

Auch bei der Preßsaft-Gärung läßt sich sowohl Bildung als auch Vergärung von Ameisensäure beobachten, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle III.

1	—	—
2	+ 0.0010	+ 0.23
3	+ 0.0024	+ 0.52
4	— 0.0087	— 1.88
5	— 0.0163	— 3.54

Die Vergärung und Bildung von Ameisensäure ist also ein enzymatischer Prozeß.

Aus den angestellten Untersuchungen geht wohl mit Sicherheit hervor, daß die Ameisensäure als Zwischenkörper bei dem Zerfall des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd auftritt. Damit hat die Wohl-Schadesche Zerfallstheorie des Zuckers eine große Stütze erhalten. Wie dieser Befund mit den neuerlichen Buchner- und Meisenheimerschen Resultaten in Übereinstimmung zu bringen ist, soll in einer ausführlicheren Abhandlung gezeigt werden.

388. O. Kym: Beitrag zur Kenntnis der Benz-Imidazole und Benz-Oxazole und deren Azofarbstoffderivate.

[Experimentell bearbeitet von S. Kowarski.]

(Eingegangen am 7. September 1911.)

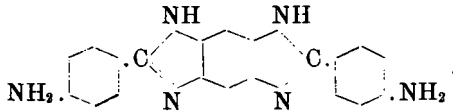
Die Ergebnisse früherer Arbeiten¹⁾ über dasselbe Thema hatten gezeigt, daß zum Hervorbringen tiefer Farbtöne von starker Affinität zur Baumwollfaser in den Azofarbstoff-Derivaten der Amido-benzimidazole die Gegenwart der freien Imidogruppe unerlässlich ist. Es geht dies daraus hervor, daß bei der Substitution des Wasserstoffs der Imidogruppe — auch durch weiter diazotierbare Gruppen — die Affinität der entsprechenden Azofarbstoffe zur Baumwollfaser bedeutend abgeschwächt wird, wie auch die Tiefe ihres Farbtons abnimmt.

Die vorliegende Untersuchung wurde nun ausgeführt, um experimentell zu ermitteln, welchen Einfluß ein zweiter mit demselben Benzolkern verbundener Imidazolring mit freier Imidogruppe auf Farbe und Affinität der entsprechenden Farbstoffderivate zur Baumwollfaser haben würde, resp. um zu ermitteln, ob eine solche Verdoppelung des

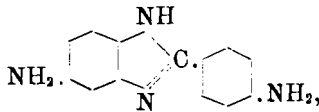
¹⁾ B. 33, 2847 [1900]; 37, 1070 [1904].

Imidazol- oder Oxazolrings auch eine Verstärkung der Farbkraft und Affinität zur vegetabilischen Faser mit sich bringen würde.

Die zum Vergleich am meisten geeignete Benz-di-imidazolbase wäre eine solche folgender Konstitution:

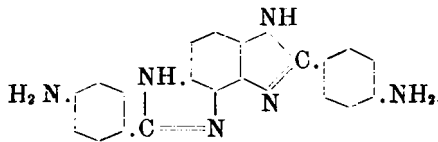


Hier wären die Imidazolkerne symmetrisch verteilt, und die Farbstoffderivate ließen sich am besten mit den bereits früher untersuchten Farbstoffen der Base

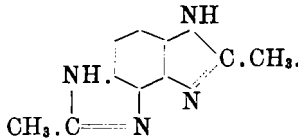


vergleichen. Hierauf mußte indessen, der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials wegen¹⁾, verzichtet werden.

Dagegen erwies sich die Darstellung einer unsymmetrischen Benz-di-imidazolbase mit benachbarten Imidazolkernen von nebenstehender Konstitution



als realisierbar. Ähnliche Basen, jedoch frei von Amidgruppen, sind bereits von Nietzki²⁾ dargestellt worden. So die Di-äthnylbase:



Wie hier schon erwähnt werden möge, hat sich nun gezeigt, daß die Verdoppelung des Imidazolrings keine Verstärkung der Affinität und Farbkraft der entsprechenden Azofarbstoffe mit sich bringt. Vielmehr zeigt sich in allen Fällen eine deutliche Abschwächung der Farbkraft und Verschiebung des Farbtons von blau nach rot.

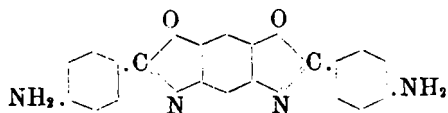
Da man nun den Einwand erheben könnte, die nicht symmetrische Struktur der Benz-di-imidazolbase habe die geringere Farbkraft ihrer

¹⁾ Nietzki, B. 20, 334 [1887]; 30, 1666 [1897].

²⁾ B. 20, 328 [1887].

Azoderivate im Gefolge, und um gleichzeitig auch ein Urteil über den Einfluß der Verdoppelung des Oxazolrings zu gewinnen, wurde versucht eine Benz-di-oxazolbase symmetrischer Struktur darzustellen.

Die Darstellung einer solchen symmetrischen Base nebenstehender Konstitution

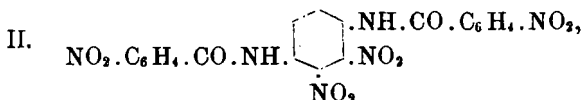


ist uns auch gelungen. Es wurde so ein allgemeinerer Gesichtspunkt über den Einfluß der Verdoppelung des die Substantivität bedingenden charakteristischen Fünfringes gewonnen. Auch hier zeigte es sich, wie vorausgreifend gesagt werden soll, daß eine Verdoppelung des Oxazolrings — der doch die alleinige Ursache der Affinität zur Baumwollfaser ist — keinerlei Verstärkung der Affinität oder Vertiefung der Farbe mit sich bringt. Völlig übereinstimmend mit den Azofarbstoffderivaten der unsymmetrischen Benz-di-imidazolbase zeigte sich vielmehr auch hier eine bedeutende Abnahme der Farbkraft im Vergleich zu den entsprechenden Farbstoffderivaten der Mono-Oxazolbase.

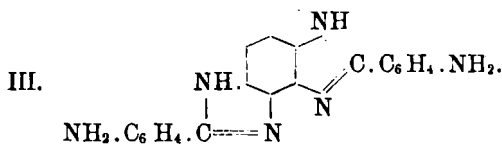
Zur Darstellung der gesuchten Benz-di-imidazolbase wurde folgender Weg eingeschlagen: Nitro-*p*-phenylendiamin wurde durch Erhitzen mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in das entsprechende Dinitrobenzoyl-Derivat (I.) übergeführt.



Hieraus entsteht durch Nitrierung das 2.3-Dinitro-*p*-dinitrodi-benzoyl-*p*-phenylendiamin (II.),



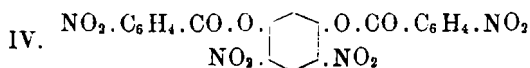
das dann durch Reduktion unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser die gewünschte Benz-di-imidazolbase (III.) liefert.



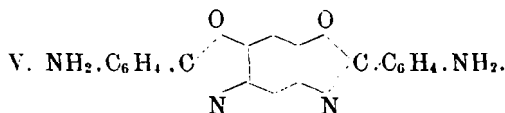
Damit man zu einer Di-imidazolbase dieser Formel gelangt, ist es erforderlich, daß die beim Nitrieren neu eintretende Nitrogruppe sich in Stellung 2 begibt. Nach Analogie mit der ähnlichen Bildung des bekannten 2.3-Dinitro-diacetyl-*p*-phenylendiamins von Bieder-

mann und Ledoux¹⁾ — dessen Konstitution von Nietzki sichergestellt wurde — war dies von vornherein zu erwarten. Das ist denn auch tatsächlich der Fall. Der Beweis dafür konnte durch Verschmelzen des Dinitro-diacetyl-*p*-phenylendiamins mit *p*-Nitrobenzoylchlorid erbracht werden; es gelingt nämlich auf diese Weise, die beiden Acetylgruppen durch Nitrobenzoylreste zu ersetzen; der so gewonnene Körper ist völlig identisch mit dem durch weitere Nitrierung von Nitro-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin erhaltenen. Damit ist die Stellung der neu eintretenden Nitrogruppe als in 2 befindlich erwiesen.

Zur Darstellung der oben erwähnten symmetrischen Benzdi-oxazolbase gingen wir zunächst aus vom Dinitro-resorcin (4.6). Durch Behandeln mit *p*-Nitrobenzoylchlorid wurde dieses in das entsprechende *p*-Nitrobenzoyl-Derivat (IV.) übergeführt, welches

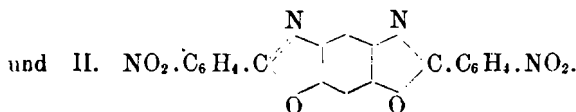
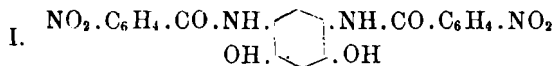


durch Reduktion unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und Ringbildung die gesuchte Diamido-benz-di-oxazolbase (V.) lieferte.



Indessen ergab diese Art der Darstellung nur sehr geringe Ausbeuten, da unter dem Einfluß der kochenden Salzsäure zweifellos ein großer Teil des Nitrobenzoyl-Derivates verseift wird. Möglicherweise wird auch Teil des schon gebildeten Oxazolringes — der viel leichter aufspaltbar ist als der Imidazolring — bei längerem Kochen mit Salzsäure wieder aufgespalten²⁾.

Wir zogen es daher später vor, vom Diamido-resorcin (4.6) auszugehen. Je nach den Reaktionsbedingungen liefert dieses, mit *p*-Nitrobenzoylchlorid behandelt, folgende beiden Körper:



Ersterer geht bei höherer Temperatur in den zweiten über.

¹⁾ B. 7, 1531 [1874].

²⁾ O. Kym, B. 32, 1428, 1430 [1899].

II enthält die beiden Oxazolringe schon fertig gebildet; man hat daher nur noch die beiden Nitrogruppen zu reduzieren, um die gesuchte Diamido-benz-di-oxazolbase zu erhalten. Infolge der leichten Spaltbarkeit des nitrierten Oxazolringes bleiben die Ausbeuten auch hier gering.

Experimentelles.

I. Benz-di-imidazole.

Nitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin.

0.8 g Nitro-*p*-phenylendiamin¹⁾ wurden mit 2 g *p*-Nitrobenzoylchlorid gemischt und im Ölbad 1½ Stunden auf 240—260° erhitzt. Die Masse sintert und erhärtet, ohne zu schmelzen. Sie wird in heißem Pyridin gelöst. Auf Zusatz vom doppelten Volum Alkohol scheiden sich schon in der Hitze goldgelbe, glänzende Blättchen ab, deren Schmp. über 305° liegt.

0.1384 g Sbst.: 0.2712 g CO₂, 0.0333 g H₂O.

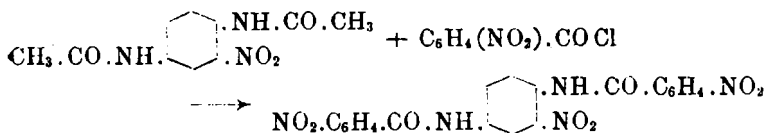
C₂₀H₁₃N₅O₆. Bor. C 53.17, H 2.90.

Gef. » 53.32, » 2.60.

Der Körper ist allein in heißem Pyridin ziemlich leicht löslich.

Da die Verseifung des Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamins stets mit großen Verlusten verbunden war — im besten Fall betrug die Ausbeute 25% — wurde versucht, die Acetylgruppen direkt durch den *p*-Nitrobenzoylrest zu ersetzen. Es gelang dies über Erwarten gut in glatter Reaktion.

Direkter Ersatz der Acetylgruppen durch den *p*-Nitrobenzoylrest im Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin:



7 g Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin werden mit 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid gemischt und im Ölbad 15 Minuten auf 250° erhitzt. Das Gemisch schmilzt unter Aufschäumen und starker Entwicklung von Essigsäure- und Salzsäuredämpfen. Schließlich erstarrt die Schmelze noch in der Hitze zu einer festen, braunen Masse. Man löst in heißem Pyridin und versetzt die Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol; so scheiden sich goldglänzende Blättchen ab, die sich als völlig identisch mit dem durch Benzoylierung von

¹⁾ Dargestellt durch einstündiges Verseifen im Wasserbad von Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin mit Schwefelsäure-Wasser (2 : 1), oder durch 1½-stündiges Kochen mit gleichen Volumina Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

Nitro-*p*-phenylendiamin bereits früher erhaltenen Körper erwiesen. Ausbeute 8 g.

2.3-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin.

6 g Nitro-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin werden bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in 25 g rauchende Salpetersäure eingetragen. Der Körper löst sich ohne erhebliche Erwärmung. Beim Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der in kochendem Aceton gelöst wird. Auf Zugabe von heißem Wasser zur Acetonlösung scheiden sich undeutliche, gelbe Kryställchen ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren in derselben Weise werden schließlich blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 262° erhalten.

0.1795 g Sbst.: 0.3153 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₁₀N₆. Ber. C 48.35, H 2.43.

Gef. » 48.31, » 2.61.

Der neue Körper ist bedeutend löslicher als das Mononitroderivat. Aus Alkohol, Aceton oder Pyridin feine Nadelchen. In kalter, verdünnter Natronlauge löst er sich glatt auf; Säuren fällen ihn unzeretzt als hellgelbe, voluminöse Flocken.

Ersatz von Acetyl im Dinitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin durch *p*-Nitrobenzoyl.

0.7 g Dinitrodiacetyl-Verbindung vom Schmp. 257° wurden mit 0.8 g *p*-Nitrobenzoylchlorid gemischt und im Ölbad $\frac{1}{2}$ Stude auf 150–200° erhitzt. Das Gemisch schmilzt erst und wird dann wieder fest, von gelb-oranger Farbe. Durch Auflösen in Pyridin und Fällen mit Wasser erhält man gelbe, undeutliche Kryställchen, die zur weiteren Reinigung mehrmals aus verdünntem Aceton umkrystallisiert werden. Man erhält so schließlich kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 262°, die sich als identisch mit dem durch Nitrierung von Nitro-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin dargestellten Körper erwiesen.

Reduktion von 2.3-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin (Formel II, S. 2921) zum entsprechenden *p,p'*-Diamido-di- α -phenyl-benz-diimidazol (Formel III, S. 2921).

Vorversuche hatten gezeigt, daß die Reduktion des Nitrokörpers leichter verläuft, wenn er in frisch gefällter Form statt in den sehr schwer angreifbaren Krystallen verwendet wird.

5 g Nitrokörper werden in wenig kalter, verdünnter Natronlauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt und mit 20 g Zinn und 60 ccm konzentrierter Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Nitro-

körper geht in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein intensiv gelbes¹⁾, schwer lösliches Zinndoppelsalz aus. Die Hauptmenge des Zinns läßt sich durch Schwefelwasserstoff entfernen; indessen hält die Base Zinn ganz ungewöhnlich fest und gelingt es auch in völlig säurefreier Lösung nicht, dieses mit Schwefelwasserstoff ganz auszufällen. Die Lösung wird daher nochmals eingedampft und das sich abscheidende gelbe Salz durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus starker Salzsäure — worin es schwer löslich ist — noch weiter vom Zinn befreit und seine Lösung schließlich mit Ammoniak gefällt. Der grauweiße, krystallinische Niederschlag wird getrocknet und mit heißem Aceton ausgezogen, wobei noch immer eine erhebliche Menge Zinnhydroxyd zurückbleibt. Beim Verdünnen mit etwa 4 Tln. Wasser scheidet die Lösung grauweiße, noch zinnhaltige Nadelchen ab. Diese werden schließlich in heißem Pyridin gelöst und die Lösung mit etwa 8 Tln. Wasser versetzt. So erhält man bei längerem Stehen hellbraune, glänzende, dicke Nadeln. Die Ausbeute an Rohbase ist befriedigend; durch die umständliche Reinigung geht viel verloren.

Die Nadeln zeigen keinen festen Schmelzpunkt. Wie viele Amido-benzimidazole²⁾ halten sie hartnäckig Konstitutionswasser fest. Sie sintern bei etwa 230°, wobei sie anscheinend Krystallwasser verlieren; dann werden sie wieder fest, um bei 255° wieder zu schmelzen. (Dabei bleibt der Körper beim Erhitzen bis über 300° vollkommen unzersetzt.)

0.0798 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0315 g H₂O.

C₂₀H₁₆N₆. Ber. C 70.52, H 4.73.

Gef. » 70.30, » 4.38.

(Bei 280° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.)

Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. In Alkohol, Aceton, Pyridin ist sie leicht löslich; auf Zugabe von Wasser scheidet sie sich aus diesen Lösungsmitteln krystallinisch ab. Alle Lösungen zeigen intensiv blau-violette Fluorescenz, ein sicheres Kennzeichen aller α -Phenyl-amidobenzimidazole³⁾. Beim Befeuchten mit Essigsäureanhydrid bildet die Base sogleich ein weißes Diacetylderivat, das in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

¹⁾ Auch alle Amido-mono-benzimidazole geben gelb gefärbte Zinndoppelsalze. Ebenso die entsprechenden Benz-oxazole und Benz-thiazole. B. 32, 1432, 3534 [1899].

²⁾ Nietzki, B. 20, 328 [1887]; Schuster und Pinnow, B. 29, 1053 [1896]; Gallinek, B. 30, 1911 [1897]; Muttelet, B. 31, 1175 [1898].

³⁾ O. Kym, B. 37, 1072 [1904]. (Amido-benzimidazole, die in der α -Stellung statt eines aromatischen Restes die Gruppen C.H, C.OH oder C.CH₃ enthalten, zeigen dagegen keinerlei Fluorescenz.)

II. Benz-di-oxazole.

4.6-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-resorcin (Formel IV, S. 2922).

3.5 g Dinitroresorcin¹⁾ werden mit 7 g *p*-Nitrobenzoylchlorid im Ölbad etwa 2 Stunden auf 220—230° erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachläßt. Dann wird die braune Schmelze noch heiß in eine Schale gegossen und mit Äther verrieben; hierbei wird die amorphe Masse krystallinisch. Sie wird in kochendem Eisessig gelöst und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Braungelbe, feine Nadeln vom Schmp. 178°.

0.1050 g Sbst.: 0.1844 g CO₂, 0.0218 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₁₂N₄. Ber. C 48.17, H 2.02.

Gef. » 47.90, » 2.28.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig oder Aceton. In Pyridin löst er sich spielend, doch wird der Körper dabei verändert und fällt beim Verdünnen mit Wasser als intensiv gelbe Gallerte aus.

Reduktion von 4.6-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-resorcin (Formel IV, S. 2922) zum *p,p'*-Diamido-di- α -phenyl-benzodioxazol (Formel V, S. 2922).

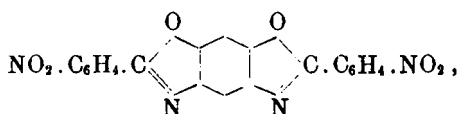
1.8 g feingepulverter Nitrokörper wurde mit 10 g Zinnchlorür, 20 g konzentrierter Salzsäure und etwas Zinn $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der Nitrokörper geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten als gelbes Zinndoppelsalz aus: ein kleiner Teil bleibt unangegriffen. Das Zinndoppelsalz wird in Lösung gebracht und mit kalter, verdünnter Natronlauge übersättigt; dabei bildet sich in geringer Menge ein grünlicher, flockiger Niederschlag. Dieser wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Base mit Ammoniak als grauweißer, flockiger, noch zinnhaltiger Niederschlag gefällt, der getrocknet und so lange mit Alkohol und einigen Tropfen Ammoniak kochend ausgezogen wird, als die Lösung noch starke Fluorescenz zeigt. Beim Einengen der alkoholischen Auszüge auf dem Wasserbad scheidet sich die Base als bräunliche, krystallinische Masse aus; Ausbeute etwa 5%. Zur weiteren Reinigung wird sie in heißem Aceton gelöst und Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Man erhält so glänzende, kleine Nadelchen.

Wiederholte Reduktionen unter verschiedenen Bedingungen ergaben so geringe Mengen an reiner Base, daß auf eine Analyse verzichtet werden mußte; indessen zeigten sämtliche Reaktionen, daß gleichwohl die gesuchte Base vorlag. Die Nadelchen lösen sich glatt in verdünnter Salzsäure; mit Ammoniak fallen sie wieder flockig aus. Die alkoholische Lösung zeigt prachtvoll blau-violette Fluorescenz.

¹⁾ Typhe, B. 16, 551 [1883].

Beim Befeuchten mit Essigsäureanhydrid acetyliert sich die Base sogleich (wie alle Amido-benzoxazole).

Alle anderen Reduktionsversuche ergaben kein besseres Resultat. Dies ließ erkennen, daß das 4.6-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-resorcin während der Reduktion zum größten Teil aufgespalten wird¹⁾. Es wurde daher nach einem Körper gesucht, bei welchem der Di-oxazolring sich schon vorgebildet fände, so daß nur noch die Nitrogruppen zu reduzieren wären. So stand zu erwarten, daß bei einigermaßen beschleunigter Reduktion die Nitrogruppen sich reduzieren ließen, ohne daß sich dabei die Oxazolringe erheblich aufspalten würden. Ein solcher Körper wäre ein Dinitro-di-oxazol nachstehender Formel,



dessen Herstellung sich auch als leicht ausführbar erwies.

Das

p,p'-Dinitro-di-*α*-phenyl-benz-di-oxazol

kann durch direktes halbstündiges Verschmelzen von salzsaurem Diamido-resorcin mit der doppelten Menge *p*-Nitrobenzoylchlorid bei 220—240° erhalten werden. Besser verfährt man wie folgt:

5 g salzsaures Diamidoresorcin (4.6) und 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid werden mit 100 ccm Nitrobenzol überschichtet und aufgekocht. Sogleich beginnt starke Salzsäure-Entwicklung, und die Körper gehen in Lösung; gleichzeitig bildet sich ganz deutlich Wasser. Nach etwa ¾ Stunden hört die Salzsäure-Entwicklung auf. Von etwas nicht angegriffenem Diamidoresorcin wird heiß abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich dann reichlich gelbe Nadeln von Dinitro-di-oxazol aus, die zunächst zur Entfernung von Nitrobenzoesäure mit Alkohol, nachher zur Entfernung von Diamidoresorcin mit Wasser aufgekocht werden. Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt über 300°. Ausbente 6 g.

0.1012 g Subst.: 0.2201 g CO₂, 0.0262 g H₂O.

C₂₀H₁₀N₄O₆. Ber. C 59.66, H 2.50.

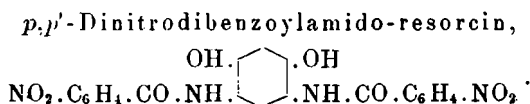
Gef. » 59.30, » 2.86.

Das Dinitro-benz-di-oxazol bildet hellgelbliche Nadelchen; es ist unlöslich in Säuren, ebenso in kaltem Alkali. Von heißer Natronlauge wird es unter Zersetzung langsam gelöst. In kochendem Alkohol ist es fast unlöslich, wenig löslich in heißem Eisessig. Das beste Krystallisationsmittel ist Nitrobenzol.

Verwendet man bei der Darstellung des Dinitro-di-oxazols statt Nitrobenzol ein niedriger siedendes Lösungsmittel — am besten

¹⁾ Bei Reduktion mit Eisessig und Eisenfeile tritt momentane Zersetzung ein.

Xylol —, so wird ein ganz anderer, orangefarbener Körper erhalten¹⁾. Er erwies sich als



1 g trocknes, fein gepulvertes, salzsaures Diamidoresorcin wird mit 2 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und etwa 10 ccm Xylol rückfließend gekocht. Bald macht sich schwache Salzsäure-Entwicklung bemerkbar, und es beginnt sich ganz allmählich ein orangefarbener, sandiger Körper abzuscheiden. Erst nach etwa 12-stündigem Erhitzen hört die Salzsäure-Entwicklung fast ganz auf. Der Niederschlag wird nun abfiltriert und zur Entfernung von anhaftender Nitrobenzoesäure mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das restierende, kristallinische, orangefarbene Pulver wird von kalter, verdünnter Natronlauge mit gelbbrauner Farbe aufgenommen und so von nebenbei gebildetem Dinitro-di-oxazol — das ungelöst bleibt — getrennt²⁾. Aus der alkalischen Lösung wird der Körper mit verdünnter Salzsäure sogleich wieder gefällt; man erhält ihn als gelben, flockigen Niederschlag. Da bereits beim Kochen in Xylol neben dem Orange-Körper Dinitro-di-oxazol gebildet wurde und der Orange-Körper in allen Lösungsmitteln — ausgenommen Nitrobenzol — so gut wie unlöslich ist und beim Erhitzen mit diesem bereits Wasseraustritt und Übergang in das Dinitro-di-oxazol befürchtet werden müßte, wurde er zur Analyse nach dem Umfällen aus Natronlauge-Salzsäure lediglich durch Auswaschen mit Wasser und nachheriges Auskochen mit Alkohol gereinigt.

0.1148 g Subst.: 0.2292 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

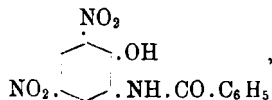
C₂₀H₁₄N₄O₈. Ber. C 54.76, H 3.21.

Gef. » 54.53, » 3.75.

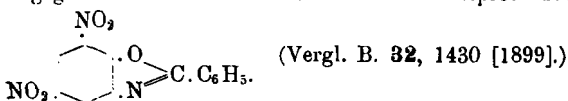
(Bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.)

Der Körper schmilzt noch nicht bei 300°. In kochendem Alkohol, Benzol oder Xylol ist er unlöslich; nahezu unlöslich in kochendem Eisessig. In verdünnter Natronlauge löst er sich mit tiefbrauner Farbe. Bei längerem Stehen oder beim Aufkochen der Lösung verändert er sich jedoch und fällt mit Salzsäure dann dunkel gefärbt und offenbar zersetzt aus.

¹⁾ Ganz ähnlich verhält sich Pikraminsäure, die beim Kochen mit Benzoylchlorid in Xylol Benzoyl-pikraminsäure liefert,

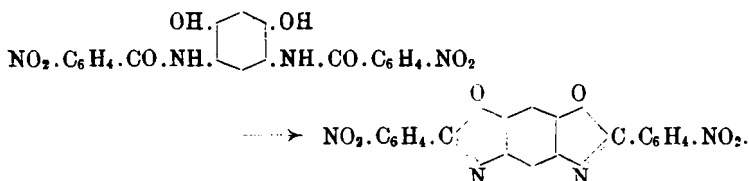


dagegen in Nitrobenzol direkt das entsprechende Benzoxazol bildet,



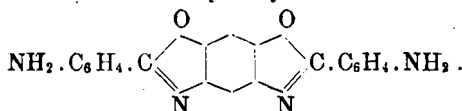
²⁾ Bisweilen entsteht neben dem Orange-Körper ziemlich viel Dinitro-di-oxazol.

Überführung von *p,p'*-Dinitrodibenzoylamido-resorcin
in Dinitro-benz-di-oxazol.



0.2 g Orange-Körper wurden 4 Stunden im Ölbad auf 260–270° erhitzt. Neben gleichzeitiger geringer Verkohlung sublimierte etwas Nitrobenzoesäure. Als eine herausgenommene Probe sich nicht mehr in verdünnter Natroulauge löste — der Orange-Körper somit nicht mehr vorlag —, wurde mit Erhitzen aufgehört. Das ursprüngliche, pulverige Ausgangsmaterial hatte sich in gelbbraune Krystalle umgewandelt. Diese lösten sich leicht in heißem Nitrobenzol unter Zurücklassung von etwas verkohlter Substanz. Beim Erkalten schieden sich die bekannten hellgelben Nadeln aus, die alle Eigenschaften des Dinitro-di-oxazols zeigten: Schmelzpunkt über 300°, Unlöslichkeit in kalter, verdünnter Natronlauge, dagegen Lösung beim Kochen unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

p,p'-Diamido-di- α -phenyl-benz-di-oxazol,



Vorversuche hatten gezeigt, daß das Dinitro-di-oxazol in kristallisiertem, wenn auch fein gepulvertem Zustande, bei der Reduktion nur schwer angegriffen wird; es wurde daher versucht, den Körper in eine leicht angreifbare, voluminöse Form überzuführen. Dies wird erreicht, wenn man ihn in kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst und die grünliche Lösung in Eiswasser gießt. Er scheidet sich so unverändert in Form gelber, voluminöser Flocken aus.

Das Dinitro-di-oxazol kann so durch kurzes¹⁾ Erhitzen mit Zinn und Salzsäure reduziert werden. Es hält jedoch sehr schwer, die Base völlig zinnfrei zu erhalten; nur durch vielfaches Umkrystallisieren ist dies zu erreichen. (Schwefelwasserstoff vermag das Zinn nicht völlig auszufällen.)

Bessere Resultate erhielten wir mit Zinkstaub und Essigsäure. 0.4 g Dinitro-di-oxazol wurden mit etwa 80-proz. Essigsäure aufgekocht

¹⁾ Ein Probeversuch zeigte, daß bei langem Kochen mit Zinn und Salzsäure die Ausbeute an Diamidobase nur minimal ist. (Nur durch Fluorescenz nachweisbar.) Ein Zeichen, daß der Oxazolring sich hierbei aufspaltet.

und Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben. Dann wurde noch 2 Stunden rückfließend gekocht. Dabei ging alles in Lösung, bis auf einen kleinen Rest, der sich als etwas gefärbtes Ausgangsmaterial erwies. Die vom Zinkschlamm befreite Lösung wurde mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt, wobei sich die Base in Gestalt gelblich-weißer Flocken abscheidet, die mit Äther-Alkohol prachtvolle Fluorescenz zeigen. Die Roh-Base wird auf Ton getrocknet und mit kochendem Aceton ausgezogen, wobei etwas Zink zurückbleibt. Durch Wasserzusatz scheiden sich weiße, krystallinische Flocken ab, die immer noch zinkhaltig sind. Durch wiederholtes Umkrystallisieren werden sie schließlich rein erhalten.

Die Base hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Sie sintert bei etwa 170° und bleibt dann bis 300° unverändert.

0.0726 g Sbst.: 0.1855 g CO₂, 0.0300 g H₂O.

C₂₀H₁₄N₄O₂. Ber. C 70.12, H 4.12.

Gef. » 69.81, » 4.54.

In verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich. In Salzsäure löst sie sich leicht; mit Ammoniak fällt sie wieder flockig-krystallinisch aus. Sie ist leicht löslich in heißem Aceton, etwas schwieriger in Alkohol, sehr leicht in Pyridin. Beim Befeuchten mit Essigsäureanhydrid und Abdampfen auf dem Wasserbad wird die Base sofort acetyliert und löst sich dann nicht mehr in verdünnter Salzsäure.

Diazotierung und Ausfärbungen.

Sowohl die Diamido-benz-diimidazolbase als auch die Diamido-benz-di-oxazolbase wurden diazotiert, mit Amidonaphtoldisulfosäure (H), β -Naphtholdisulfosäure und α -Naphthol gekuppelt und die entstandenen Farbstoffe gereinigt.

Die vergleichenden Ausfärbungen mit den schon früher¹⁾ dargestellten Farbstoffen der Diamido-mono-benzimidazole und Diamido-mono-benzoxazole wurden stets neben einander und in folgender Weise ausgeführt:

0.1 g Farbstoff wurde kochend in 800 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter Soda gelöst und in die kochende Lösung 10 g Baumwollsatın eingebracht. Unter häufigem Umziehen wird 1/2 Stde. kochend gefärbt, dann, wenn die Baumwolle bereits stark gezogen hat, werden 16 g Kochsalz (gelöst in etwa 100 ccm Wasser) unter Umziehen zugegeben. Es wird kochend noch 1/2 Stde. ziehen gelassen. Dann wird die Baumwolle herausgenommen, mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

¹⁾ B. 33, 2848 [1900].

Den α -Naphthol-Farbstoffen wurde statt Soda einige Tropfen Natronlauge zugesetzt, da diese Farbstoffe in Soda nur sehr schwer löslich sind.

Nebenstehende Tabelle gibt eine genaue Übersicht über die Farbstoffe der Mono-imidazol- und Mono-oxazolbasen im Vergleich zu den entsprechenden der Di-imidazol- und Di-oxazolbasen.

Imidazole	
Ausfärbungen auf Baumwolle.	
Kombination mit Amido-naphthol-disulfosäure (H):	
blau	dunkel violett
Kombination mit β -Naphthol-disulfosäure:	
hell-violett	blasser violett
Kombination mit α -Naphthol:	
violettstichig-rosa	rosa, weniger violettstichig
Oxazole	
Ausfärbungen auf Baumwolle.	
Kombination mit Amido-naphthol-disulfosäure (H):	
lila-violett	bräunlich-violett
Kombination mit β -Naphthol-disulfosäure:	
blaustichig-rot	blasser, lila-blaustichig
Kombination mit α -Naphthol:	
rosa	blasser, braunstichig-rosa

Faßt man die Ergebnisse obenstehender Tabelle zusammen, so ergibt sich, daß die Verdoppelung des charakteristischen Fünfringes — der doch allein die Substantivität bedingt — keine Verstärkung der Farbe oder der Affinität der entsprechenden Farbstoffderivate zur Baumwollfaser mit sich bringt. Vielmehr zeigte sich in allen Fällen eine mehr oder weniger deutliche Abschwächung der Farbe und Ver-

schiebung der Nuance von blau nach rot hin. Am deutlichsten zeigt sich dieser Unterschied bei den Oxazolderivaten; bei den Imidazolen tritt er am schärfsten bei der Kombination mit Amidonaphtoldisulfosäure (H) hervor.

Zürich, Universitätslaboratorium.

384. A. v. Lebedew: Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung.

[Mitteilung aus dem Biochemischen Laboratorium des Pasteurschen Instituts.]

(Eingegangen am 29. Juli 1911.)

Baeyer¹⁾ (1870) war der erste, welcher die Vermutung ausgesprochen hat, daß bei der Vergärung der Hexosen Zwischenverbindungen entstehen, die ihrerseits zur Milchsäure führen; die letztere spaltet sich dann in Alkohol und Kohlensäure. Im Jahre 1904 hat Wohl²⁾ ein Schema vorgeschlagen, nach welchem als Zwischenprodukte Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Methylglyoxal und Milchsäure anzusehen seien. 1906 hat Löb³⁾ ein Schema angegeben, nach welchem sich ebenso Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton als Zwischenprodukte bilden sollen. 1905 haben E. Buchner und J. Meisenheimer⁴⁾ eine Beobachtung gemacht, daß bei der Zymase-Gärung in einigen Fällen Milchsäure entsteht; sie glaubten, daß sie eine experimentelle Bestätigung der Baeyerschen Ansichten gegeben hätten, doch hat im Jahre 1906 Slator⁵⁾ gezeigt, daß Milchsäure nicht vergärbar ist, sie könnte darum höchstens nur ein Nebenprodukt sein. 1909 haben Buchner und Meisenheimer⁶⁾ hauptsächlich aus demselben Grunde die Hypothese, daß Milchsäure ein Zwischenprodukt der Gärung ist, endgültig aufgegeben. Im Jahre 1907 hat L. Iwanoff⁷⁾ durch Fällung der vergorenen Flüssigkeit mit Kupferacetat einen Zuckerphosphorsäureester isoliert, welchen er als Triosephosphorsäure betrachtete. Später ist es auch Young⁸⁾ gelungen, durch

¹⁾ B. 3, 70, 75 [1870].

²⁾ E. v. Lippmann: Chemie der Zuckerarten [1904] S. 1891; Bio. Z. 5, 54 [1907].

³⁾ Landw. Jahrb. 1906, 541. ⁴⁾ B. 37, 419 [1904], und 38, 620 [1905].

⁵⁾ Soc. 89, 141 [1906]; 93, 231 [1908]. B. 40, 123 [1907].

⁶⁾ Thiels Landw. Jahrb. 38, Erg.-Bd. 5, 272 [1909]. B. 43, 1773 [1910].

⁷⁾ H. 50, 281 [1907]. Zentralbl. f. Bakt. II, 24, 1 [1909].

⁸⁾ P. Ch. S. 23, 65 [1907].