

403. O. Kühling: Ueber die Oxydation des Toluallloxazins II.

(Eingegangen am 2. August.)

Unter gleichem Titel habe ich früher ¹⁾ über das primäre Oxydationsproduct des Toluallloxazins berichtet. Die Fortsetzung der Untersuchung hat jetzt zu der Stammform der Reihe der Alloxazine geführt, deren Gewinnung der Zweck der Arbeit war, und ich möchte deshalb schon jetzt über die bisherigen Resultate berichten, wengleich das behandelte Gebiet im Einzelnen noch der Ausarbeitung bedarf.

Wird das in der letzten Mittheilung ²⁾ beschriebene Kalk- oder Barytsalz der als primäres Oxydationsproduct erhaltenen Dicarbonsäure mit 6—7 procentiger Salzsäure einige Stunden auf 190° erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure eine neue Säure. Die Verbindung findet sich in dem erkalteten Rohr, dem beim Oeffnen reichliche Mengen Kohlensäure entströmen, in bräunlich gefärbten, compacten Krystalldrusen abgeschieden. Die Säure wurde in verdünnter Sodalösung aufgenommen, und die blau fluorescirende Flüssigkeit mit Thierkohle gekocht. Das schwach gelbliche Filtrat scheidet beim Ansäuern die neue Verbindung in Form eines weissen Krystallpulvers ab, dessen Schwerlöslichkeit eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht gestattete.

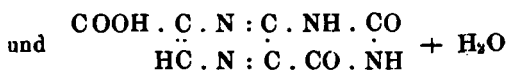
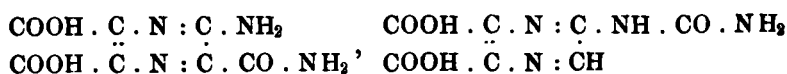
Analyse: Ber. für Formel $C_7H_6N_4O_5$.

Procente: C 37.17, H 2.66, N 24.78.

Gef. » » 37.23, » 3.09, 3.09, » 24.53, 24.80.

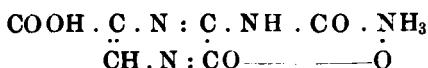
Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich. In ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und schwach blauer Fluorescenz. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie bei 284° unter lebhafter Gasentwicklung. Ein Esterificirungsversuch mit Methylalkohol und Salzsäure verlief resultatlos. Beim anhaltenden Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Säure zwar allmählich in Lösung, wird aber aus derselben unverändert wieder gewonnen. Die letztere Eigenschaft und die auch beim primären Oxydationsproduct des Toluallloxazins beobachtete ausserordentliche Beständigkeit der Säure gegen Alkalien, welche selbst bei mehrtägigen Kochen der concentrirten Lösung nur schwache Ammoniakentwicklung hervorrufen und den grössten Theil beider Säuren unverändert lassen, endlich auch der Umstand, dass die neue Verbindung zur Analyse bei ca. 120° anhaltend getrocknet war und ein Krystallwassergehalt deshalb fast ausgeschlossen erschien, machen auch für diese Säure eine betaïnartige Constitution wahrscheinlich und schliessen die noch in Betracht kommenden Formeln

¹⁾ Diese Berichte 27, 2116.²⁾ Diese Berichte 27, 2117.



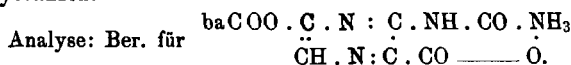
vollständig aus.

Es bleibt demnach nur die von vornherein wahrscheinlichste Annahme übrig, dass die neue Säure aus dem primären Oxydationsproduct durch Abspaltung einer der freien Carboxylgruppen entstanden und demselben ganz analog der Formel



entsprechend zusammengesetzt ist.

Das Barytsalz der Verbindung wird erhalten beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung derselben mit Chlorbaryum, Lösen des entstandenen Niederschlags in verdünnter kochender Salzsäure und Uebersättigen der siedenden Lösung mit Natriumacetat. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als mikrokristallinisches Pulver ab. Eine theilweise Substitution des Betaïnkerns, wie bei der Dicarbonsäure ¹⁾ findet hier, wohl in Folge der Einwirkung des heissen sauren Lösungsmittels, nicht statt. Das Salz lieferte sogar etwas zu niedrige Barytzahlen.



Procente: Ba 23.34.

Gef. » » 22.59.

Der zersetzende Einfluss der heissen Essigsäure zeigte sich noch deutlicher, als das aus der ammoniakalischen Lösung der Säure ausgefällte Barytsalz aus siedender 10 procentiger Essigsäure umkrytallisirt wurde. Die erhaltene Verbindung enthielt nur 22.39 pCt. Ba.

Das Silbersalz der Säure, welches sich aus der ammoniakalischen Lösung beim Zusatz von Silbernitrat als gelber gelatinöser Niederschlag abscheidet, konnte leider nicht analysirt werden, da es sich schon beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur schwärzt.

Wenn die eben beschriebene Säure in einem geräumigen Becherglas im Oelbad langsam erhitzt wird, so entwickeln sich, wenn die Temperatur des Bades auf etwa 250° gestiegen ist, Wasserdämpfe, ohne dass eine wesentliche äussere Veränderung der Substanz wahrzunehmen ist. Das Product der Wasserabspaltung schmilzt nun nicht wie das besprochene Betaïn bei 284°, sondern kann unverändert weit über diese Temperatur erhitzt werden. Erst gegen 320° beginnt die

¹⁾ Diese Berichte 27, 2118.

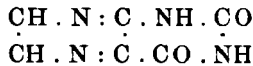
Verbindung unter gelinder Gasentwicklung und theilweiser Verkohlung, ohne zu schmelzen, langsam zu sublimiren. Das Sublimat bildet ein lockeres hellgelbes Pulver, welches zur Reinigung in nicht zu viel siedendem Wasser gelöst und in dieser Lösung mit Thierkohle gekocht wird. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet im Laufe von 24 Stunden den grössten Theil der entstandenen Verbindung in aus concentrisch gruppirten Prismen bestehenden Krystallaggregaten ab. Der neue Körper ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Er besitzt saure Eigenschaften, löst sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, in letzteren jedoch schwerer als die eben beschriebene Carbonsäure. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 310°. Die Verbindung ist sehr schwer verbrennlich und giebt leidliche Analysenzahlen nur bei anhaltendem Glühen (und sehr langsamen Operiren).

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_4O_2$.

Procente: C 43.90, H 2.44, N 34.15.

Gef. » » 44.45, 44.13, » 3.12, 2.81, » 33.64, 33.97.

Analyse und Entstehung lassen es nicht zweifelhaft erscheinen, dass hier das einfachste Alloxazin der Formel



vorliegt.

Die sauren Eigenschaften der Verbindung rühren wohl vorzugsweise von der zwischen den beiden Carbonylgruppen stehenden Imidgruppe her; die zweite Imidgruppe des Alloxanrestes besitzt wesentlich schwächer saure Eigenschaften und wird von den alkalischen Erden nur theilweise substituirt. Das Barytsalz des Alloxazins ergab dementsprechend einen Gehalt von 34.68 pCt. Ba. Einem vollständig

substituirten Salz, $\text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{Nba} \cdot \text{CO}$ würden 45.8 pCt. Ba, dem

monosubstituirt $\text{CH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CO} - \text{Nba}$ 29.59 pCt. Ba entsprechen.

Das Barytsalz wird erhalten durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Alloxazins mit Chlorbaryum, Aufnehmen des entstandenen Niederschlags in heisser verdünnter Essigsäure und Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak. Das beim Abkühlen krystallinisch ausgeschiedene Salz wurde zur weiteren Reinigung aus siedendem neutralen Wasser unter Zusatz von Chlorbaryum umkrystallisirt.

Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung des Alloxazins mit Silbernitrat bildet sich ein gelbes flockiges Silbersalz, das sich beim Trocknen schwärzt und deshalb nicht analysirt werden konnte. Mit Methylalkohol und Methyljodid bildet es ein in Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Methylderivat, welches aus Mangel an Material bisher nicht näher untersucht wurde.

Alloxazin ist sehr beständig. Saure Einflüsse scheinen ganz wirkungslos zu sein. Mehrstündiges Kochen mit Aetzalkalien lässt die Verbindung ganz unverändert. Erst beim Schmelzen mit Alkalien tritt Zersetzung ein. Unter den Producten derselben habe ich freies Ammoniak und reichliche Mengen von Blausäure nachgewiesen. Krystallisationsfähige Substanzen waren nur in äusserst geringer Menge entstanden. Diese abnorme Beständigkeit gegen Alkalien ist übrigens, wie auch aus meinen früheren Untersuchungen hervorgeht¹⁾, allen Alloxanabkömmlingen eigen, in denen der Alloxanrest durch Vermittlung zweier benachbarter C-Atome einem Pyrazinring angegliedert ist. Es ist das um so mehr erwähnenswerth, als das freie Alloxan und seine Derivate (unter andern auch das Hydrazon²⁾), durch Alkalien auffallend leicht zersetzt werden.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

404. Ed. Lippmann: Ueber das Apochinin und sein Drehungsvermögen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann an der Wiener Universität.]

(Eingegangen am 5. August.)

Hesse hat in diesen Berichten 28, 1301, entgegengesetzt den von mir und F. Fleissner gefundenen Thatsachen, die Reinheit seines Apochinins vertheidigt. Er meint, das dasselbe frei von Hydrochlorapochinin und Isomeren des Chinins (nicht Isochinin, wie Hesse irrtümlich schreibt) gewesen sei. Langes Erhitzen (10 Stunden) befördere die Bildung des ersteren. Diese Ansicht von Hesse steht nicht im Einklang mit unseren Versuchen, da wir auch bei kürzerer Erhitzungsdauer und Anwendung einer noch verdünnteren Säure die Bildung der Hydrochlorbase nicht vermeiden konnten.

In den Ann. d. Chem. 205, 324 behauptet Hesse, dass das frisch gefällte Apochinin ziemlich gut von Ammon und Natronlauge gelöst werde, schwer dagegen die lufttrockene Verbindung. Dieses Citat, welches Hesse in den Berichten unvollständig wiedergibt, steht im vollkommenen Widerspruch mit den von mir gefundenen Thatsachen; reines von Isomeren des Chinins getrenntes Apochinin löst sich ausnehmend leicht in Lauge wie die Oxychinoline etc., gleichgiltig, ob die Base frisch gefällt worden, oder ob dieselbe längere Zeit vorher ge-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2363, 3029; 27, 2116.

²⁾ Diese Berichte 24, 4140.