

einiger Zeit beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum eine sehr hygroskopische, farblose Substanz erhalten, die weder in alkalischer Lösung fluoresciert, noch leicht zum Thiochrom zurückoxydierbar ist. Die weitere Untersuchung dieser Substanz steht noch aus.

Desaminierungsversuche mit Antineurin und Thiochrom.

Antineurin-Hydrochlorid wird mit konz. Salzsäure 4 Stdn. in einem Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Die Lösung wird eingengt, abgekühlt, mit Baryt alkalisch gemacht, das gebildete Ammoniak mittels eines Luftstroms in vorgelegte Schwefelsäure übergetrieben und in üblicher Weise titriert.

5.6 mg Antineurin-Hydrochlorid in 2 ccm konz. Salzsäure.

Ber. für 1 Mol NH_3 0.27 mg. Gef. NH_3 0.28 mg.

Der Formaldehyd-Azotest einer Lösung des desaminierten Vitamins ist negativ. Desgleichen führt die Oxydation einer solchen Lösung mit Kaliumferricyanid zu keinem fluorescierenden Produkt.

Aus 5.18 mg Thiochrom, unter genau den gleichen Bedingungen mit Salzsäure behandelt, konnte kein abgespaltenes Ammoniak erhalten werden. Aus der Lösung ließ sich auf dem üblichen Wege Thiochrom wiedergewinnen, das keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Ausgangsmaterial zeigte.

444. Heinz Ohle und Werner Gross:

Über die Reaktion einiger α, β -Diketo-säuren mit *o*-Phenylendiamin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1935.)

H. Erlbach und H. Ohle¹⁾ hatten gezeigt, daß die Umsetzung von 2.3-Diketo-gluconsäure-lacton (Dehydro-iso-ascorbinsäure) mit *o*-Phenylendiamin in 2Phasen verläuft. In der ersten Stufe bildete sich im äquimolekularen Verhältnis der beiden Reaktions-Teilnehmer die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$, die als ein Oxy-chinoxalin-Derivat angesprochen wurde, in der zweiten Stufe mit einem 2. Mol. Phenylendiamin eine gelbe Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$. Als Bindungsstellen der Phenylendiamin-Gruppen kamen nur die C-Atome 1—3 der Dehydro-iso-ascorbinsäure in Betracht, ihre Bindungsart war aber noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Um weitere Anhaltspunkte dafür zu finden, haben wir zunächst einige einfacher gebaute Ketocarbonsäuren mit der Gruppierung: $\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ auf ihr Verhalten gegen *o*-Phenylendiamin genauer untersucht.

Wir begannen mit der Umsetzung des Mesoxalsäure-diäthylesters. Im Molverhältnis 1 : 1 gab er in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung den 2-Oxy-chinoxalin-3-carbonsäure-ester (I), der sich zu der bekannten, aber bisher anscheinend noch nicht auf diesem Wege hergestellten 2-Oxy-chinoxalin-3-carbonsäure²⁾ verseifen läßt. I reagierte unter diesen Bedingungen mit einem zweiten Mol. Phenylendiamin äußerst träge. Kocht man dagegen Mesoxalsäure-ester mit 2 Mol *o*-Phenylendiamin in Gegenwart von Essigsäure, so kann man bis zu 60% d. Th. einer sehr

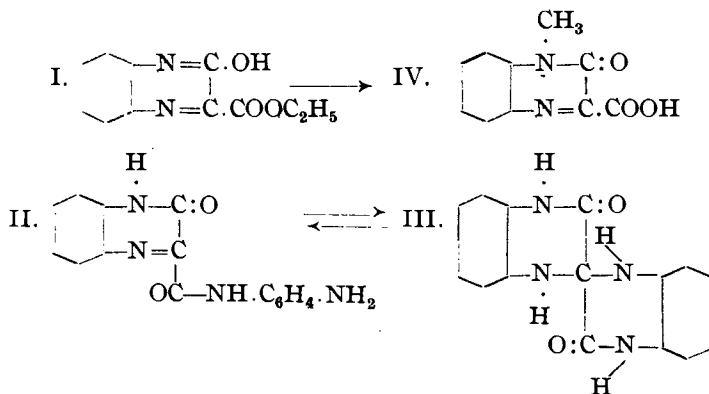
¹⁾ B. 67, 555 [1934].

²⁾ vergl. Kühling, B. 24, 2368 [1891]; Hinsberg, A. 292, 248 [1896].

schwer löslichen Substanz erhalten, die nach der Gleichung: $\text{RO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR} + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4 + 2\text{R} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ entstanden ist. Sie erwies sich als das *o*-Amino-anilid der 2-Oxy-chinoxalin-3-carbonsäure (II) bzw. als eine tautomere Form davon. Durch Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien, worin II auch in der Hitze sehr wenig löslich ist, konnte die Säure-amid-Bindung nicht geöffnet werden. Eine freie Aminogruppe ließ sich durch Acetylierung in Pyridin bei 40° nicht nachweisen. Erst beim Kochen fand eine Reaktion statt, wobei sich eine Diacetylverbindung bildete. Diese konnte nun von siedender verd. Natronlauge relativ leicht zu der bekannten 2-Oxy-chinoxalin-carbonsäure verseift werden.

Parallel mit der Resistenz gegen Pyridin-Acetanhydrid und Laugen geht die Indifferenz gegen Diazo-methan. Eine Lactim-OH-Gruppe kann also nicht vorliegen, jedenfalls nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß die in der Kälte vorliegende Form dieses Anilids eine spiran-artige Struktur III hat, in der Wärme dagegen nach II reagiert. Vielleicht steht damit auch der Farbwechsel der Verbindung im Zusammenhang. Die aus Pyridin mit Wasser ausgefällte Substanz ist fast weiß. Bei etwa 270° färbt sie sich intensiv gelb und sublimiert in gelben Nadeln, deren Farbe beim Abkühlen wieder verblaßt.

Zum Vergleich wurde auch I der Methylierung mit Diazo-methan unterworfen. Hier ging die Umsetzung ohne Schwierigkeit vonstatten, doch entstand nicht der 2-Methoxy-chinoxalin-3-carbonsäure-äthylester, sondern unter Methyl-Wanderung der Äthylester der 1-Methyl-2-oxo-1.2-dihydro-chinoxalin-3-carbonsäure (IV).



Die Methylgruppe wurde bei der Zeisel-Bestimmung nicht in nennenswertem Betrage abgespalten. Bei der Verseifung erhielten wir die freie Säure, die mit der zuerst von Kühling und Kaselitz³⁾ aus *N*-Methyl-*o*-phenyldiamin und Alloxan dargestellten 1-Methyl-2-oxo-1.2-dihydro-chinoxalin-3-carbonsäure identisch war.

Die Tautomerie der 2-Oxy-chinoxalins ist unseres Wissens nie eingehender studiert worden. Lediglich in einer Arbeit Heller⁴⁾ fanden wir eine kurze Angabe über diesbezügliche Versuche mit 2.3-Dioxy-chinoxalin,

³⁾ B. 39, 1314 [1906].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 111, 5 [1925].

die allerdings keine entscheidenden Ergebnisse gezeitigt hat. Aus den oben mitgeteilten Befunden, die wir noch durch weitere Beobachtungen ergänzen werden, entnehmen wir, daß das Verhalten gegen Diazo-methan in dieser Beziehung vielleicht wertvolle Fingerzeige geben kann.

α , β -Diketo-buttersäure-ester lieferte bei der Kondensation mit *o*-Phenylendiamin, wie bereits Wahl und Doll⁵⁾ festgestellt haben, den 2-Methyl-chinoxalin-3-carbonsäure-ester, auch unter solchen Bedingungen, die beim Mesoxalsäure-ester zu II geführt hatten.

Die Kondensation von Diketo-bernsteinsäure mit *o*-Phenylendiamin zu Chinoxalin-2.3-dicarbonensäure ist bereits von Hinsberg und König⁶⁾ durchgeführt worden. Sie haben das Natriumsalz der Säure verwendet und in der Wärme gearbeitet. Wir gingen von der Dioxy-maleinsäure aus, dehydrierten diese nach dem Vorgang von Erlbach und Ohle an der Iso-ascorbinsäure (Saccharonsäure) mit Chinon und setzten dann mit *o*-Phenylendiamin um, erhielten aber kein krystallisiertes Produkt. Nach demselben Verfahren lieferte dagegen der Dimethylester der Dioxy-maleinsäure glatt den Chinoxalin-2.3-dicarbonensäure-ester. Die erwartete Bildung eines Dioxy-dichinoxalins (V) oder eines anderen Reaktionsproduktes mit 2 Phenylendiamin-Gruppen trat nicht ein.

Interessante Ergebnisse zeitigte die Untersuchung der Oxy-tetronsäure (VI), die als Stammkörper der Ascorbinsäure-Gruppe besondere Beachtung verdient und von Micheel und Jung⁷⁾ bereits eingehender in Augenschein genommen worden ist. Diese Autoren erhielten nach der Dehydrierung beim Kuppeln mit 1.3.4-Toluyldiamin keine einheitlichen Produkte. Viel glatter reagiert die mit Chinon dehydrierte Oxy-tetronsäure mit *o*-Phenylendiamin. Man erhält bei Anwendung von 2 Mol. der Base auf 1 Mol. Oxy-tetronsäure bis zu 75% d. Th. eines gelben Körpers der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_2N_4$, in dem wir anfangs wie Micheel und Jung ein Derivat des 2.3-Diketo-4-oxy-buttersäure-lactons (VII) vermuteten. Es zeigte sich indessen, daß er nicht von dem Lacton, sondern von der freien Säure abzuleiten und nach VIII zu formulieren ist. Auf die leichte Aufspaltbarkeit des Lactonringes von VII hat bereits Micheel aufmerksam gemacht.

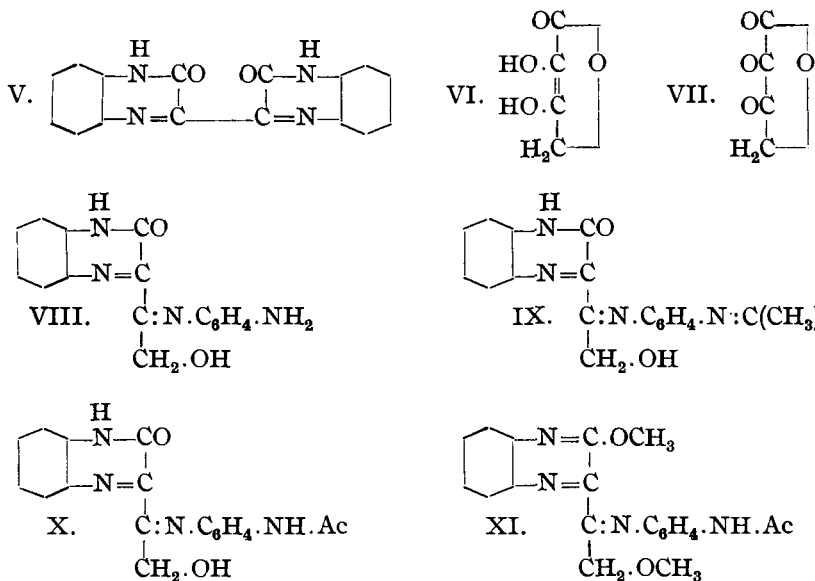
Die freie Aminogruppe in VIII wurde nachgewiesen: 1) durch die Bildung eines Monohydrochlorids, 2) durch Diazotierung und Kuppelung mit β -Naphthol, 3) durch Kondensation mit Aceton zu IX und 4) durch Acetylierung. Dabei entsteht ein Triacetat, das 2 Acetylgruppen am Amino-Stickstoff und eine in der OH-Gruppe trägt. 2 Acetylgruppen sind sehr leicht mit Alkalien abspaltbar. Es resultiert die *N*-Acetyl-Verbindung X. Daß in X die Acetylgruppe am N steht, folgt einerseits aus der Unfähigkeit zur Salzbildung mit Säuren und zur Kondensation mit Aceton, andererseits aus dem Ergebnis der Methylierung. Mit Jodmethyl und Ag_2O entsteht — wie bei allen cyclischen Lactamen bzw. Lactimen in schlechter Ausbeute — ein Dimethylderivat, das nur nach XI gebaut sein kann. Beide Methoxylgruppen lassen sich durch die Zeisel-Bestimmung erfassen. VIII und IX liegen in der Lactam-Form vor, denn sie reagieren nicht mit Diazo-methan und lösen sich nicht in kalten wäßrigen Alkalien.

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 468 [1913].

⁶⁾ B. **27**, 2185 [1894].

⁷⁾ B. **67**, 1660 [1934].

Trotz der formalen Analogie von Oxy-tetronsäure und Iso-ascorbinsäure besteht doch in dem Verhalten von VIII und dem Derivat $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (XII) aus Iso-ascorbinsäure ein grundlegender Unterschied. In VIII sitzen beide Phenylendiamin-Gruppen sehr fest. Selbst beim Kochen mit verd. Salzsäure wird kein *o*-Phenylendiamin abgespalten, obgleich die dabei auftretende Grünfärbung und Verharzung auf tiefgreifende Veränderungen schließen läßt. XII spaltet dagegen leicht 1 Mol. Phenylendiamin ab, das sich durch Kupplung mit Phenanthrenchinon abfangen läßt, und geht dabei, wie früher gezeigt, in ein Derivat der Chinoxalin-carbonsäure über. In Anbetracht der viel größeren Stabilität des 2.3-Diketo-gluconsäure-lactons im Vergleich zu VII dürfte also unsere frühere Auffassung zu Recht bestehen, daß sich die Phenylendiamin-Derivate $C_{12}H_{12}O_5N_2$ und $C_{18}H_{18}O_4N_4$ von diesem Lacton und nicht von der 2.3-Diketo-gluconsäure ableiten. Sie bedarf aber in einem anderen Punkt einer weiteren Bearbeitung. In den beiden Verbindungen liegen anscheinend keine Oxy-chinoxalin-Derivate der von Erlbach und Ohle angenommenen Struktur vor, sondern einfache Azomethin-Verbindungen.



Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Bereitstellung der zur Durchführung dieser Arbeit erforderlichen Mittel.

Beschreibung der Versuche.

Abkömmlinge der 2-Oxy-chinoxalin-3-carbonsäure.

Der Äthylester (I) entsteht in guter Ausbeute beim Kochen einer alkohol. Lösung von 5.4 g *o*-Phenylendiamin und 8.7 g Mesoxalsäure-äthylester. Beim Abkühlen krystallisiert ein Teil aus, der Rest wird durch Fällen mit Wasser erhalten. Er schmilzt nach Umkrystallisieren aus gewöhnl. Alkohol

bei 175° und gibt bei der Verseifung mit NaOH die bekannte 2-Oxy-chinoxalin-3-carbonsäure vom Schmp. 265° (unt. Zers.), weiterhin charakterisiert durch ihr in Wasser schwer lösliches Ba-Salz.

Der 1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydro-chinoxalin-3-carbonsäure-ester wurde durch Einwirkung von Diazo-methan auf I in Chloroform gewonnen. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen bräunlichen Nadeln wurden zur Entfernung von unumgesetztem Ausgangsmaterial mit kalter *n*-NaOH verrieben und dann aus Alkohol zu hellgelben Nadeln vom Schmp. 125—126° umgelöst. Die Substanz gab bei der Zeisel-Bestimmung praktisch nur die Äthoxylgruppe ab.

2.9 mg Sbst.: 0.297 ccm N (23.5°, 765 mm). — 28.1 mg Sbst.: 7.9 ccm 0.1-*n*. Thiosulfat.
 $C_{12}H_{12}O_3N_2$ (232.1). Ber. N 12.07, C_2H_5O 19.32.
 Gef. „ 11.87, Äthoxyl + Methoxyl 21.00%.

Die daraus durch Verseifung mit verd. NaOH bereitete 1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydro-chinoxalin-3-carbonsäure (IV) krystallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln von Schmp. 173°. Kühling und Kaselitz gaben den Schmp. zu 174° an. Die Methylgruppe wurde unter den Bedingungen der Zeisel-Bestimmung nicht abgespalten.

o-Amino-anilid der 2-Oxy-chinoxalin 3-carbonsäure.

10.4 g *o*-Phenylendiamin und 8,7 g Mesoxalsäure-äthylester werden mit einem Gemisch von 25 ccm 50-proz. Essigsäure und 80 ccm Alkohol 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der langsam ausfallende, grünlich-gelbe Niederschlag ist von Zeit zu Zeit abzusaugen, um Stoßen der Flüssigkeit zu vermeiden. Zur Reinigung genügt für präparative Zwecke Auskochen mit Alkohol. Zur Analyse wird in viel heißem Pyridin gelöst und in der Hitze mit Wasser verdünnt. Die Substanz krystallisiert dann langsam in fast weißen, mikroskopischen Nadeln, die sich beim Erhitzen über 270° gelb färben, bei etwa 300° zu gelben Nadeln zu sublimieren beginnen und bei etwa 350° unscharf schmelzen.

0.0877 g Sbst.: 0.2070 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.1299 g Sbst.: 23 ccm N (19°, 738.5 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_4$ (280.1). Ber. C 64.29, H 4.32, N 20.01.
 Gef. „ 64.36, „ 4.50, „ 20.11.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln durchweg sehr schwer bis unlöslich. Auch in verd. NaOH oder HCl löst sie sich erst beim Kochen allmählich auf.

Die Diacetylverbindung entsteht durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid und krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 225°. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind ungefähr dieselben wie bei der Muttersubstanz.

0.1327 g Sbst.: 0.3030 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 21.75 ccm N (22.5°, 755 mm). — 0.3360 g Sbst.: 7.88 ccm 0.2230-*n*. NaOH.

$C_{19}H_{16}O_4N_4$ (364.2). Ber. C 62.61, H 4.43, N 15.39, 2CH₃.CO 23.64.
 Gef. „ 62.28, „ 4.58, „ 15.13, Acetyl 22.50.

Beim Kochen mit 150 ccm *n*-Natronlauge gingen 2 g des Diacetats allmählich in Lösung. Die braune Flüssigkeit wurde nach Aufhellen mit Tierkohle und Neutralisieren mit HCl mit BaCl₂ versetzt, wobei das Ba-Salz der Oxy-chinoxalin-carbonsäure ausfiel. Die daraus regenerierte Säure schmolz bei 264° und gab mit dem aus ihrem Methylester bereiteten Präparat keine Depression.

Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester.

0.96 g Dioxy-maleinsäure-dimethylester wurden zur Dehydrierung mit 0.6 g Chinon in 12 ccm Methanol 10 Min. gekocht. Auf Zusatz von 1.2 g *o*-Phenylendiamin fielen 1.2 g des Chinoxalin-dicarbonsäure-esters in gelben Nadeln aus, die nach Umfällen aus Pyridin mit Wasser bei 325° schmolzen. Der Ester ist unlöslich in Alkohol, Xylol und Essigester, löslich in siedendem Pyridin und Eisessig.

Die Methoxyl-Bestimmungen fielen infolge Bildung einer in Jodwasserstoffsäure unlöslichen Substanz zu niedrig aus. Auf das eigentümliche Verhalten der Säure gegen Jodwasserstoff haben bereits Hinsberg und König hingewiesen.

0.0963 g Sbst.: 10.00 ccm N (20°, 741.5 mm). — 25.5 mg Sbst.: 11.02 ccm 0.1-*n*. Thiosulfat.

$C_{12}H_{10}O_4N_2$ (246.1). Ber. N 11.38, 2OCH₃ 25.21.

Gef. „ 11.62, OCH₃ 22.35.

Bei der Verseifung mit verd. NaOH geht der Ester leicht in Lösung und gibt beim Ansäuern die bekannte Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure.

o-Amino-anilid des 2-Oxo-1,2-dihydro-chinoxalin-3-oxy-¹ methyl-ketons (VIII).

1 g Oxy-tetransäure wurde in 25 ccm Wasser mit 1 g Chinon bei 20° etwa 2 Stdn. geschüttelt, bis sich das Chinon gelöst hatte. Auf Zusatz von 1.86 g *o*-Phenylendiamin schied sich alsbald ein rotes Öl aus, das beim Anreiben krystallisierte und nach Umlösen aus Alkohol 1.9 g gelbe Nadeln vom Schmp. 167.5—168.5° lieferte. Dieselbe Substanz entstand, wenn man die Umsetzung in alkohol. Lösung vornahm, oder in schlechterer Ausbeute, wenn nur die Hälfte (1 Mol.) der Base zur Anwendung kam.

Die zur Analyse bei 100°/20 mm über P₂O₅ getrocknete Substanz zeigte keine Gewichts-Abnahme. — 4.795 mg Sbst.: 11.465 mg CO₂, 2.120 mg H₂O. — 2.847 mg Sbst.: 0.481 ccm N (25°, 740 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_4$ (294.1). Ber. C 65.27, H 4.80, N 19.05.

Gef. „ 65.21, „ 4.97, „ 18.84.

Die Base löst sich farblos in warmer, genügend stark verdünnter Salzsäure und scheidet beim Abkühlen das Monohydrochlorid in weißen Nadeln ab, das von Wasser leicht unter oberflächlicher Gelbfärbung hydrolysiert wird. Darauf ist wohl auch der etwas zu niedrige Chlorwert zurückzuführen.

0.1140 g Sbst.: 0.0462 g AgCl. Ber. Cl 10.73. Gef. Cl 10.13.

Kocht man die Verbindung mit *n*-HCl, so färbt sich die Lösung tiefgrün. Beim Abkühlen unter gleichzeitigem Luft-Zutritt verschwindet die Grünfärbung, um bei erneutem Erhitzen wieder zu erscheinen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wird die Lösung auch in der Kälte nicht mehr farblos, sondern gelb. Krystallisierte Produkte konnten daraus nicht isoliert werden. *o*-Phenylendiamin war in der Lösung mit Hilfe von Phenanthrenchinon nicht nachzuweisen.

Das Hydrochlorid der Base VIII ließ sich in üblicher Weise diazotieren und kuppelte mit β -Naphthol zu einem braunen Farbstoff, der jedoch nicht weiter untersucht wurde.

In verd. wäßriger Natronlauge löst sich VIII auch in der Hitze nur sehr schwer mit gelber Farbe. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, geht aber

auf Zusatz einiger Tropfen 10-n. NaOH sofort mit gelber Farbe in Lösung und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Beim Kochen der alkalischen Lösung treten Veränderungen ein, doch konnten auch hierbei keine definierten Abbauprodukte isoliert werden. Mit siedendem Jodmethyl reagiert VIII nicht. Beim Erhitzen mit Jodmethyl im Einschlußrohr auf 100° verharzt es.

Die Isopropyliden-Verbindung IX entstand beim Kochen von VIII in Aceton, worin VIII in der Kälte fast unlöslich ist. Beim Eindunsten der Aceton-Lösung krystallisierte sie in tiefgelben Nadeln, die nach Umlösen aus Alkohol bei 184.5—186° schmolzen.

5.232 mg Sbst.: 13.06 mg CO₂, 2.59 mg H₂O. — 2.546 mg Sbst.: 0.375 ccm N (24°, 763 mm).

C₁₉H₁₈O₂N₄ (334.2). Ber. C 68.22, H 5.43, N 16.77.

Gef. „ 68.01, „ 5.54, „ 16.99.

Diese Isopropyliden-Verbindung hatten wir zuerst bei einem Versuch, VIII in Aceton mit Diazo-methan zu methylieren, erhalten. Die saure OH-Gruppe der Lactim-Form ist also weder in VIII, noch in IX vorhanden, sondern entsteht erst unter dem Einfluß von Alkalien.

Das Triacetylderivat von VIII wurde als Hauptprodukt durch 1/2-stdg. Kochen von 1 g VIII mit 15 ccm Acetanhydrid erhalten. Beim Abkühlen krystallisierten direkt 0.7 g in fast weißen Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182° schmolzen.

4.630 mg Sbst.: 10.615 mg CO₂, 1.910 mg H₂O. — 2.861 mg Sbst.: 0.341 ccm N (21°, 752 mm). — 0.2448 g Sbst.: 7.15 ccm 0.25-n. NaOH.

C₂₃H₂₀O₅N₄ (420.2). Ber. C 62.83, H 4.80, N 13.33, 3CH₃.CO 30.72.

Gef. „ 62.53, „ 4.61, „ 13.60, Acetyl 31.42.

Aus der Mutterlauge des Triacetats fielen nach einigen Tagen 0.12 g einer anderen Verbindung, die nach Umlösen aus Alkohol bei 212—213° schmolz und sich als eine Diacetylverbindung von VIII erwies.

4.942 mg Sbst.: 11.440 mg CO₂, 2.190 mg H₂O. — 2.597 mg Sbst.: 0.338 ccm N (22°, 758 mm).

C₂₀H₁₈O₄N₄ (378.2). Ber. C 63.46, H 4.80, N 14.82.

Gef. „ 63.13, „ 4.96, „ 15.02.

Bei der Aufarbeitung der restlichen Mutterlaugen wurden noch 0.3 g eines Gemisches der beiden Acetate isoliert.

Zur Überführung in die Monoacetylverbindung X überschichteten wir 0.5 g der Triacetylverbindung mit 12 ccm Alkohol und tropften bei 20° unter Umrühren solange 20-proz. NaOH hinzu, bis die Substanz restlos gelöst war. Beim Ansäuern fielen 0.3 g hellgelber Nadeln der Monoacetylverbindung X, die nach Umlösen aus Alkohol bei 233.5° schmolzen. Die Diacetylverbindung lieferte unter den gleichen Bedingungen ebenfalls X. Durch Kochen des Triacetats mit wäßriger Natronlauge entstand gleichfalls X, doch nicht in so guter Ausbeute, weil unter diesen Bedingungen auch noch andere Veränderungen eintraten.

4.533 mg Sbst.: 10.650 mg CO₂, 1.960 mg H₂O. — 2.647 mg Sbst.: 0.386 ccm N (24°, 763 mm).

C₁₈H₁₆O₃N₄ (336.2). Ber. C 64.26, H 4.80, N 16.67.

Gef. „ 64.07, „ 4.84, „ 16.82.

Die Monoacetylverbindung lieferte beim Kochen mit Acetanhydrid die Triacetylverbindung vom Schmp. 182° zurück. Dagegen gelang die

Verseifung von X zu VIII weder durch Kochen mit Alkalien, noch durch Kochen mit Säuren. Beim Kochen mit Säuren ging X (ebenso wie VIII) unter Grünfärbung in Lösung, doch schieden sich hier bei fortgesetztem Kochen in geringer Menge violette Flocken ab, die mangels ausreichenden Materials nicht weiter untersucht werden konnten. Von kalter alkohol. Natronlauge oder von siedender Natriummethylat-Lösung wird X nicht verändert. Beim Kochen mit wäßriger Natronlauge trat Zersetzung zu bisher nicht krystallisiert erhaltenen Stoffen ein.

Zur Methylierung der Monoacetylverbindung wurden 0.2 g X mit 0.6 g Ag₂O und 15 g Jodmethyl 2 Stdn. gekocht. Beim Eindunsten der filtrierten Lösung hinterblieb ein gelber Sirup, der beim Anreiben von Teil krystallisierte und bei Behandlung mit wenig absol. Alkohol etwa 20 mg hellgelber Nadeln vom Schmp. 136.5—137.5⁰ lieferte, die sich als Dimethyläther (XI) von X erwiesen.

5.040 mg Sbst.: 12.150 mg CO₂, 2.540 mg H₂O. — 19.0 mg Sbst.: 5.80 ccm 0.1001-n. Thiosulfat.

C₂₀H₂₀O₃N₄ (364.2). Ber. C 65.90, H 5.53, 2CH₃O 16.74.
Gef. „ 65.77, „ 5.75, Methoxyl 15.80 *).

*) Zur Methoxyl-Bestimmung war nicht ganz reines Material verwendet worden, daher liegt der Wert etwas zu tief.

Die hier angeführten Phenylendiamin-Verbindungen der dehydrierten Oxy-tetronsäure eignen sich ausgezeichnet zu dem Nachweis und zur Identifizierung der Oxy-tetronsäure.

445. D. Vorländer und Carmen Bittins: Zur Kenntnis des *asymm.* Diphenyl-hydrazins (Schmelz-Unterkühlung und Molekel-Gestaltung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. November 1935.)

In der berühmten Abhandlung von Emil Fischer über das Phenylhydrazin wird auch das *asymm.* Diphenylhydrazin beschrieben mit dem Hinweis, daß es eine viel geringere Neigung zur Krystallisation zeige, als ersteres, besonders auch im Vergleich mit dem isomeren Hydrazobenzol¹⁾. Später hat man das *asymm.* Diphenylhydrazin durch Vakuum-Destillation leicht zum Krystallisieren gebracht²⁾ und damit als erwiesen angesehen, daß die auffallend große Neigung zur Unterkühlung beim Diphenylhydrazin lediglich Folge von Verunreinigungen der älteren Präparate gewesen sei, wie bereits E. Fischer vermutete. Wenn man heute hier noch einen anderen Maßstab anlegt, so würde man sagen, daß selbst das reinste *asymm.* Diphenylhydrazin wegen seiner molekularen Dissymmetrie eine weit größere Neigung haben muß, im geschmolzenen Zustande zu verharren, als Monophenylhydrazin und Hydrazobenzol unter denselben äußeren Bedingungen der Unterkühlung³⁾. Und dies trifft

¹⁾ A. 190, 177 [1878].

²⁾ Stahel, A. 258, 243 [1890].

³⁾ Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. 105, 246 [1923]; B. 58, 1896 [1925], 62, 2836 [1929]; Ztschr. angew. Chem. 43, 13 [1930].