetylderivat die Bildung zweier isomerer Verbindungen vor sich geht.

Beide isomeren Acetylderivate erwiesen sich in essigsaurer Lösung als optisch inactiv. Bei Gelegenheit dieser Untersuchung konnte ich einen sehr merkwürdigen Übergang der nieder schmelzenden Verbindung in das Acetylproduct vom Schmelzpunkt  $170$ — $172^{\circ}$  constatiren. Die Lösungen in Eisessig haben sich nach einigen Tagen gelb gefärbt, und ich habe daher in Folge dessen die Substanzen neuerdings untersucht. Mit Wasser ausgefällt, waren die Krystalle trotz der gelblichen Färbung der Lösungen fast weiss, aber die ursprünglich bei  $146$ — $148^{\circ}$  schmelzende Verbindung zeigte einen wesentlich höheren Schmelzpunkt ( $156$ — $160^{\circ}$ ), während der Schmelzpunkt der in Alkohol schwer löslichen Substanz ( $170$ — $172^{\circ}$ ) sich nicht verändert hatte. Beide Substanzen wurden wieder in Eisessig gelöst und vier Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit war der Schmelzpunkt des in Alkohol schwer löslichen Acetylderivates wieder constant geblieben, während er bei der anderen Substanz wieder höher war und bereits bei  $169$ — $170^{\circ}$  lag. Beim weiteren Auflösen in Eisessig und Stehenlassen hat er sich auch nicht mehr geändert und ausserdem zeigte die Verbindung beim Umkrystallisiren aus Alkohol ganz den Habitus und die Löslichkeit des bei  $170$ — $171^{\circ}$  schmelzenden Acetylproductes.

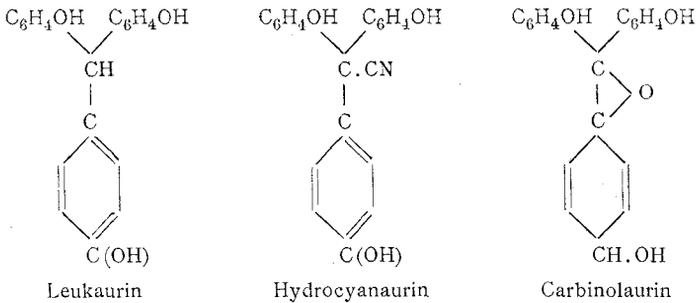
Bei einem zweiten Versuch ging die Umwandlung noch schneller vor sich. Der Schmelzpunkt war am Anfang  $146$  bis  $148^{\circ}$ , nach 48 Stunden  $165$ — $170^{\circ}$ , nach weiteren 48 Stunden  $168$ — $171$ . Aus Alkohol umkrystallisirt  $169$ — $172^{\circ}$ .

Ich habe mich davon überzeugt, dass der Schmelzpunkt sich beim Liegen an der Luft auch nach Monaten nicht ändert.

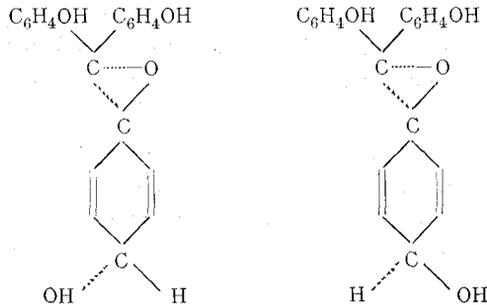
Die Lösung der Substanz in Alkohol zeigt gar keine Färbung, und die nach 14tägigem Stehen aus der Lösung wieder gewonnene Verbindung zeigte unverändert den Schmelzpunkt  $146$ — $148^{\circ}$ .

---

Was nun die Erklärung dieser Isomerie betrifft, so ist es nicht leicht, dafür einen Grund anzugeben. Keine für das Acetylaurin halbwegs plausible Constitutionsformel lässt eine structur-isomere Verbindung voraussehen. Der Umstand aber, dass diese Isomerie nur beim Acetylaurin und nicht bei den Acetylderivaten des Leukaurins und Hydrocyanaurins auftritt, könnte in gewisser Beziehung als Fingerzeig dienen, welcher Art von Isomerie wir wahrscheinlich gegenüberstehen. Betrachtet man nämlich die für die drei oben erwähnten Körper giltigen Formeln



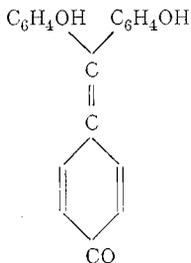
so sieht man, dass nur die Muttersubstanz des Acetylaurins, das hypothetische Carbinolaurin, einen dihydrirten Benzolkern enthält. Man könnte daher an eine Raumisomerie denken nach Art der von Baeyer bei den Hydrophthalsäuren so vielfach beobachteten. Dieselbe wäre hier im Sinne folgender Schemata denkbar, in welchen die punktirten Linien die Ebene hinter, die ausgezogenen Stellen aber die Ebene vor der Ringebene andeuten sollen.



Dadurch wäre auch gleichzeitig der leichte Übergang der nieder schmelzenden in die höher schmelzende isomere Ver-

bindung erklärt und man könnte daher der letzteren die stabile Form zusprechen.

Im Aurin selbst haben wir auch einen dihydrierten Benzolkern, aber einerseits einen zweiwerthigen Substituenden, anderseits eine doppelte Bindung:



Es ist also die Möglichkeit einer derartigen Raumisomerie beim Aurin nicht vorhanden.

Immerhin liegen die Dinge auch beim Acetylaurin nicht so klar wie bei den einfachen hydrierten Benzolderivaten, und es muss daher die definitive Entscheidung darüber, sowie über so manchen anderen strittigen Punkt in der Chemie der Triphenylmethanderivate einer zukünftigen Forschung überlassen werden.

Auf einen Umstand möchte ich schliesslich noch aufmerksam machen, den ich nirgends hervorgehoben gefunden habe. Die Cyangruppe im Hydrocyanaurin zeigt eine ganz merkwürdige Resistenz gegen die üblichen Agentien. Ich habe dasselbe mit starker Salzsäure am Wasserbad erwärmt, mit Natriumamalgam bei 100° 12 Stunden digerirt und schliesslich mit alkoholischem Kali 6 Stunden gekocht. In jedem Falle konnte ich das Hydrocyanaurin in Form seines Acetylderivates fast quantitativ wieder gewinnen. Das Verhalten der Cyangruppe in dieser Verbindung findet sein Analogon in der Resistenz der Nitrile der Triphenylessigsäure und der Triphenylacrylsäure gegen die Verseifung, welche neuerdings V. Meyer<sup>1</sup> constatirt hat.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 28, S. 2783, 2785 und 3199.