

Parastelle vorhandenen Bromatoms zu betrachten, welche das andere eintretende Bromatom sogar in die Seitenkette versetzt und auf diese Weise dieselbe Wirkung ausübt, wie die Wärme. Das Verhalten des Parabromtoluols gegen Brom steht aber auch mit den Nölting'schen Gesetzen nicht im Einklang. Wenn nämlich in ein Diderivat C_6H_4AB ein Körper C eintritt, so üben nach Nölting, wenn A weder OH noch NH_2 ist, A und B gleichzeitig den orientirenden Einfluss auf C aus, wenn $AB = 1.2$ oder $= 1.4$ war. Ist $AB = 1.4$, wie eben beim Parabromtoluol, so sollte die neu eintretende Gruppe nach 2 gehen, also die Orthostellung zur Methylgruppe annehmen. Hier ist aber im Gegentheil der prädominirende Einfluss des Bromatoms so stark, dass die Methylgruppe sich an demselben garnicht betheiltigt und dass in ihr sogar ein Wasserstoffatom durch das neu eintretende Bromatom substituirt wird. Die Ursache dieses Verhaltens ist wohl auch in der stark abstossenden Kraft des an der Parastelle sich befindenden Bromatoms zu suchen.

Andere Arbeiten in der angedeuteten Richtung werde ich unternehmen und vor Allem das Verhalten des Parabromäthylbenzols sowie des Paranitrotoluols gegen Brom untersuchen.

Lemberg in Galizien, Universitätslaboratorium des Professors
Radziszewski.

628. O. Fischer und E. Täuber: Zur Kenntniss des Flavanilins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die bisherigen Untersuchungen über das Flavanilin¹⁾ ergaben bezüglich der Constitution dieses Körpers insofern positive Anhaltspunkte, als es durch Oxydationsversuche mit dem aus Flavanilin auf bekannte Weise erhaltenen Flavenol nachzuweisen gelang, dass jenes einer neuen Klasse von Chinolinfarbstoffen angehört.

Das Flavenol lässt sich nämlich durch Oxydationsmittel, wie früher beschrieben, in eine Lepidincarbonensäure umwandeln, die durch weitere Oxydation eine Tricarbonensäure des Picolins giebt.

In der zweiten Abhandlung wurde ferner bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass es gelingen werde, die Picolintricarbonensäure weiter zu oxydiren.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1500 und XVI, 68.

Wir haben nun nochmals die durch Oxydation des Flavenols entstehenden Carbonsäuren untersucht, und gefunden, dass in der That als Endprodukt eine Tetracarbonsäure des Pyridins entsteht, welche sich mit der von R. Michael¹⁾ auf anderem Wege (aus Collidin-carbonsäure) erhaltenen identisch erwies.

Picolintricarbonsäure. Zur Darstellung dieser Säure aus Flavenol verfährt man wie früher beschrieben, indem man 9 Moleküle Kaliumpermanganat auf 1 Molekül Flavenol zur Anwendung bringt.²⁾ Die Oxydation von 30 g Flavenol nahm circa 3 Tage in Anspruch. Ausser der Picolintricarbonsäure konnten wir erhebliche Mengen Oxalsäure nachweisen.

Zur Ergänzung der früheren kurzen Beschreibung wollen wir noch folgende Beobachtungen anführen:

Was zunächst den Schmelzpunkt anbetrifft, so ist es schwer, denselben genau zu bestimmen. Die Säure sintert bei 230^o zusammen, schmilzt vollständig bei 232^o und zersetzt sich bei 236^o unter starker Kohlensäureentwicklung, nachdem sie schon von 190^o und namentlich von 210^o an eine dunkle Färbung angenommen hat.

Die wässrige, nicht allzu verdünnte Lösung der freien Säure giebt mit Eisenvitriollösung die schon früher angeführte braunrothe Färbung; in sehr starker Verdünnung tritt nur eine Gelbfärbung ein. Durch öfteres Umkrystallisiren wurde keine Abnahme der Reaction bewirkt, ein Zeichen, dass diese der Säure eigenthümlich ist.

Das Ammoniumsalz der Picolintricarbonsäure giebt folgende Reactionen:

Calciumchlorid erzeugt in der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes einen weissen Niederschlag, der, einmal abgeschieden, auch in viel kochendem Wasser nicht gelöst wird. Wendet man hingegen eine stark verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes an, so entsteht durch Chlorcalcium keine Fällung. Durch Concentriren lässt sich auch hier der Niederschlag erhalten. Dies eigenthümliche Verhalten theilt die Picolintricarbonsäure mit der Malonsäure.

Baryumchlorid verhält sich ähnlich.

Kupfersulfat und Acetat geben zum Unterschied von der später beschriebenen Pyridintetracarbonsäure keine Fällung.

Die Picolintricarbonsäure aus Flavenol ist sicherlich identisch mit der schon erwähnten aus Collidinmonocarbonsäure von Michael erhaltenen, wenn auch noch einzelne unwesentliche Differenzen zu bestehen scheinen; denn bei weiterer Oxydation liefern beide dieselbe.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 142.

²⁾ In der früheren Abhandlung steht irrthümlich 9 Theile statt 9 Moleküle.

Pyridintetracarbonsäure. Dieselbe wurde in folgender Weise direkt aus Flavenol dargestellt:

Flavenol wurde in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und mit 11 Mol. Kaliumpermanganat in 5procentiger, wässriger Lösung oxydirt. Die Einwirkung verläuft zuletzt sehr träge, so dass man zur Beendigung der Reaktion tagelang auf dem Wasserbade erhitzen muss. Das vom Manganniederschlag befreite Filtrat wurde mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, ein wenig eingeengt und mit Bleinitrat gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die so resultirende Säure zur Befreiung von gebildeter Oxalsäure mit Chlorcalcium versetzt. Zur vollständigen Reindarstellung verwandelt man die Säure nun zweckmässig mittelst Kupferacetatlösung in das schwer lösliche, charakteristische Kupfersalz. Engt man die durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreite, wässrige Lösung der Säure ein, so bleibt ein Syrup zurück, der beim Erkalten zu feinen Nadelchen erstarrt. Die so erhaltene Säure enthält Krystallwasser, welches sie erst nach tagelangem Erwärmen auf 115° vollständig verliert. Die Elementaranalyse ergab dann folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5NO_8$
C	42.47	42.35 pCt.
H	2.38	1.96 »

Die nur bei Wasserbadtemperatur getrocknete Säure schmilzt bei 187°, während die vollständig vom Wasser befreite Säure erst bei 227° unter Schwärzung und starker Kohlensäureentwicklung schmilzt.

Michael giebt als Schmelzpunkt 188° an; wahrscheinlich war also die zu dieser Bestimmung benutzte Säure noch nicht ganz wasserfrei.

Die freie Säure in wässriger Lösung giebt folgende Reaktionen:

Mit Chlorcalcium entsteht erst nach einiger Zeit eine schwache Fällung.

Chlorbaryum giebt sofort einen starken, weissen Niederschlag.

Eisenvitriollösung färbt dieselbe intensiv kirschroth. Durch Essigsäure wird die Färbung wenig verändert.

Ueberschüssiges Eisenchlorid erzeugt eine schmutzig weisse, amorphe Fällung.

Mit Kupfersalzen entsteht eine hellgrüne Fällung, die in Essigsäure selbst beim Kochen unlöslich ist.

Das durch Fällen des pyridintetracarbonsauren Ammoniums mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz ist ein weisser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag. Derselbe zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter starkem Anschwellen in der von Michael beschriebenen Weise.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab einen auf die Formel $C_9HAg_4NO_8 + H_2O$ berechneten Silbergehalt.

	Gefunden	Ber. für $C_9HAg_4NO_8 + H_2O$
Ag	61.33	61.62 pCt.

Das Baryumsalz wurde ebenfalls analysirt. Es ist sehr schwer, dasselbe wasserfrei zu erhalten, denn selbst das bei 170^o getrocknete Salz enthält, wie die Baryumbestimmung und auch die unten angeführte Elementaranalyse zeigt, immer noch 1 Mol. Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_9H Ba_2NO_8 + H_2O$
Ba	50.77	50.46 pCt.

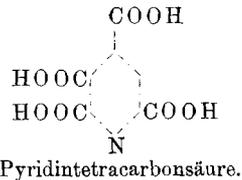
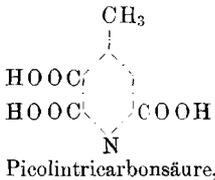
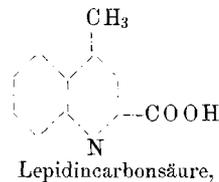
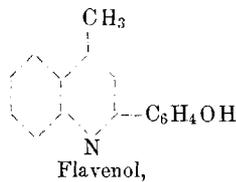
Bei der Elementaranalyse zeigte sich im Chlorcalciumrohr ein Beschlag von Wasser, bevor noch die Substanz ihre rein weisse Farbe irgendwie geändert hatte, ein Zeichen, dass erst jetzt das letzte Molekül Wasser abgespalten war. Die Verbrennung wurde daher unterbrochen und das Chlorcalciumrohr noch einmal gewogen; die Gewichtszunahme betrug 3.1 pCt. der angewandten Substanz, der theoretische Wassergehalt der Verbindung ist 3.3 pCt.

Die Analyse der auf die beschriebene Weise wasserfrei erhaltenen Substanz ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_9H Ba_2NO_8$
C	20.63	20.57 pCt.
H	0.33	0.19 »
Ba	52.00	52.50 »

Hiernach ist nicht mehr zu zweifeln, dass sowohl die Picolintricarbonsäure wie auch die Pyridintetracarbonsäure identisch sind mit den von Michael beschriebenen beiden Säuren.

Durch vorliegende Untersuchungen werden also die schon früher über die Constitution des Flavanilins ausgesprochenen Ansichten weiter bestätigt. Dadurch ist dann auch die Stellung der Carboxylgruppen in den von Michael erhaltenen Säuren bestimmt:



Eine ausführliche Darlegung der über das Flavanilin erhaltenen Resultate wird demnächst an anderer Stelle erscheinen.