

Ber. Procente: C 58.25, H 10.68.
 Gef. » » 58.25, » 10.58.

Dass der vorliegende Körper wirklich das 1,4,8-Trioxysterpan ist, geht aus dem Verhalten gegen Bromwasserstoff hervor. Lässt man ihn über Nacht mit Eisessigbromwasserstoff stehen, so scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, die durch den Schmelzpunkt 110—111°, durch die Ueberführung in das $\Delta^{4,8}$ -Terpenolacetat und das blaue Nitrosochlorid als identisch mit dem Wallach'schen Tribromid erkannt wurden. Eisessigchlorwasserstoff lieferte nur ein Oel, Eisessigjodwasserstoff dagegen Krystalle.

Kocht man das Trioxysterpan mit verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich neben ungesättigten sauerstoffhaltigen Producten ein gegen Permanganat beständiger Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 175°, der wohl unzweifelhaft Cymol ist. Es ist dies ein neuer Beweis dafür, wie weitgehende Umlagerungen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in dieser Körpergruppe veranlasst werden.

Dipententetrabromid aus Dipentendihydrobromid.

Bei der Darstellung grösserer Mengen des Wallach'schen Tribromids wurde als Nebenproduct in nicht unbeträchtlicher Quantität ein Bromid vom Schmelzpunkt 127—128° gewonnen, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem Dipententetrabromid besass.

Die Brombestimmung zeigte auch, dass ein Tetrabromid vorlag:

Analyse: Ber. Procente: Br 70.18.

Gef. » » 70.31.

Für die Beantwortung der Frage, ob das eine Bromatom im Dipentendihydrobromid in 4 oder in 8 steht, liefert diese Beobachtung indessen kein neues Material, da in beiden Fällen die Bildung des Dipententetrabromids gleich gut zu erklären ist.

461. Wilhelm Traube: Ueber die Constitution der Isosnitramine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die von mir durch Einwirkung von Stickoxyd auf Ketone, Acetessigester u. s. w. dargestellten, als Isosnitramine bezeichneten Verbindungen zu derselben Klasse gehören, wie die von Behrend²⁾, Wohl³⁾, und Bamberger⁴⁾ aus monosub-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1785.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 217.

³⁾ Diese Berichte 27, 1435.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1535.

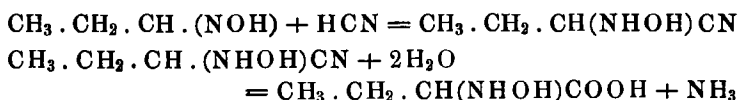
stituirten Hydroxylaminen beim Behandeln mit salpetriger Säure gewonnenen Körper.

Ich war zu dieser Annahme durch die Beobachtung veranlasst worden, dass einige Isonitramine, z. B. der Isonitraminacetessigester, das Diisonitraminbenzylecyanid u. a. m. leicht in Derivate des Hydroxylamins, in Isonitrosoverbindungen, übergingen.

Ich bin nun inzwischen bei der weiteren Untersuchung der erst kürzlich von mir beschriebenen Isonitraminsäuren zu Resultaten gelangt, die die Richtigkeit der oben erwähnten Annahme mit Sicherheit erweisen.

Wie ich bereits in der letzten Mittheilung angedeutet habe¹⁾, entsteht beim Kochen der Isonitraminessigsäure, $\text{HO}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, mit Salzsäure oder Schwefelsäure ein Körper von stark reducirenden Eigenschaften. Aehnliche Verbindungen bilden sich auch aus den homologen Säuren bei der gleichen Behandlung.

Diese reducirenden Körper liessen sich isoliren und erwiesen sich wiederum als Hydroxylaminderivate. Sie gehören zu den Amidoxylsäuren, welche zuerst von W. v. Miller und J. Plöchl²⁾ nach der durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Reaction aus Oximen dargestellt worden sind.



V. Miller und Pöchl haben nach dieser Methode eine grössere Anzahl der Säuren erhalten; die beiden einfachsten Vertreter der Körperklasse, die Amidoxyllessigsäure und -Propionsäure sind von ihnen jedoch nicht dargestellt worden.

Die erste dieser beiden Säuren lässt sich nun aus der Isonitraminessigsäure leicht gewinnen. Die Amidoxylpropionsäure habe ich jedoch ebenso wie v. Miller und Plöchl nur in Lösung erhalten, ohne sie aus dieser in krystallisirtem Zustande abscheiden zu können.

Die aus der Isonitraminvaleriansäure dargestellte Amidoxylsäure erwies sich als identisch mit der von v. Miller und Plöchl aus dem Normalbutyroxim erhaltenen Amidoxylvaleriansäure, so dass die Natur der neuen, aus den Isonitraminen gewonnenen Spaltungsproducte völlig klar gestellt ist.

Neben den Amidoxylsäuren entstehen bei der Spaltung der Isonitramine noch mannigfache andere Producte, meist jedoch in untergeordneter Menge.

Es ist bei der Zersetzung der Isonitramine durch Mineralsäuren stets die Entwicklung salpetriger Säure zu beobachten, so dass man

¹⁾ Diese Berichte 28, 1792.

²⁾ Diese Berichte 26, 1545.

annehmen kann, die Reaction verlief z. B. bei der Isonitraminessigsäure nach der Gleichung:



Die bei Spaltung frei werdende salpetrige Säure wirkt jedoch wahrscheinlich, bei der bei der Reaction herrschenden hohen Temperatur, wenigstens zum Theil, weiterhin oxydirend auf die anwesenden Körper, zumal die so leicht oxydablen Amidoxylsäuren ein und giebt so Veranlassung zur Bildung der erwähnten Nebenproducte.

Insbesondere ist wohl auch die Entstehung von Isonitrosokörpern bei der Zersetzung von Isonitraminen auf eine Oxydation primär gebildeter Amidoxylverbindungen zurückzuführen.

Ich habe dann weiter versucht, die durch die obige Gleichung ausgedrückte Reaction umzukehren und von den Amidoxylsäuren durch Einwirkung von salpetriger Säure wieder zu Isonitraminsäuren zu gelangen.

Es ist dies auch gelungen; man erhält auf diese Weise ganz glatt aus den Amidoxylsäuren dieselben Isonitraminsäuren zurück, aus welchen jene vorher bei der Spaltung entstanden sind.

Aus diesen Versuchen geht also mit Gewissheit hervor, dass die Isonitramine und die aus Hydroxylaminen durch Einwirkung salpetriger Säure entstehenden Körper in Bezug auf die stickstoffhaltige Gruppe gleich constituirt sind.

Die Einwirkung salpetriger Säure auf monosubstituirte Hydroxylamine kann in verschiedener Weise verlaufen. Sie kann entweder zur Bildung eines ätherartigen Körpers $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{ONO} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ zur Bildung einer

Nitrosoverbindung $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ oder zu Körpern des Typus $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ führen.

Die Aetherformel ist durch die Beständigkeit der Isonitramine gegen Alkalien und durch ihren Uebergang in Hydrazin bei der Reduction ausgeschlossen.

Nach der von Behrend¹⁾ bei dem Benzylhydroxylamin durchgeführten Untersuchung steht auch die Nitrosoformel nicht mit dem Verhalten der Körper im Einklang. Es bleibt also für diese nur noch

die Formel $\text{R} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ übrig, die auch in der That die Bildungsweisen

und Reactionen aller hierher gehörenden Verbindungen in passender Weise zum Ausdruck bringt. Die sich sonst etwa noch bietende Formel $\text{R} \cdot \text{N} = \text{NOOH}$ erklärt weniger gut die Entstehung der Körper aus Hydroxylaminderivaten und ihre Bildung bei der Stickoxydreaction.

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 220.

Amidoxylelessigsäure $\text{HONHCH}_2\text{COOH}$.

Zur Darstellung der Amidoxylelessigsäure zersetzt man das in Wasser suspendirte Bleisalz der Isonitraminessigsäure mit Schwefelwasserstoff, indem man die Verhältnisse so wählt, dass man eine 5—10 procentige Lösung der freien Isonitraminsäure erhält. Dann giebt man ungefähr den zehnten Theil des Volumens der Flüssigkeit an rauchender Salzsäure hinzu und kocht 15—20 Minuten lang.

Die Flüssigkeit, die jetzt die Fehling'sche Lösung stark reducirt, wird im Vacuum bis zum dicken Syrup scharf eingedampft, dieser Syrup mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung unter Abkühlung vorsichtig mit Ammoniak, jedoch nicht bis zur völligen Neutralisation, versetzt. Die Amidoxylsäure scheidet sich dann alsbald als krystallinischer Niederschlag ab.

Die Säure ist in Wasser ziemlich schwer, leicht in Alkalien und Säuren löslich. Von Alkohol wird sie in Hitze reichlich, in der Kälte wenig gelöst, weshalb man sie am besten aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Man erhält sie in glänzenden rhombischen Tafeln, welche bei 135° schmelzen, nachdem sie sich einige Grade vorher schon dunkler gefärbt haben.

Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur momentan, wodurch sie sich scharf von der von A. Werner und E. Sonnenfeld¹⁾ dargestellten isomeren nicht reducirenden, als Hydroxylaminessigsäure bezeichneten Säure $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ unterscheidet.

Analyse: Ber. für $\text{HONHCH}_2\text{COOH}$

Procente: C 26.37, H 5.49, N 15.38.

Gef. » C 26.76, H 5.56, N 15.29.

In einer Lösung von Natriumnitrit löst sich die neue Säure beim Schütteln allmählich auf. Säuert man dann die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Essigsäure an und versetzt mit Bleiacetat, so erhält man einen Niederschlag von isonitraminessigsäurem Blei.

Amidoxylvaleriansäure, $\text{HONHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COOH}$.

Die Amidoxylvaleriansäure wurde in derselben Weise wie das Essigsäurederivat aus der entsprechenden Isonitraminsäure dargestellt. Sie schmilzt wie die von v. Miller und Plöchl aus Normalbutyroxim erhaltene Säure bei 156° , fängt jedoch bereits bei 150° an zu sintern. Sie krystallisirt ferner wie die v. Miller'sche Säure in rhombischen Blättchen und zeigt auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen wie diese, ist also identisch mit ihr.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

Procente: C 45.11, H 8.27, N 10.52.

Gef. » » 45.06, » 8.47, » 10.81.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3350.

Durch Auflösen der Säure in etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitritlösung und Fällen der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit mit Bleiacetat wurde in annähernd theoretischer Ausbente das Bleisalz der Isonitraminvaleriansäure erhalten.

Dieses wurde vermitteltst Ammoniumsulfid in das Ammoniaksalz übergeführt und die Lösung dieses Salzes mit Baryumchlorid versetzt.

In der Kälte fiel nichts aus. Erst beim Erwärmen der Flüssigkeit schied sich in charakteristischer Weise das Barytsalz der Isonitraminvaleriansäure krystallinisch ab.

Die Analyse desselben ergab die bereits früher gefundenen Werthe.

Analyse: Ber. für $C_5H_8N_2O_4Ba$.

Procente: C 20.20, H 2.69, N 9.43, Ba 46.43.

Gef. » » 20.17, » 3.10, » 9.46, » 46.19.

Amidoxylphenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2CH(NHOH)COOH$.

Die Isonitraminphenylpropionsäure geht beim Kochen mit Salzsäure ebenfalls in die entsprechende Amidoxylsäure über.

Man braucht in diesem Falle die entstandene Lösung nicht erst im Vacuum abzdampfen, da sich hier die Säure schon aus der verdünnten Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gut ausfällen lässt.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Prismen vom Schmelzp. 157—158°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_3$.

Procente: C 59.67, H 6.07, N 7.73.

Gef. » » 59.89, » 6.11, » 7.97.

Der Körper wird von Säuren und auch Alkalien gelöst. Er reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der Einwirkung salpetriger Säure ging er glatt wieder in Isonitraminphenylpropionsäure über. Diese wurde als Bleisalz isolirt und aus diesem die freie Säure und ihr Ammoniumsalz dargestellt.

Eine Vergleichung dieser letzten beiden Substanzen in Bezug auf Schmelzpunkt und Krystallform mit den früher aus Benzylacetessigester und Stickoxyd erhaltenen Präparaten der Verbindung ergab ihre völlige Identität.

Neben der Amidoxylsäure entsteht bei der Spaltung der Isonitraminphenylpropionsäure noch eine zweite gut krystallisirende Substanz, die sich beim Neutralisiren der zuerst erhaltenen Flüssigkeit vor der Amidoxylsäure ausscheidet. Sie unterscheidet sich von dieser durch ihre fast völlige Unlöslichkeit in Alkohol, sowie ferner dadurch, dass sie Fehling'sche Lösung auch beim Erwärmen nicht reducirt.

Sie lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren und wird dann in feinen farblosen Nadelchen erhalten, die sich beim Erhitzen explosionsartig unter Ausstossung gelber Dämpfe zersetzen.

Die Analyse ergab auf die Formel C_8H_8NO stimmende Zahlen. Wahrscheinlich kommt der Verbindung jedoch die verdoppelte Formel zu.

Analyse: Ber. für C_8H_8NO .

Procente: C 71.64, H 5.98, N 10.44.

Gef. » » 71.72, 72.14, » 5.72, 5.88, » 10.35.

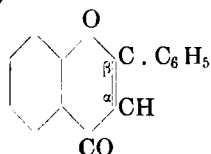
Da die Substanz bisher nur in ziemlich geringer Menge zu erhalten war, wurde von ihrer weiteren Untersuchung zunächst abgesehen.

Es ist möglich, dass die Verbindung aus der Amidoxylphenylpropionsäure durch einen Oxydationsprocess entsteht, indem zugleich die Carboxylgruppe abgespalten wird.

462. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber die Constitution des Fisetins.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Vor $1\frac{1}{2}$ Jahren hat der Eine von uns mitgetheilt¹⁾, dass das Fisetin und das Quercetin sehr nahe mit dem Chrysin verwandt sind, indem alle drei Farbstoffe sich von derselben Muttersubstanz — dem β -Phenyl-Pheno- γ -Pyron²⁾

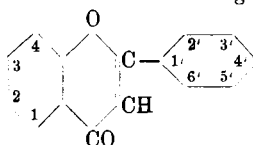


ableiten.

Bei der Discussion dieser Ansicht wurden schon damals die-
enigen Spaltungsleichungen für das Fisetin und für das Quercetin

¹⁾ Diese Berichte 26, 2901.

²⁾ Da es sehr wohl möglich erscheint, dass auch andere gelbe Pflanzenfarbstoffe (z. B. das Galangin, das Kämpferid u. a.) vom β -Phenyl-Pheno- γ -Pyron deriviren, so schlagen wir vor, diese leider noch hypothetische Verbindung mit dem bequemen Namen Flavon zu belegen. Bezeichnet man dann die Wasserstoffatome des Flavons nach folgendem Schema:



so würde sich für das Chrysin der Name 1.3-Dioxyflavon ergeben.