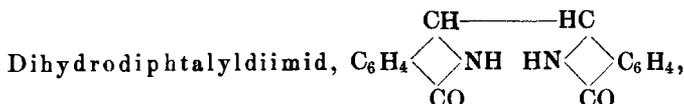


Analyse: Gef. Proc.: C 73.22, H 4.22, N 10.58; ber. für  $C_{16}H_{10}N_2O_3$   
Proc.: C 73.28, H 3.82, N 10.69.

Bei  $330^{\circ}$  schmilzt das Bismetaïndolon noch nicht. In rauchender Salpetersäure löst es sich nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb gefärbt und fluorescirt nicht, auch wird sie durch Salpetersäure nicht blau, sondern schmutzig braun.

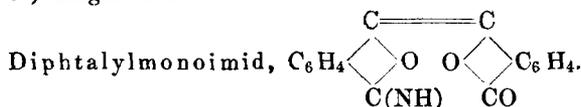


geht beim Auskochen des unlöslichen Reactions-Rohproducts mit Eisessig in Lösung und krystallisirt beim Concentriren der letzteren in fast farblosen Nadeln aus. Dieselben sind auch in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Erhitzt schmelzen sie bei  $284^{\circ}$  unter Zersetzung.

Am besten reinigt man die Verbindung, indem man sie in rauchender Salzsäure löst und durch Wasserzusatz wieder fällt.

Analyse: Gef. Proc.: C 72.38, H 4.71; ber. für  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  Proc.: C 72.73, H 4.55.

Versuche, die beiden letztbeschriebenen Substanzen durch Erhitzen von Diphtalyl mit methylalkoholischem Ammoniak auf  $160^{\circ}$  zu erhalten, führten nicht zum Ziel, ergaben vielmehr nur ziemlich glatt das schon von Graebe und Schmalzigang<sup>1)</sup>, sowie von Graebe und Guye<sup>2)</sup> dargestellte



Analyse: Gef. Proc.: N 5.49; ber. für  $C_{16}H_9NO_3$  Proc.: N 5.32.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 105. O. Kühling: Ueber die Producte der Einwirkung von *o*-Amidoditoly lamin auf die Verbindungen der Alloxanreihe.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Orthodiaminen auf Alloxan, Alloxantin und die Substitutionsproducte dieser Verbindungen berichtet.

Die damals erhaltenen Reactionsproducte, welche ich als Alloxazine bezeichnet habe, waren ihrer Constitution nach völlige Analoga der rein aromatischen Azine, unterschieden sich aber in ihrem chemischen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 228, 137.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 233, 246.

Verhalten scharf von denselben. Die Verbindungen besaßen keine basischen Eigenschaften, dagegen zeigten die in den Imidgruppen nicht oder nur einfach substituierten Körper den Charakter deutlicher, wenn auch ziemlich schwacher Säuren.

Es interessirte mich festzustellen, in wie weit der Alloxanrest die Eigenschaften der von O. N. Witt entdeckten Azoniumbasen beeinflussen würde, und ich habe zu diesem Zwecke die Einwirkung eines *o*-Diamins, in welchem eine Amidogruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest substituiert ist, auf Alloxan und Dimethylalloxan untersucht.

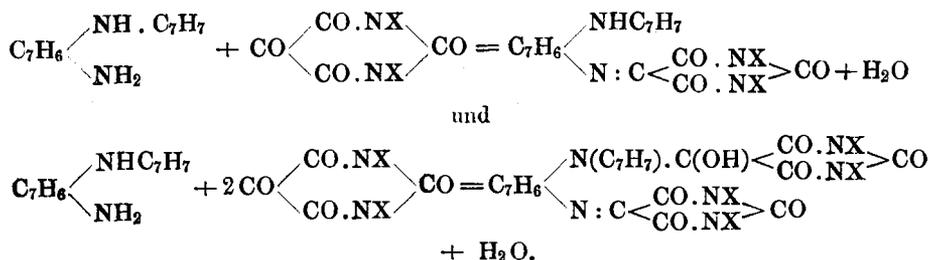
Als relativ leicht zugängliches Ausgangsmaterial habe ich das von meinem Kollegen E. Täuber (diese Berichte 25, 1019) untersuchte *o*-Amidoditolyamin verwendet.

Ich habe im Laufe der Untersuchung beobachtet, dass, wenigstens unter den bisher gewählten Bedingungen, Azoniumbasen aus diesen Componenten überhaupt nicht gebildet werden. — Die Verbindungen der Alloxanreihe treten dem *o*-Amidoditolyamin gegenüber nicht mit zwei benachbarten Carbonylen in Reaction, wie bei der Synthese der Alloxazine, sondern reagiren nur mit der mittelständigen eigentlichen Ketongruppe.

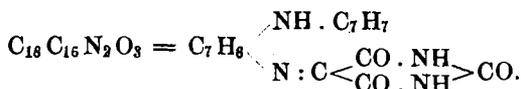
Hierbei entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, Condensationsproducte, die durch Zusammentritt eines Moleküls des Diamins mit einem oder zwei Molekülen des Alloxankörpers unter Austritt von einem Molekül Wasser (in beiden Fällen) gebildet werden.

Die aus gleichen Molekülen entstehenden Verbindungen werden in absolut alkoholischen Lösungen des freien Diamins und des Alloxans gebildet, die aus drei Molekülen der Componenten erhaltenen Producte bilden sich beim Kochen der mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung.

Die Reaction verläuft nach den allgemeinen Formeln:



Alle erhaltenen Producte werden durch anhaltendes Kochen mit Alkalien zersetzt. Specielleres über Darstellung und Eigenschaften ist aus der folgenden Beschreibung der einzelnen Verbindungen zu sehen.

1) Alloxanyl-*o*-Amidoditolyamin,

Zur Darstellung dieser Verbindung vereinigt man kalte alkoholische Lösungen der Componenten und überlässt das Gemisch einige Tage sich selbst.

Die Flüssigkeit ist dann zu einem Brei grünlich-gelber Nadeln erstarrt, die durch Absaugen isolirt und durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt werden. Analysenrein wird die Verbindung erhalten, wenn ihre Eisessiglösung mit Alkohol oder Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wird. Nach einiger Zeit scheidet sich der Körper in schönen gelben, sehr kleinen Prismen aus der Flüssigkeit ab.

Analyse: Ber. Proc.: C 64.29, H 4.76; gef. Proc.: C 64.27, H 5.08.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 252°. Sie ist unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Eisessig, schwer in kaltem. In verdünnten Mineralsäuren ist sie unlöslich, löst sich aber in heissen concentrirten Säuren und wird aus diesen Lösungen beim Verdünnen unverändert abgeschieden. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit tieferer Farbe gelöst. Die Lösung scheidet selbst nach längerem Erwärmen im Wasserbade beim Eingiessen in Wasser das unveränderte Kondensationsproduct in gelben Krystallen ab.

Von Ammoniak, Aetz- und kohlen-sauren Alkalien wird die Verbindung in der Kälte nicht aufgenommen. Beim Kochen mit Natron-lauge löst sie sich mit gelber Farbe auf, aus der Lösung scheidet sich unmittelbar darauf ein bisher noch nicht näher untersuchter, weisser Niederschlag ab. Von kohlen-saurem Natron wird Alloxanyl-*o*-Amidoditolyamin nach einigem Kochen gelöst, aus der filtrirten Flüssigkeit wird beim Ansäuern ein gelblich-weisses, undeutlich krystallinisches Pulver gefällt, welches in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich ist als das ursprüngliche Product und unter Bräunung und Zersetzung bei 242—247° schmilzt. Der Schmelzpunkt änderte sich beim Umkrystallisiren nicht.

Die Analyse lieferte Resultate, welche auf die berechneten Zahlen des Alloxanyl-*o*-Amidoditolyamins stimmten:

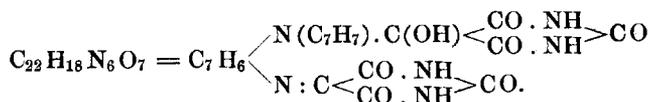
Analyse: Ber. Proc.: C 64.29, H 4.76; gef. Proc.: C 64.33, H 4.99.

Die beiden Producte scheinen demnach allotrope Modificationen derselben Verbindung darzustellen.

Ich möchte an dieser Stelle gleich erwähnen, dass die Ausbeute an Alloxanyl-*o*-Amidoditolyamin beträchtlich vermindert wird, wenn die alkoholische Lösung der Componenten zum Sieden erhitzt wird. Es scheidet sich dann eine reichliche Menge eines grünen, ungemain

schwer löslichen Körpers aus dem Reaktionsgemisch ab. Aus Mangel an geeigneten Reinigungsmethoden habe ich diese Verbindung bisher nicht untersucht; ich gedenke jedoch auf dieselbe zurückzukommen und halte es nicht für ausgeschlossen, dass sie in nahen Beziehungen zu den ursprünglich gesuchten Azoniumbasen steht.

2) Dialloxanyl-*o*-amidoditolyamin,



Dieses Condensationsproduct wird erhalten, wenn die absolut alkoholische Lösung von *o*-Amidoditolyamin und Alloxan mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzt und 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird.

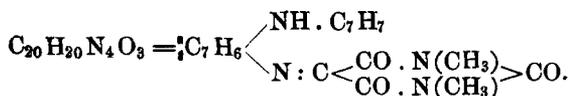
Während des Kochens scheidet sich eine intensiv gelb gefärbte Verbindung ab. Wenn die Abscheidung sich nicht weiter vermehrt, wird das Erhitzen unterbrochen, das Reactionsproduct abfiltrirt und durch wiederholtes Lösen in kohlen-saurem Alkali und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Der Körper wird so in gelben, beiderseits zugespitzten, sehr kleinen Nadeln erhalten. Aus Mangel an indifferenten Lösungsmitteln musste die sehr schwer verbrennliche Substanz in diesem Zustande der Analyse unterworfen werden, die dem entsprechend etwas mangelhafte Resultate ergeben hat:

Analyse: Ber. Proc.: C 55.23, H 3.76, N 17.57; gef. Proc.: C 54.53, H 4.29, N. 16.94.

Dialloxanyl-*o*-amidoditolyamin schwärzt sich beim Erhitzen im Schmelzrohr gegen 300°. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich leicht und vollständig in verdünnten kaustischen und kohlen-sauren Alkalien und in Ammoniak, ziemlich reichlich in heissen, verdünnten Mineralsäuren. Aus den sauren Lösungen scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit tiefblauer Farbe gelöst, beim Verdünnen geht diese Färbung durch Roth in Gelb über.

Es ist mir nicht gelungen, Salze dieser vorzugsweise als Säure reagirenden Verbindung herzustellen. Die wässrigen alkalischen Lösungen zersetzen sich beim Eindampfen, die alkoholischen verharzen schon in der Kälte.

Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt; ebenso zersetzlich ist die dunkelgrüne Lösung des Kupfersalzes, die nach einigem Stehen unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd Veränderung erleidet.

3. Dimethylalloxanyl-*o*-amidoditolyamin,

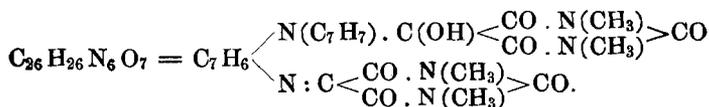
Die genannte Verbindung entsteht bei etwa einstündigem Kochen der alkoholischen Lösung von freiem *o*-Amidoditolyamin und Dimethylalloxan. Die grün gefärbte Reactionslösung scheidet auf Wasserzusatz das Condensationsproduct in Krystallen ab, die zur Reinigung aus alkoholischem Eisessig umkrystallisirt werden.

Man erhält die Verbindung so als hellgelbe, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehende Krystallmasse. Die Ausbeuten sind mangelhaft.

Analyse: Ber. Proc.: C 65.94, H 5.47; gef. Proc.: C 65.64, H 5.87.

Der Körper schmilzt unter Bräunung und Zersetzung bei 217 bis 218°. Er ist unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, löst sich in Eisessig theilweise schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen. In Ammoniak und Alkalien ist die Verbindung in der Kälte unlöslich, beim Kochen mit Aetzalkalien tritt tiefgreifende Zersetzung ein. In heissen kohlen sauren Alkalien ist sie unter starker Zersetzung löslich; aus der Lösung wird durch Säuren eine geringe Menge eines weissen, bei 194 — 200° schmelzenden Körpers abgeschieden.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Condensationsproduct mit blauer Farbe gelöst; beim Verdünnen geht diese Färbung durch Braunroth in Gelbbraun über.

4. Di-Dimethylalloxanyl-*o*-amidoditolyamin

Die Verbindung wird durch Kochen der mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung von *o*-Amidoditolyamin und Dimethylalloxan erhalten. Sie beginnt schon nach wenigen Minuten sich aus der siedenden Flüssigkeit in gelben Krystallen abzuschneiden. Die Reaction ist nach etwa 1/2stündigem Kochen beendet. Die abgeschiedenen Krystalle werden zur Reinigung aus siedendem Anilin umkrystallisirt. Der Körper wird so in Form eines gelben, mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus spitz-wetzsteinförmigen Stücken zusammengesetzt erweist.

Analyse: Ber. Proc.: C 58.43, H 4.86, N 15.73; gef. Proc.: C 59.29, H 5.14, N 15.29.

Die Substanz beginnt beim Erhitzen im Schmelzrohr bei  $245^{\circ}$  sich zu bräunen und ist bei  $260^{\circ}$  vollständig geschmolzen und zersetzt.

Sie ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in heissen Mineralsäuren. Von kohlen-sauren und Aetzalkalien wird sie bei anhaltendem Erhitzen unter vollständiger Zersetzung gelöst.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit dunkelrothblauer Farbe auf, die beim Verdünnen der Lösung durch Rothbraun in ein dunkles Braungelb übergeht.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 106. J. A. Bladin: Ueber die Oxydation des Azimidotoluols.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März.)

Von den vier möglichen Triazolkernen kennt man zur Zeit Derivate von zweien, nämlich von (1, 2, 4)- und (1, 2, 5)-Triazol. Derivate von den beiden anderen, (1, 2, 3) und (1, 3, 4), sind unbekannt. Man kennt indessen Verbindungen, welche zu den (1, 2, 3)-Triazolen in naher Beziehung stehen, nämlich die sog. Azimidverbindungen, welche sich zu den (1, 2, 3)-Triazolverbindungen, wie z. B. Naphtalin zu Benzol verhalten. Konnte nun der Benzolkern in den Azimidverbindungen gesprengt werden, so sollte man ein (1, 2, 3)-Triazolderivat erhalten. Ich habe darum das Azimidotoluol der Oxydation mittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung unterworfen und in der That die erwartete Triazoldicarbonsäure erhalten.

Zu einer warmen Lösung von 5 g Azimidotoluol in 20 g 9procentiger Natronlauge wurde eine warme concentrirte Kaliumpermanganatlösung portionenweise zugesetzt. Das Permanganat wurde sogleich zu Mangansuperoxyd reducirt. Als die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde, wurde das überschüssige Permanganat durch Alkohol zerstört und das Mangansuperoxyd abfiltrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde dann durch Salpetersäure beinahe neutralisirt, durch Essigsäure schwach sauer gemacht und die bei der Oxydation gebildete Oxalsäure durch Calciumnitrat ausgefällt. Das Filtrat wurde darauf durch Salpetersäure stark sauer gemacht, mit Silbernitrat versetzt und das ausgefällte, voluminöse, amorphe Silbersalz abfiltrirt und gewaschen, worauf dasselbe in feuchtem Zustande mit überschüssiger Salzsäure erwärmt wurde und das gebildete Chlorsilber abfiltrirt. Das fast farblose Filtrat wurde dann im Wasserbade concentrirt. Nach längerem