

Über das Dimethyloaurin

von

J. Herzig.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.)

Zu den Verbindungen, welche sich mit den gewöhnlichen Mitteln schlecht oder gar nicht, mit Diazomethan hingegen leicht und erschöpfend methylieren lassen, gehört auch das Aurin; die dabei entstehende Verbindung ist das Dimethyloaurin. Diese Substanz ist in Äther nahezu unlöslich und man erhält sie infolgedessen bei Anwendung alkoholfreien Äthers direkt krystallinisch, wenn Aurin mit einem Überschuß von Diazomethan in ätherischer Suspension behandelt wird. Sie krystallisiert in orangen kompakten Nadeln vom Schmelzpunkt 183 bis 186°. Der Stoff läßt sich nur unter großen Verlusten aus Alkohol umkrystallisieren und am besten eignet sich zur Reinigung das Fällen mit Äther aus einer sehr konzentrierten Lösung in Benzol.

Das Aurin wurde mir von Herrn Prof. v. Georgevics zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm meinen besten Dank abstatte. Es ist, obwohl vollkommen krystallinisch, noch durch das Acetylprodukt gereinigt worden.

Das Dimethyloaurin hat auch Baeyer¹ in Händen gehabt, ohne es aber weiter zu untersuchen.

Das Studium des Dimethyloaurins gestaltet sich in vielfacher Beziehung sehr kompliziert, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil bei den meisten Reaktionen die Tendenz zur Bildung schmieriger amorpher Massen vorwiegt und

¹ Berl. Ber., 35, 1200 und 3031 (1902).

bisher nur vereinzelte krystallinische Derivate erhalten werden konnten. Die Versuche sind infolgedessen nicht vollkommen abgeschlossen und tragen daher in mancher Beziehung mehr oder weniger provisorischen Charakter an sich.

Bei dieser schwierigen und langwierigen Untersuchung bin ich in verschiedenen Zeiträumen mit großer Ausdauer von den Herren S. Epstein und Rich. Kohn unterstützt worden.

Das Dimethyloaurin selbst sowie fast alle bisher dargestellten Derivate desselben zeigen das merkwürdige, bisher nicht aufgeklärte Verhalten, daß sie bei den Methoxylbestimmungen trotz aller Kautelen keine scharfen Zahlen liefern. Dies scheint von sekundären Reaktionen herzurühren, welche auch dadurch wahrscheinlich gemacht werden, daß das Entmethylierungsprodukt nicht unverändertes reines Aurin, sondern ein Gemisch amorpher Massen von stark phenolischem Geruch darstellt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Dimethyloaurins ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1656g Substanz gaben 0·4836g Kohlensäure und 0·0890g Wasser.
 II. 0·1726g Substanz gaben 0·5018g Kohlensäure und 0·0884g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{19}H_{12}O(OCH_3)_2$
C	79·65	79·29	79·25
H	5·97	5·69	5·66

Die Methoxylbestimmungen lieferten folgende Grenzwerte:

In 100 Teilen:

	Gefunden	$C_{19}H_{12}O \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \end{matrix}$	$C_{19}H_{12}O(OCH_3)_2$
OCH_3	15·74 bis 18·10	10·19	19·50

Diese Differenz dürfte wohl kaum von einem Gehalt an der Monomethyloverbindung herrühren, weil nach dem Umkrystallisieren weder eine stärkere Änderung im Schmelzpunkt noch eine bessere Koinzidenz der gefundenen und berechneten Werte konstatiert werden konnte. Eine andere Methode der Trennung als die durch Umkrystallisation ist aber nicht gut

möglich, da das Dimethyloaurin unerwarteterweise in Alkali löslich ist. Beobachtungen ähnlicher Art bei chinoiden Stoffen sind schon wiederholt gemacht worden und ebenso sind verschiedene Versuche zu verzeichnen, diese Löslichkeiten zu erklären. Die zur Aufhellung in unserem Falle angestellten Versuche haben bis jetzt zu keinem positiven Resultat geführt und im besonderen konnte beim weiteren Methylieren kein krystallinisches Produkt erhalten werden. Es entstehen vielmehr amorphe, in Alkali unlösliche rote Massen. Dieses Ergebnis scheint jedenfalls gegen die Auffassung der Kaliumverbindung als Carbinolderivat zu sprechen, da sonst das ziemlich stabile Trianisylcarbinol von Baeyer¹ hätte erhalten werden müssen. Es ließe sich übrigens auch gegen diese Annahme die Färbung der Lösung anführen.

Die Löslichkeit in Kali wird vielleicht mit einer anderen Eigenschaft des Dimethyloaurins in Verbindung gebracht werden können. Versucht man, diesen Körper aus verdünnter Salzsäure (1:1) umzukristallisieren, so scheiden sich beim Erkalten rote kompakte Krystalle aus, welche den nicht schönen, aber konstanten Schmelzpunkt von 57 bis 65° zeigen.

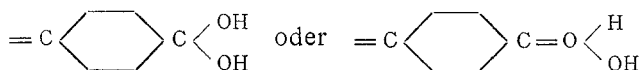
Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat.

0·1784 g Substanz gaben 0·4922 g Kohlensäure und 0·0919 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₁ H ₁₈ O ₃ ·H ₂ O
C	75·24	75·00
H	5·72	5·95

Es hat also die Verbindung ein Molekül Wasser aufgenommen und man könnte dabei an eine stärkere Bindungsart, etwa als Hydrat, denken. Ohne die Möglichkeiten erschöpfen zu wollen, möchte ich beispielsweise zwei anführen:



¹ Berl. Ber., 35, 1198 (1902).

Bei 110° verliert der Körper die Elemente des Wassers und zeigt dann den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des oben beschriebenen Dimethyloaurins.

0·5235 g lufttrockene Substanz verloren 0·0283 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3 \cdot H_2O$
H ₂ O	5·41	5·86

Die Erwartung, daß auf dem Wege des Umkrystallisierens des Hydrats eine Substanz resultieren würde, deren Werte für Methoxyl mit den berechneten besser übereinstimmen werden, ist nicht in Erfüllung gegangen. Gefunden 15·93% OCH₃, berechnet 18·45% OCH₃.

Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Möglichkeit eines Zusammenhanges der Hydratbildung und der Löslichkeit in Kali wurde die Einwirkung von Diazomethan auf das Hydrat studiert. Es konnte aber keinerlei Reaktion konstatiert werden.

Acetylderivate.

Sehr merkwürdig und interessant gestalten sich die Verhältnisse beim Acetylieren des Dimethyloaurins. Ich möchte vorerst daran erinnern, daß sich Aurin ganz leicht und glatt acetylieren läßt unter Bildung des Triacetylaurincarbinols. Dimethyloaurin läßt sich mit Anhydrid allein oder unter Zusatz von Natriumacetat nur schlecht acetylieren, hingegen geht die Reaktion viel besser mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure. Man läßt 2 bis 3 Tage stehen; die nach dem Eingießen in Wasser sich ausscheidende Masse wird bisweilen erst nach einigen Tagen fest. Krystallisiert man die feste abgesaugte Masse aus Äthylalkohol um, so erhält man schöne weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 136 bis 138°, deren Analyse Werte liefert, welche mit den für ein Dimethyloäthylacetylaurincarbinol berechneten ziemlich gut übereinstimmen. Die Untersuchung des im Vakuum über Ätzkali getrockneten Körpers von verschiedenen Darstellungen ergab folgende Werte:

- I. 0·2087 g Substanz gaben 0·5627 g Kohlensäure und 0·1247 g Wasser.
 II. 0·1748 g » » 0·4718 g » » 0·1061 g »
 III. 0·1764 g » » 0·4761 g » » 0·1069 g »
 IV. 0·2016 g » » 0·5428 g » » 0·1192 g »
 V. 0·1613 g » » nach Zeisel 0·2596 g Jodsilber.
 VI. 0·1646 g » » » » 0·2730 g »
 VII. Acetylbestimmung nach Wenzel. (1 Teil H_2SO_4 : 2 Teile H_2O ,
 2 Stunden bei 100°). 0·2136 g Substanz verbrauchten nach dem Ab-
 destillieren $5\cdot6\text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden							$\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
C . . .	73·53, 73·61, 73·61, 73·44,	—	—	—	—	—	—	73·86
H . . .	6·64, 6·74, 6·74, 6·55,	—	—	—	—	—	—	6·40
OCH_3 .	—	—	—	—	14·16, 14·61	—	—	15·27
OC_2H_5	—	—	—	—	10·32, 10·62	—	—	11·08
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	—	—	—	—	—	—	11·27	10·59

In bezug auf die Eigenschaften soll hervorgehoben werden, daß die Substanz rein weiß erhalten werden kann, daß aber die alkoholische Lösung offenbar durch hydrolytische Spaltung immer etwas gelb ist.

In sehr schlechter Ausbeute entsteht die Substanz auch beim Behandeln von Dimethyloaurin mit Essigsäureanhydrid allein. Das nach zweistündigem Kochen ins Wasser gegossene Reaktionsprodukt wird auch nach Tagen nur halbfest und beim Umkrystallisieren aus Alkohol scheidet sich zuerst eine schmierige Masse aus. Aus dem Filtrat konnte nach einigen Tagen eine sehr geringe krystallinische Ausscheidung gewonnen werden, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als das oben beschriebene Derivat erwies.

Von der Analyse abgesehen kann noch ein weiterer Beweis für die Konstitution dieser Verbindung dadurch erbracht werden, daß ein wesentlich anderes Produkt erhalten wird, wenn man die ursprünglich ausgeschiedene Masse anstatt aus Äthyl- aus Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei kann beobachtet werden, daß die entstehende Verbindung leichter zersetzlich ist, infolgedessen nicht so leicht rein weiß auskrystallisiert und daß die alkoholische Lösung der weißen Krystalle

auch gelber ist als die des entsprechenden Äthyloderivates. Die Verbindung schmilzt konstant bei 105 bis 108° und die Analyse des im Vakuum über Ätzkali getrockneten Stoffes lieferte folgende Werte:

- I. 0·1573 g Substanz gaben 0·4214 g Kohlensäure und 0·0914 g Wasser.
 II. 0·2187 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3647 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

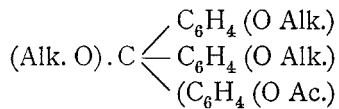
	Gefunden		$C_{19}H_{12}(OCH_3)_3(OC_2H_5O)$
	I	II	
C	73·06	—	73·47
H	6·4	—	6·12
OCH ₃	—	22·03	23·73

Mit Rücksicht auf die erwähnten Tatsachen ist das Verhalten des Aurins selbst gegen Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure kontrolliert worden. Dabei hat sich kein wesentlicher Unterschied gegen die früheren unter Anwendung von Anhydrid und Acetat ausgeführten Versuche ergeben. Das aus Äthylalkohol umkrystallisierte Acetylaurin besaß, wie schon wiederholt beobachtet, den Schmelzpunkt 169 bis 171° und lieferte bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ein rein negatives Resultat.

Wichtig ist nunmehr die Frage, ob das rohe Acetylprodukt vor dem Umkrystallisieren aus Alkohol das freie Carbinol $C_{19}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5O)OH$ oder das Acetylprodukt desselben $C_{19}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5O)_2$ darstellt. Bis in die letzte Zeit schien kein Weg vorhanden, diese Frage zu beantworten, da jeder Versuch zur Reinigung des direkt erhaltenen Acetylproduktes mißlungen war. Heute kann man sagen, daß durch Fällen mit Petroläther aus einer Lösung in Toluol eine krystallinische Substanz erhalten wird, deren Reindarstellung aber noch mit einigen Schwierigkeiten verbunden zu sein scheint. Die bisherigen analytischen Werte sprechen vorläufig eher für das Acetylprodukt als für das freie Carbinol.

Sei dem übrigens wie immer, so macht die Erklärung der Bildung der Acetylalkyloderivate und deren Formulierung bei dem uns bekannten Verhalten des Carbinolhydroxyls keine

weiteren Schwierigkeiten. Es muß aber hervorgehoben werden, daß die Acetylalkyloderivate in dem Punkte der Verseifung sich ganz anders verhalten, als man erwarten müßte. Die Alkyläther des Triphenylcarbinols, der Carbinolbase des Krystallvioletts und des Bittermandelölgrüns sind gegen Alkali sehr beständig, lassen sich aber mit sehr geringen Mengen von Säuren verseifen. Die oben beschriebenen Acetylalkyloderivate sind aber sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien leicht verseifbar und liefern das Dimethyloaurin. Ein Versuch wurde auch derart modifiziert, daß nach dem Verseifen mit Kalilauge das Dimethyloaurin durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung gewonnen wurde. Man wird wohl trotzdem den Acetylalkylderivaten in erster Linie die Konfiguration



zuerkennen müssen, aber die oben erwähnte Differenz darf nicht außer acht gelassen werden.

Die Auflösung des Dimethyloaurins in Kali läßt sich durch einen größeren Zusatz an Kali nahezu vollkommen entfärben. Beim Einleiten von Kohlensäure in die entfärbte Lösung scheidet sich eine nahezu weiße Substanz aus, während die Lösung, je näher man dem Neutralitätspunkt kommt, intensiver gefärbt wird. Versuche, die farblose Substanz zu erhalten, sind bisher mißlungen, indem sie sich unter der Hand in das Dimethyloaurin umwandelt; sie sollen aber mit Rücksicht auf die Wichtigkeit des Gegenstandes fortgesetzt werden.

Versuche zur Reduktion, zur reduzierenden Acetylierung, zur Herstellung der Hydrocyanverbindung sowie in verschiedenen anderen Richtungen ergaben vorläufig nur amorphe schmierige Massen, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnten.

Diese Arbeit ist mit Hilfe einer Subvention der kaiserl. Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.
