

sowohl auf Configurations- als auf thermochemischen Ursachen beruhen; immerhin ist die Menge der entstehenden ungesättigten Säure genügend gross, um vorläufig die Ansicht begründen zu lassen, dass sich das Bromatom im Bromcamphersäureanhydrid in der β -Stellung zu einem der beiden Carboxyle befindet. Dass dasselbe Atom in der γ -Stellung zu dem anderen Carboxyl steht, ist schon längst von Fittig ausgesprochen. Hieraus zu schliessen, dass die beiden Carboxyle der Camphersäure an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, wäre jedoch nicht statthaft, obwohl ich meinerseits die besonders von Brühl¹⁾ vertretene Ansicht, dass die Camphersäure eine ringsubstituirte Bernsteinsäure darstellt, anzunehmen geneigt bin.

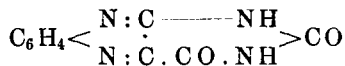
Um den an der Hand liegenden Einwurf zu beseitigen, dass die ungesättigte Säure möglicher Weise secundär aus der Camphansäure entstanden wäre, die ja nach Woringer bei der Destillation und beim Erhitzen ihres Baryumsalzes mit Wasser auf 200° Lauronolsäure liefert, sei noch erwähnt, dass besondere Versuche mit Camphansäure gelehrt haben, dass sie beim Kochen sowohl mit verdünnten Säuren wie auch mit Sodalösung keine ungesättigte Säure liefert.

Die Untersuchung dieser Umsetzung wird fortgesetzt.

398. O. Kühling: Ueber die Oxydation des Tolualloxazins.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Ich habe vor einiger Zeit²⁾ über die Darstellung einer aus dem Alloxan bezw. seinen Substitutionsproducten und aromatischen Diaminen erhaltenen Gruppe von Azinen berichtet, deren einfachster Repräsentant, das Phenalloxazin, der Formel



entsprach. Seitdem habe ich wiederholt versucht, die diesen Azinen entsprechenden chinoxalinartigen Körper zu erhalten, deren Grundform der Zusammensetzung $\begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{-----} \text{NH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array} \rangle \text{CO}$ entsprechen müsste.

Meine Bemühungen, derartige Verbindungen direct synthetisch aus Alloxan und aliphatischen Diaminen darzustellen, haben bisher nicht zu den gesuchten Körpern geführt. Deshalb bin ich jetzt von den früher erhaltenen Alloxazinen ausgegangen und habe versucht,

¹⁾ Diese Berichte 24, 3410, 3731. ²⁾ Diese Berichte 24, 2353, 3029

den aromatischen Kern derselben durch starke Oxydationsmittel zu zerstören.

Die bisherigen Resultate der zeitraubenden Arbeit möchte ich der Ferien wegen schon jetzt veröffentlichen. Ich werde die begonnene Untersuchung im Wintersemester fortsetzen und behalte mir vor, auch andere Azine der Einwirkung von Oxydationsmitteln zu unterziehen.

Die bisher erhaltenen Producte wurden in folgender Weise gewonnen:

Das relativ leicht zugängliche Tolualloxazin (diese Berichte 24, 2365) wird in verdünnter Soda gelöst und die Lösung so lange mit wässrigem Permanganat versetzt, bis das letztere nur noch langsam entfärbt wird. Die vom Braunstein abgesaugte Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und durch Zusatz von Calciumchlorid und Natriumacetat von der entstandenen Oxalsäure befreit. Die heiss filtrirte farblose Lösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Sie färbt sich dadurch intensiv gelb und scheidet nach einiger Zeit eine, übrigens relativ sehr geringe Menge eines gelben krystallinischen Kalksalzes ab. Zur Reinigung wird dasselbe in kalter verdünnter Essigsäure gelöst (heisse und concentrirte Essigsäure verwandeln die Verbindung in ein weisses, unlösliches, wahrscheinlich primäres Salz) und aus dieser Lösung durch Ammoniak in citronengelben Nadelchen erhalten.

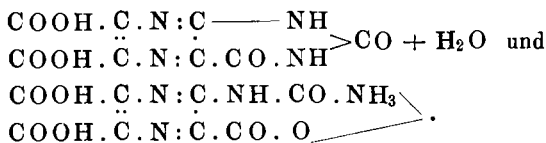
Zur Gewinnung der freien Säure wird das Salz in stark verdünnter Salzsäure aufgenommen, die zum Kochen erhitzte Lösung mit Chlorbaryum und Natriumacetat versetzt und das aus der siedenden Flüssigkeit abgeschiedene Barytsalz durch einen geringen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die vom schwefelsauren Baryt getrennte Lösung scheidet nach starker Concentration die neue Säure in wenig gefärbten, zu Rosetten vereinigten, kleinen Prismen ab, welche zur Reinigung aus wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt werden. Die Verbindung wird so in glänzenden, feinen, wasserhaltigen Prismen gewonnen, welche bereits an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers abgeben und dabei ihren Glanz verlieren. In Wasser ist die Säure sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer, sehr schwer löslich bezw. unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Die Verbrennung der bis zur Gewichtsconstanz bei 110° getrockneten Verbindung ergab die Werthe:

Gef. Procente: C 35.50, 35.47, H 2.84, 3.25, N 20.38.

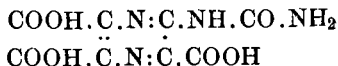
Die Zahlen entsprechen einer Dicarbonsäure der Bruttoformel $C_8H_6O_7N_4$, für welche sich berechnen:

Procente: C 35.56, H 2.22, N 20.74.

Für die Constitution des Körpers kommen in Betracht die Formelbilder:

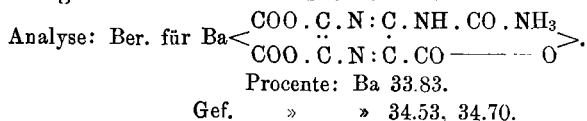


Ein energisches Festhalten des Krystallwassers, wie es z. B. bei der Mesoxalsäure stattfindet, dürfte im vorliegenden Fall wenig wahrscheinlich sein. Schon deshalb wäre die zweite Formel vorzuziehen. Die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der Salze und Ester wird, den bisherigen Resultaten nach, jedenfalls die definitive Entscheidung zu Gunsten derselben herbeiführen. Die bisher analysirten Baryt- und Silbersalze lieferten Werthe, welche für normale Substitutionsproducte der beiden Formeln zu hohe Procentzahlen ergeben. Dieser Mehrgehalt an Baryt und Silber wird durch die erste Formel in keiner Weise erklärt, bietet jedoch keine Schwierigkeit, wenn man der Säure die zweite zu Grunde legt, welche dieselbe als ein betaïn-artiges Condensationsproduct der Säure

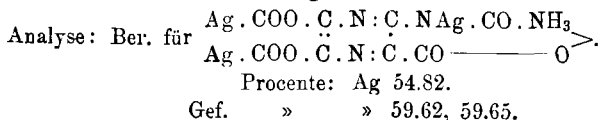


erscheinen lässt. In diesem Falle würde die Salzbildung unter partieller Betheiligung der durch die Amidogruppe nur schwach gebundenen dritten Carboxylgruppe stattfinden, und zwar nimmt dieselbe, den früher beobachteten und von Liebermann und mir¹⁾ gelegentlich untersuchten Sättigungsverhältnissen der Amidosäuren entsprechend, ungleich mehr Silber als Baryt auf.

Das Barytsalz, zur Analyse aus der freien Säure durch Behandeln mit Chlorbaryum und Natriumacetat dargestellt, scheidet sich in gelblich-weissen mikrokristallinischen Nadeln ab, welche in Wasser und Essigsäure sehr schwer löslich sind.

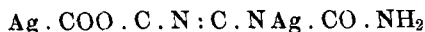


Das Silbersalz wird beim Behandeln der heissen wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat und Natriumacetat erhalten. Es scheidet sich als gelbe, amorphe, in Wasser und Essigsäure unlösliche, in Mineralsäuren und Ammoniak leicht lösliche Masse ab. Bei 110^o getrocknet lieferte das Salz folgende Werthe:



¹⁾ Diese Berichte 24, 412.

Ein vollständig abgesättigtes Silbersalz der Formel



würde 61.89 pCt. Silber verlangen.

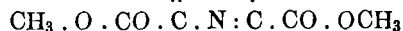
Demgemäss war zu erwarten, dass ein aus dem erhaltenen Silbersalz dargestellter Ester noch befähigt sein musste, sich weiterhin mit stark basischen Metallen, vermuthlich auch mit Silber zu verbinden.

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Wird das feingepulverte Silbersalz in viel Methylalkohol suspendirt und mit überschüssigem Methyljodid am Kühler gekocht, so hinterbleibt beim Verdunsten der vom Jodsilber abgesaugten Lösung eine glasige gelbliche Masse, welche beim Verrühren mit Wasser fest wird und durch Umkrystallisiren aus nicht zu viel siedendem Wasser in Form eines mikrokrystallinischen weissen Pulvers gewonnen wird.

Die Lösung dieser Verbindung giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gelbe Fällung eines amorphen Silbersalzes.

Vermuthlich wird die Behandlung dieses Salzes mit Methyljodid zu dem vierfach methylirten Ester,



führen.

Ueber diesen Ester und die weiteren Resultate der Untersuchung hoffe ich bald weiter berichten zu können.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

399. J. Herzig: Ueber die Aetherificirung der aromatischen Hydroxylgruppe.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Diese kurze Notiz ist veranlasst durch die interessanten Beobachtungen von V. Meyer und Sudborough¹⁾ über das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren und soll auf wenn auch entfernt analoge Fälle bei den aromatischen Oxysäuren aufmerksam machen. Die genannten Forscher haben gefunden, dass das Hydroxyl sich verschieden verhält von den anderen substituierenden Atomen und Gruppen und bemerken zugleich, dass die Salicylsäure unter den substituirten Benzoësäuren insofern eine Ausnahmstellung einnimmt, als sie in der Kälte nur 50 pCt. Ester liefert. Ich möchte nun daran

¹⁾ Diese Berichte 27, 1580.