

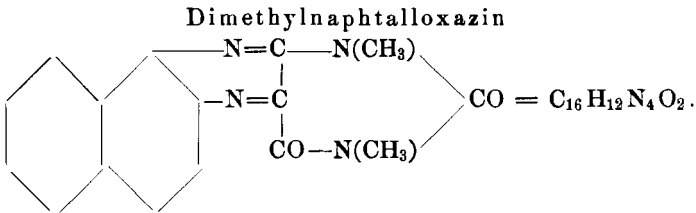
## 491. O. Kühling: Ueber Azine der Harnsäuregruppe.

(Eingegangen am 12. October.)

Vor Kurzem <sup>1)</sup> habe ich unter gleichem Titel über die Einwirkung von salzsauren *o*-Diaminen auf Alloxan und Dimethylalloxan berichtet. Ich beabsichtigte die l. c. beschriebene Reaction, die bei den genannten Körpern ganz glatt zu den ringförmig geschlossenen Alloxazinen führte, auch auf andere Körper der Harnsäuregruppe wie Parabansäure, Allantoïn und ähnliche auszudehnen, in der Hoffnung auch durch Condensation mit diesen Körpern zu ringförmigen Gebilden zu gelangen. Die nähere Untersuchung hat indessen gezeigt, dass die Reaction hierbei entweder ganz ausbleibt, wie beim Allantoïn, oder aber wie bei der Parabansäure unter Aufspaltung des Kernes und Bildung von Chinoxalinderivaten vor sich geht.

Ich habe deshalb von einer weiteren Bearbeitung dieses Gebietes Abstand genommen und will im Folgenden nur meine bisher mitgetheilten Resultate ergänzen.

Von den dimethylirten Alloxazinen habe ich noch das



dargestellt. Löst man Tetramethylalloxantin in siedendem Wasser und giebt zn der heissen Flüssigkeit eine wässrige Lösung von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylendiamin, so scheidet sich nach wenigen Minuten, schneller nach kurzem Aufkochen des Gemisches eine gelbe amorphe Masse aus, welche in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich ist. Die Substanz kann durch Lösen in mit Alkohol mässig verdünntem, heissem Eisessig in Krystallen erhalten werden. Sie scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in feinen, gelben Nadelchen aus. Wie die entsprechenden aus Phenylen- und Toluylendiamin erhaltenen, disubstituirten Alloxazine, so zeigt auch der vorliegende Körper keine sauren Eigenschaften. In kohlensauen und in Aetzalkalien ist er in der Kälte nicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 285°.

Die Analysen ergaben:

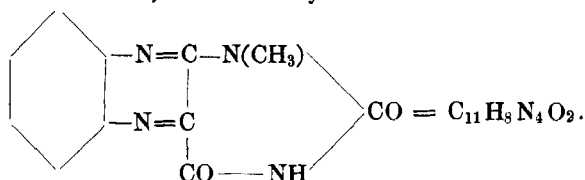
	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	65.75	65.43 pCt.
H	4.76	4.65 »
N	19.18	19.35 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 2363.

Einwirkung von salzsauren *o*-Diaminen auf Dimethylalloxantin.

Das zu diesen Versuchen verwendete Dimethylalloxantin wurde nach den Vorschriften von E. Fischer <sup>1)</sup> aus Theobromin gewonnen. Die Darstellungen wurden in derselben Weise ausgeführt, wie bei den früher beschriebenen Körpern. Heisse, wässrige Lösungen von Dimethylalloxantin und von salzsauren *o*-Diaminen wurden kurze Zeit mit einander gekocht. Die Flüssigkeiten scheiden dann ziemlich rasch die in Wasser sehr schwer löslichen monosubstituirten Alloxazine aus. Die Verbindungen lassen sich aus Eisessig umkrystallisiren. Sie zeigen saure Eigenschaften.

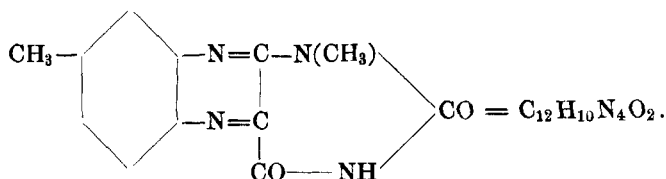
a) Monomethylalloxazin.



Beim Kochen der wässrigen Lösung von salzsaurem *o*-Phenyldiamin und Dimethylalloxantin scheidet sich ein amorpher, weisslichgelber Niederschlag ab, welcher in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich ist. Er löst sich in wässrigen, kohlensauren Alkalien bereits in der Kälte auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren ausgefällt. Zur Analyse wird die Verbindung durch Lösen in mit Alkohol verdünntem, siedendem Eisessig gereinigt. Sie scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in feinen (bei raschem Krystallisiren mikrokristallinischen), weisslichgelben Nadeln ab. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bräunt sie sich ohne zu schmelzen gegen 250°.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
C	57.89	57.54	57.61 pCt.
H	3.51	3.73	3.80 »

b) Monomethyltolualloxazin.



Die Verbindung entsteht wie die oben beschriebene. Durch Vermischen heisser, wässriger Lösungen von salzsaurem *o*-Toluyldiamin

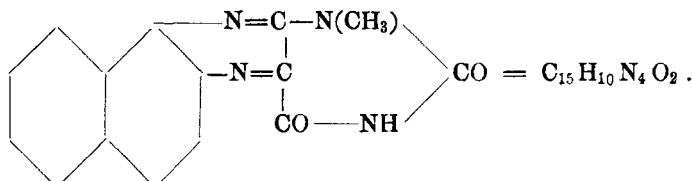
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 304.

und Dimethylalloxantin. Sie zeigt dieselben Eigenschaften und ungefähr gleiche Löslichkeitsverhältnisse, wie ihr niederes Homologes. Bräunt sich im Schmelzröhrchen über 250°.

Eine Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_2$	Gefunden
C 59.50	59.24 pCt.
H 4.13	4.38 »

c) Monomethylnaphtalloxazin,



Erhitzt man wässrige Lösungen von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylen-diamin und Dimethylalloxantin zum Sieden, so scheidet sich (etwas schneller als bei den eben beschriebenen Darstellungen) eine voluminöse gelbe Masse aus. Die Verbindung ist in Alkohol noch schwerer löslich als die analogen Körper der Benzolreihe, in Wasser ist sie ganz unlöslich. Aus heissem Eisessig wird sie in Gestalt feiner, gelber Nadeln erhalten. Wie bei den nicht substituirten Alloxazinen, so sind auch hier die sauren Eigenschaften der Naphtylenverbindung, den Benzolverbindungen gegenüber, abgeschwächt. Die Verbindung löst sich in wässrigen, kohlensauren Alkalien erst beim Erwärmen auf, während jene bereits in der Kälte gelöst wurden. In Aetzalkalien ist sie indessen ebenfalls schon in der Kälte löslich. Aus den alkalischen Lösungen wird der neue Körper durch Säuren unverändert ausgeschieden. Beim Erhitzen im Schmelzrohr bleibt er bis gegen 300° unverändert.

Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{10}N_4O_2$	Gefunden
N 20.15	20.07 pCt.

Einwirkung von salzsauren *o*-Diaminen auf Parabansäure.

Kocht man wässrige Lösungen von salzsauren *o*-Diaminen und Parabansäure mit einander, so scheiden sich nach längerer Zeit schwer lösliche Verbindungen ab. Die Reaktionsdauer ist verschieden. Während sich bei Anwendung von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylen-diamin bereits nach wenigen Stunden eine nicht unbeträchtliche Menge der entstehenden Verbindung abgeschieden hat, lieferten Phenyl- und Toluylendiamin erst nach 8—10stündigem Kochen lediglich befriedigende Ausbeuten. Die erhaltenen Producte sind in Wasser schwer löslich, zeigen graduell verschiedene Löslichkeit gegen Alkohol und

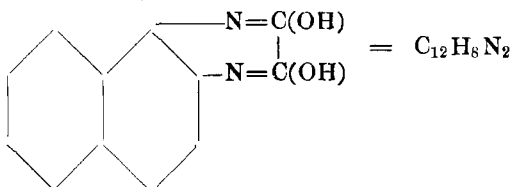
können aus heissem Eisessig (mit etwas Alkohol verdünnt) umkrystallisirt werden. Es gelingt jedoch nicht, auf diese Weise die Verbindung analysenrein zu erhalten. Erst durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren können sie von verunreinigenden Substanzen (vielleicht Resten von ursprünglich gebildeten, ringförmigen Körpern, worauf der stets zu hoch gefundene Stickstoffgehalt der Antheile schliessen liess, welche nicht durch Ueberführen in die Salze gereinigt worden waren) befreit werden. So erhält man sie in feinen, weissen, nadelförmigen Krystallen. Sie zeigen schwach saure Eigenschaften. Die Schmelzpunkte liegen über  $300^{\circ}$ . Die Analysen lassen keinen Zweifel, dass die Körper Dioxychinoxaline darstellen, entstanden durch Aufspaltung des Parabansäureringes in Harnstoff und Oxalsäure und Condensation der letzteren mit dem Diamin.

Die mit dem Product aus *o*-Toluyldiamin und Parabansäure ausgeführten Analysen lieferten folgende Resultate (Substanz bei  $125^{\circ}$  getrocknet):

$  \begin{array}{c}  \text{Berechnet für} \\  \text{C}_9\text{H}_8(\text{CH}_3) \begin{cases} \text{N}=\text{C}(\text{OH}) \\   \\ \text{N}=\text{C}(\text{OH}) \end{cases} = \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \text{ } ^1) \\  \text{N} \quad 15.9  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{Gefunden} \\  15.83 \quad 15.98 \text{ pCt.}  \end{array}  $
---	---

Das durch diese Reaction aus  $\alpha$ -Naphtylendiamin und Parabansäure entstehende

Naphto dioxychinoxalin,



ist noch nicht dargestellt. Ich lasse deshalb seine Beschreibung hier folgen.

Die Verbindung scheidet sich beim mehrstündigen Kochen äquivalenter Mengen von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylendiamin und Parabansäure in wässriger Lösung in dunkelbraun gefärbten Krystallen ab. Durch fortgesetztes Erhitzen kann man aus der abfiltrirten Flüssigkeit noch eine weitere Menge des neuen Körpers erhalten. Derselbe ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol. Er löst sich in heissem Eisessig und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in Gestalt eines hellgelb gefärbten, sandigen Krystallpulvers. Die so gewonnene Masse ist anscheinend homogen und zeigt auch bei wiederholtem Umkrystallisiren dasselbe, anscheinend einheitliche Aussehen.

<sup>1)</sup> Hinsberg, diese Berichte XV, 2690; Ann. Chem. Pharm. 237, 348.

Trotzdem war es nicht möglich, auf diesem Wege zu Analysenzahlen zu gelangen, welche auf irgend eine der in Betracht kommenden Formeln stimmten. Von dem ursprünglich erwarteten ringförmigen Analogon des Naphtalloxazins weichen die Resultate noch weit erheblicher ab als von den Zahlen für das Dioxychinoxalin. Letzteres wird erst durch Lösen der Substanz in heissem, verdünnten Aetzalkali und Fällen mit Salzsäure in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche ohne weiteres Umkrystallisiren stimmende Zahlen lieferten.

Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2$	Gefunden
N 13.21	13.45 pCt.

Die Verbindung zeigt, wie aus dem Gesagten hervorgeht, schwach saure Eigenschaften.

Die alkalischen Lösungen werden durch Chlorbaryumlösung gefällt. Das entstehende weisse Barytsalz ist in Wasser ganz unlöslich und wird durch Säuren (auch Essigsäure) unter Regenerirung des freien Dioxychinoxalins zersetzt. Ein gleiches Verhalten zeigen auch die übrigen Dioxychinoxaline. Der Schmelzpunkt liegt über  $300^{\circ}$ .

Die substituirtten Parabansäuren sind gegen den Einfluss von salzsauren Orthodiaminen weit beständiger. Als ich eine Lösung von Cholestrophan mit salzsaurem *o*-Toluyldiamin längere Zeit (5 bis 6 Stunden) kochte, konnte ich keinerlei Reaction bemerken und den grössten Theil des Cholestrophans unverändert wiedergewinnen.

Allantoïn reagirte nicht mit den salzsauren *o*-Diaminen.

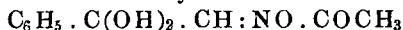
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 492. P. W. Abenius und H. G. Söderbaum: Ueber das Diphenyltetraketon.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. October.)

Gelegentlich einer unlängst veröffentlichten<sup>1)</sup> Untersuchung: »Ueber die Configuration des  $\omega$ -Isonitrosoacetophenons (Benzoylformoxims)«, hat der Eine von uns gezeigt, dass das Acetylderivat des eben genannten Oxims, bezw. dessen Hydrat:



schon beim Auflösen in verdünnter Sodalaugé seinen Stickstoff als Hydroxylamin abspaltet und in einen bei etwa  $170^{\circ}$  schmelzenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1381.