

326. Wilhelm Wislicenus und Heinrich Körber: Ueber die Umlagerung von Lactimäthern in Lactame.

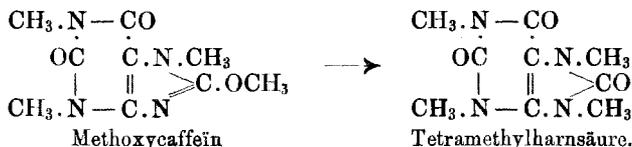
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. Mai 1902.)

Im Anschluss an die Studien über die Umlagerung von Imidoäthern in Säureamide¹⁾ durch Erhitzen, haben wir auch cyclische Imidoäther oder Lactimäther in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Für ihre Umlagerung in Derivate von Lactamen nach dem Schema:



liegt bereits ein Beispiel vor: Der Uebergang der »normalen« in die »Iso-Cyanursäureäther« bei wiederholter Destillation. Eine sehr glatte Umlagerung im gleichen Sinne lässt sich auch in der Harnsäuregruppe beobachten. So liefern die Alkyläther des Hydroxycaffeïns bei andauerndem Erhitzen die entsprechenden Harnsäurederivate, z. B.:



Nach einigen Vorversuchen zeigte sich folgendes Verfahren als vortheilhaft. Methoxycaffeïn, nach Emil Fischer's²⁾ Angaben aus Chlorcaffeïn und Natriummethylat bereitet, wurde in einem Glasrohr 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Beim Schmelzpunkt 174° verflüssigte sich der Rohrinhalt zunächst vollständig, um bei etwa 200° langsam wieder zu erstarren. Nach der angegebenen Zeit war die Masse wieder ganz fest geworden. Durch ihre gelbe Farbe und den beim Oeffnen des abgekühlten Rohres deutlich wahrnehmbaren Methylamingeruch giebt sich eine geringfügige Zersetzung zu erkennen. Weit- aus die Hauptmenge war Tetramethylharnsäure, die aus Wasser in den bekannten weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 226° krystallisirte.

0.1200 g Sbst.: 0.2152 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 26.7 ccm N (18°, 745 mm).

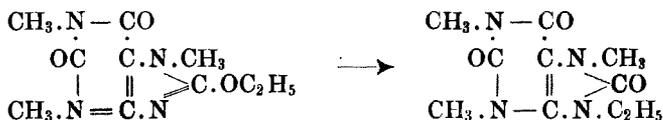
C₉H₁₂O₃N₄. Ber. C 48.20, H 5.40, N 24.99.
Gef. » 48.09, » 5.42, » 25.30.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1467 [1900]; 35, 164 [1902].

²⁾ Diese Berichte 17, 1785 [1884].

Aus 2 g Methoxycaffein waren 1.8 g roher Tetramethylharnsäure entstanden, die Umwandlung war also nahezu vollständig.

Auf demselben Wege kann man aus dem Aethoxycaffein (Schmp. 140°), die noch nicht beschriebene Trimethyl-äthyl-harnsäure erhalten. Sie muss aus Analogiegründen als 1.3.7-Trimethyl-9-äethyl-2.6.8-Trioxypurin aufgefasst werden:



Als günstigste Bedingung zur Umlagerung erwies sich ein 4-stündiges Erhitzen auf 240°. Im Uebrigen waren die Erscheinungen den oben erwähnten ähnlich. Das Product wurde aus Alkohol in kleinen Täfelchen von langgestreckt-sechseckigem Umriss erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 197–198°. Die Ausbeute war fast ebenso gut, wie im oben beschriebenen Fall.

0.1200 g Sbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 27.1 ccm N (15°, 750 mm.)

C₁₀H₁₄O₃N₄. Ber. C 50.42, H 5.88, N 23.53.
Gef. » 50.18, » 6.02, » 24.00.

327. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Versuche, die wir in vorliegender Arbeit beschreiben, bilden die Fortsetzung der in unserer letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand gemachten Mittheilung¹⁾; sie handeln also über die Umwandlungen, die das Licht hervorzurufen im Stande ist, bei den Körpern, welche die Nitro- oder Nitroso-Gruppe enthalten.

Nitrobenzol und absoluter Alkohol.

Die Wechselwirkung, die zwischen Nitrobenzol und Aethylalkohol unter dem Einfluss des Lichtes statt hat, wurde bisher noch nicht eingehender untersucht: in unserer jüngsten Veröffentlichung erwähnten wir jedoch, dass wir in Kurzem hierauf wieder zurückzukommen hofften. Bekannt war bisher, dass, ausser anderen Körpern, aus Nitrobenzol und Alkohol Anilin und Acetaldehyd entstehen; es war daher

¹⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901].