

Analyse: Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Procente: Ca 8.2, $3\text{H}_2\text{O}$ 11.0, $5\text{H}_2\text{O}$ 18.5.

Gef. » » 7.8, » 10.8, » 17.9.

Diese Anhydridsalze enthalten (vielleicht im Gegensatz zu den von Freund und Horst dargestellten) das Metall voraussichtlich doch an Carboxyl gebunden; bei ihrer Bildung kann vielleicht eine Zwischenstufe der Entwässerung erlangt werden.

Worms, den 7. Mai 1897.

199. F. Henrich: Ueber Derivate des Amidoorcins und Methylamidoorcins.

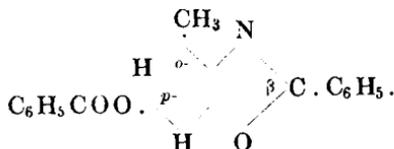
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor Kurzem habe ich a. a. O.¹⁾ das salzsaure Amidoorcin und salzsaure Methylamidoorcin (3-Methoxy-4-Amido-5-Methylphenol) beschrieben. Ersteres wurde durch Reduction des Mononitrosoorcins, letzteres durch Reduction des Methyl- und Dimethyl-Mononitrosoorcins mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die chemische Constitution dieser Verbindungen, deren Molekül gleichzeitig ein Ortho- und Para-Amidophenol ist, bringt es mit sich, dass sie eine Reihe interessanter Reactionen geben. Im Folgenden beschreibe ich einige Derivate, um mir die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit zu sichern. Die Versuche werden auch auf die entsprechenden Resorcin-derivate ausgedehnt.

1. Amidoorcin.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Amidoorcin in der Siedehitze entsteht ein Anhydrokörper von folgender Constitution:



5 g salzsaures Amidoorcin wurden mit 30 g Benzoylchlorid übergossen, wobei noch keine Reaction eintritt. Erst bei wesentlich erhöhter Temperatur beginnt lebhaft Salzsäure zu entweichen und das salzsaure Salz geht in Lösung. Zur Beendigung der Einwirkung wurde noch eine Stunde im Sieden erhalten, während welcher Zeit sich alles auflöst. Nach dem Erkalten wurde zunächst das gleiche

¹⁾ Wiener Monatshefte Bd. 18, S. 163, 181 und 184 (1897).

Volumen Alkohol zugegeben und die Esterbildung durch vorsichtiges Erwärmen eingeleitet. Wenn dieselbe beendet ist, giebt man noch ein bis zwei Volume Alkohol zu und lässt erkalten. Alsbald beginnt eine reichliche Krystallisation des schon sehr reinen Reactionproductes. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der Körper wurde so lange aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant war.

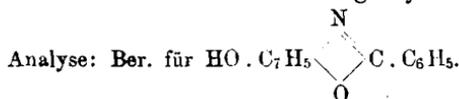
Analyse: Ber. für $C_{21}H_{15}NO_3$.

Procente: C 76.58, H 4.57, N 4.27.

Gef. » » 76.06, 76.23, » 4.48, 4.53, » 4.40.

Das *p*-Benzoyloxy- β -Phenyl-*o*-Toluoaxazol bildet weisse, lange, dünne Blättchen, welche zuerst bei 128° , nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aber constant bei 133° schmelzen. In kaltem Alkohol ist es sehr schwer, in heissem leichter löslich; daher eignet sich dieses Lösungsmittel vorzüglich zum Umkrystallisiren des Körpers. Dem Alkohol ähnlich verhält sich Eisessig, aus dem es ebenfalls krystallisirt werden kann. Leicht löslich ist das Oxazolderivat in Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther. Petroläther nimmt in der Kälte nur wenig, in der Wärme etwas mehr auf.

Schon, beim Uebergiessen des Benzoyloxyphenyltoluoaxazols mit alkoholischem Kali bemerkt man eine gelbgrüne Färbung und grüne Fluorescenz der Flüssigkeit. Nach ein- bis zwei-stündigem Kochen mit dem genannten verseifenden Reagenz wurde der Alkohol abdestillirt, mit Wasser verdünnt und das entstandene Phenol durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Man erhält einen weissen, flockigen Niederschlag, der abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol oder Eisessig krystallisirt wird.



Procente: C 74.64, H 4.90, N 6.24.

Gef. » » 75.09, » 4.98, » 6.20.

Das *p*-Oxy- β -phenyl-*o*-toluoaxazol krystallisirt aus viel Benzol oder einer mässigen Menge Eisessig in weissen, rechteckigen, länglichen Blättchen vom Schmp. $239-239.5^\circ$. In kaltem Alkohol, Benzol und Aether ist die Substanz ziemlich wenig, in der Wärme leichter löslich und krystallisirt beim Abkühlen aus diesen Lösungen. Eisessig nimmt in der Kälte eine mässige Menge, in der Siedehitze viel mehr auf. Leicht wird die Substanz von Aceton, besonders in der Wärme gelöst, schwer von Petroläther in der Kälte. Auch das öfters umkrystallisirte Oxyphenyltoluoaxazol löst sich in wässrigen kaustischen Alkalien mit schwach goldgelber Farbe auf, und die Lösung zeigt eine hell blaugrüne Fluorescenz. Von Sodalösung wird die Verbindung nicht aufgenommen. Die Verseifung verläuft quantitativ.

Kocht man Oxy-phenyltoluoxazol mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss und lässt dann erkalten, so scheiden sich nach einiger Zeit weisse Nadelchen ab, welche aus Eisessig oder Petroläther krystallisirt werden können und in verdünntem Alkali unlöslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_7\text{H}_5$ $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

Procente: N 5.26.

Gef. » 5.35.

Das *p*-Acetyloxy- β -phenyltoluoxazol besteht aus weissen Nadelchen vom Schmp. 113 - 114°. In Aether und Benzol ist es leicht, in kaltem Alkohol mässig, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Petroläther löst in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und scheidet den Körper beim Erkalten in schönen Krystallaggregaten ab; ähnlich verhält sich Eisessig.

Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen mit salzsaurem Amido-orcin keinen Anhydrokörper, sondern Triacetylamidoorcine. Zur Acetylierung wurde das Chlorhydrat mit dem halben Gewichte entwässerten Natriumacetats gemischt und mit Essigsäureanhydrid ein bis zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde einige Male unter Zusatz von Alkohol eingeeengt, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt und gerade so viel Alkohol zugegeben, dass wieder eine klare Lösung entstand. Bei gut geleiteter Operation scheiden sich weisse Krystalle in reichlicher Menge ab, welche aus verdünntem Alkohol (1 Vol. Spirit auf 3 Vol. mit Wasser verdünnt) bis zum constanten Schmelzpunkt krystallisirt werden.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{C}_7\text{H}_5\text{NHCOC}_7\text{H}_5$.

Procente: C 58.85, H 5.67, N 5.30.

Gef. » » 58.51, » 5.44, » 5.13.

Das Triacetylamidoorcine krystallisirt in dünnen farblosen Blättchen vom Schmp. 98—99°. Sehr leicht löst es sich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, heisses Wasser nimmt eine ziemliche Menge auf. Petroläther, in welchem es in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich ist, eignet sich ebenfalls zum Krystallisiren des Körpers.

2. Methylamidoorcine (β -Methoxy-4-Amido-5-Methylphenol).

3 g salzsaures Methylamidoorcine wurden mit 1.5 g entwässertem Natriumacetat und 18 g Essigsäureanhydrid einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Male mit Alkohol eingeeengt und der entstandene Körper mit Wasser gefällt. Er wurde aus verd. Alkohol (1 Vol. Spirit auf 3 Vol. mit Wasser verdünnt) bis

zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt. Es war Diacetylmethylamidoorcin entstanden.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CO} \text{CH}_3 \end{matrix}$

Procente: C 60.74, H 6.34, N 5.92.

Gef. » » 59.99, » 6.29, » 5.63.

Das Diacetylmethylamidoorcin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, vielfach verzwilligten Blättern vom Schmp. 108—109°. In Benzol, Chloroform und Eisessig löst es sich momentan auf, in kaltem Alkohol ist es träge, in heissem leicht löslich. Petroläther nimmt in der Kälte nur eine geringe Menge, in der Wärme mehr auf.

Oxydation des Methylamidoorcins.

Eine alkalische Lösung von Methylamidoorcin oxydirt sich leicht an der Luft oder mit Wasserstoffsperoxyd zu einem rothen Körper 35 g salzs. Methylamidoorcin wurden in 350 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 30 g Aetzkali in 150 g Wasser zugemischt und so lange bei Zimmertemperatur Luft durch die Flüssigkeit geleitet, bis eine filtrirte Probe sich nicht mehr oxydirte. Nach ein bis zwei Tagen war die Oxydation beendet und die Flüssigkeit von einem rothen Niederschlage breiartig erfüllt. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus viel Benzol umkrystallisirt. Aus 35 g trockenem salzsaurem Methylamidoorcin waren ca. 20 g des neuen Körpers entstanden. Die Analyse stimmte auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$.

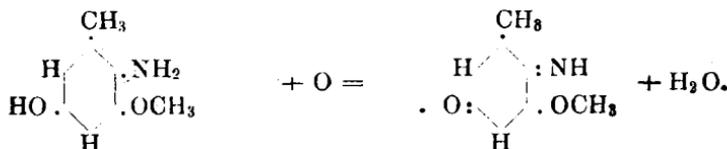
Analyse: Ber. Procente: C 66.64, H 5.20, N 10.64,

Gef. » » 66.59, 66.37, » 4.93, 4.98, » 10.79.

Wenn diese Formel richtig war, so mussten zwei Mol. Methylamidoorcin unter Verlust von Kohlenstoff bei der Oxydation zusammengetreten sein. Dass das Kohlenstoffatom durch das Durchleiten von Luft bei Zimmertemperatur weg oxydirt worden sein sollte, war von vornherein sehr unwahrscheinlich.

Construirt man sich die verschiedenen Möglichkeiten des Zusammentrittes zweier Moleküle Methylamidoorcin durch Oxydation, so hat der folgende Reactionsverlauf viel Wahrscheinlichkeit.

Zuerst oxydirt sich ein Molekül Methylamidoorcin zu dem entsprechenden Chinonimid:



Letzteres reagirt nun mit einem Moleküle unveränderten Methylamidoorcins unter Mitwirkung von Sauerstoff derart, dass das Imid-

Nach, in Petroläther so gut wie garnicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit dunkelrother Farbe, welche einen Stich ins Gelbe hat, auf. Beim Verdünnen dieser Lösung fällt das Phenoxazinderivat unverändert wieder aus. Concentrirte Salzsäure verhält sich ähnlich. Sie löst auch zuerst mit gelbrother Farbe. Nach kurzer Zeit findet die Abscheidung eines dunkelgefärbten Chlorhydrates statt, das in kleinen, lanzettförmigen Kryställchen anschießt. Durch Wasser wird auch dieses Salz in den ursprünglichen Körper zerlegt. Die Verbindung besitzt also schwach basische Eigenschaften, was mit der angenommenen Constitutionsformel ebenfalls im Einklang steht.

Eine bemerkenswerthe Reaction, welche noch nicht näher studirt ist, giebt der Körper mit salpetriger Säure. Uebergießt man ihn mit mässig concentrirter Salzsäure und tropft unter Kühlung Natriumnitritlösung zu, so entsteht eine intensiv blaue Lösung. Die blaue Farbe verschwindet nach einiger Zeit, und es scheidet sich ein brauner Körper ab, welcher noch nicht untersucht ist.

Bemerkenswerth ist bei der obigen Condensation die Leichtigkeit, mit welcher die, sonst doch ziemlich schwer abspaltbare, Methoxylgruppe austritt. Man kann die Reaction mit demselben Erfolge auch unter Eiskühlung vornehmen, nur verläuft sie dann langsamer.

Nicht so einfach vollzieht sich die

Oxydation des Amidoorcins.

Hierbei ist zunächst die Menge des Alkalis von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaction. Giebt man zu einer wässrigen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Amidoorcin eine wässrige Lösung von 2 Mol. Aetznatron, so findet die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft in zwei bis drei Tagen statt. Es entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine intensiv violett gefärbte Lösung, welche einen Stich in das Rothe hat. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fallen hellrothe Blättchen nieder, welche ein Gemisch von zwei Farbstoffen darstellen. — Fügt man aber zu einer wässrigen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Amidoorcin eine drei oder mehr Molekülen entsprechende Menge Natronlauge, so fehlt der Farbstofflösung nach beendeter Oxydation die violette Farbe fast ganz. Sie ist roth gefärbt und hat einen Stich ins Gelbe. Auch hier wird während der Oxydation Ammoniak abgespalten. Das durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Farbstoffgemisch enthält nun neben den beiden oben erwähnten Farbstoffen noch einen dritten, welcher durch Lösen in Benzol von den anderen getrennt werden kann.

Die Untersuchung dieser Farbstoffe, sowie der aus dem salzsauren Amidoorcine erhaltenen beschäftigt mich soeben. Dieselbe

ist schon ziemlich weit vorgeschritten, und habe ich in Betreff der Constitution bereits wesentliche Anhaltspunkte. In kurzer Zeit werde ich in der Lage sein, über diese Verbindungen ausführlicher zu berichten.

Ich bitte mir die Bearbeitung dieses Gebietes in dem angedeuteten Umfange noch einige Zeit zu überlassen.

200. Eduard Buchner: Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Mai.)

Durch Zerreiben von Bierhefe und Auspressen der zertrümmerten Zellen wurde ein Presssaft erhalten¹⁾, welcher Zucker ohne Mithülfe von Organismen in alkoholische Gärung versetzt. Es war demnach gelungen, die Gährwirkung von den lebenden Hefezellen abzutrennen; als Träger derselben wurde ein Enzym-ähnlicher Eiweisskörper, die Zymase, angesprochen. Obwohl der Hefenpresssaft durch Kieselguhrkerzen filtrirt und demselben Chloroform zugesetzt werden kann, ohne die Gährwirkung zu vernichten, haben sich doch gewichtige Stimmen dafür erhoben, dass vielleicht im Presssaft befindliche, winzige Stückchen von lebendem Protoplasma den Zerfall des Zuckers veranlassen könnten²⁾. Im Folgenden beschriebene neue Versuche³⁾ sprechen nicht zu Gunsten dieser Annahme.

Die Herstellung des Presssaftes geschah nach der früheren Methode; nur konnte der Wasserzusatz beim Auspressen von 1 Ko. Hefe um 50 ccm herabgesetzt werden, ohne die Gesamtausbeute von 500 ccm Presssaft zu verringern⁴⁾. Als Hefenmaterial diente wieder Münchner untergährige Bierhefe, wie sie, ein Abfallproduct der Brauereien, bei der Presshefe-Fabrication zur Anwendung kommt. Merkwürdiger Weise lieferte sog. Getreidepresshefe, bezogen aus einer badischen Fabrik und dort eigens zur Presshefefabrication im Grossen herangezüchtet, die von den Bäckern bevorzugt und viel theurer be-

¹⁾ Diese Berichte 30, 117.

²⁾ Z. B. C. v. Voit, C. v. Kupffer, Münchn. med. Wochenschr. 1897, No. 12.

³⁾ Diese Untersuchungen wurden, wie die früheren, während der Ferienzeiten im hygienischen Institut zu München ausgeführt. Es ist mir Bedürfniss, dankbar der vielfachen Verdienste zu gedenken, welche sich Herr Privatdocent Dr. M. Hahn dortselbst um die Ausarbeitung der Zerreibungs- und Auspress Methode erworben hat.

⁴⁾ Diese Berichte 30, S. 118, Zeile 5 v. o. lies: 350 ccm Presssaft statt: 300 ccm. S. a. die Druckfehlerberichtigungen S. 335.