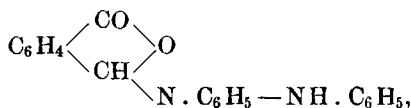


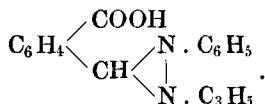
zwei Molekülen Wasser und Inanspruchnahme der Aldehyd- wie der Säuregruppe. Dabei bildet sich ein neuer Ring.

Die secundären, unsymmetrischen Hydrazine, $RR'N-NH_2$, wirken auf die genannten Säuren nur unter Abspaltung eines Moleküls Wasser ein, bei dessen Bildung allein die Aldehydgruppe betheiligt ist. Die entstehenden Verbindungen sind Säuren.

Die secundären, symmetrischen Hydrazine, $RNH-NHR'$, verhalten sich den Aldehydobenzoësäuren gegenüber verschieden. Entweder wirken sie wie das Hydrazobenzol auf die desmotrope Form der Säure unter Bildung neutraler Producte wie:



oder sie reagiren wie das Allylphenylhydrazin auf die ursprüngliche Form der Säure unter Bildung von Hydrazoënsäuren wie:



Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

376. W. v. Sowinski: Ueber die Hydrirungsstufen der Naphtoësäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nachdem die Arbeiten von Liebermann¹⁾ und Spiegel und Lucas²⁾ über die Hydrirung der höheren Kohlenwasserstoffe die relativ leichte Bildung von Perhydrüren ergeben hatten, schien es angezeigt, dieselbe Reaction auch auf die Derivate dieser Kohlenwasserstoffe, z. B. die Säuren auszudehnen.

Ich habe diese Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann begonnen und theile hier die ersten Ergebnisse derselben mit.

Für diesen Zweck wurden zunächst die Naphtoësäuren ins Auge gefasst. Aber es zeigte sich bald, dass die Bemühungen, den Naphtoë-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 135, 779.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2510.

säuren vermittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hoher Temperatur kräftig Wasserstoff zuzuführen, erfolglos bleiben mussten, da beim Erhitzen derartiger Mischungen auf 200° und darüber stets Kohlensäureabspaltung eintrat, so dass das erhaltene Product nicht mehr den Charakter einer Säure besass. Auch Versuche, die Säuren mit Phosphor und Eisessig, welcher mit Jodwasserstoffsäuregas gesättigt war, durch Erhitzen zu hydriren, scheiterten an derselben Ursache.

Es mussten daher andere Reductionsmittel, wie Natrium und Alkohol oder Natriumamalgam in Anwendung gebracht werden, in der Hoffnung, so successive von niederen zu höheren Hydrirungen aufzusteigen zu können. Aber schon bei Beginn der Versuche kamen so viele Eigenthümlichkeiten der Reactionsprodukte zum Vorschein, die aufs Lebhafteste an die von v. Baeyer¹⁾ bei der Reduction der Phtalsäuren gemachten Beobachtungen erinnerten, dass die Arbeit vorläufig an diesen Anfangsstadien festgehalten worden ist, worüber ich im Folgenden Einiges mittheilen möchte:

Die Einwirkung von Natriumamalgam wurde auf die Naphtoësäuren zunächst in der Weise ausgeführt, welche v. Baeyer bei den Phtalsäuren und Liebermann bei der Allozimmtsäure so gute Dienste geleistet hatten. Es stellte sich hierbei heraus, dass die Naphtoësäuren sich verhältnissmässig sehr leicht, schon in der Kälte, hydriren lassen, wobei sie zwei Atome Wasserstoff unter dem Einfluss von Natriumamalgam aufnehmen. Auch ist eine gewisse Analogie mit den hydrirten Phtalsäuren hinsichtlich des Entstehens der Isomeren, sowie des Uebergangs der einen in die andere zu beobachten.

Es wurde die Einwirkung von Natriumamalgam auf α -Naphtoësäure zunächst bei möglichst niedriger Temperatur unter gleichzeitiger Beseitigung des Einflusses der Natronlauge untersucht. — Zu dem Zwecke wurden 10 g α -Naphtoësäure in der erforderlichen Menge wässriger Soda gelöst und mit 300 g Wasser verdünnt. In die auf 0° gekühlte Lösung, die mit Kohlensäuregas gesättigt wird, trägt man ca. 300 g 3procentiges Natriumamalgam ein und sorgt dafür, dass während der Reaction die Temperatur des Gemisches, welches andauernd geschüttelt und durch welches Kohlensäure beständig geleitet wird, nicht über 5° steigt. Nach beendeter Reaction wird die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure annähernd neutralisiert, filtrirt und zu dem Filtrate verdünnte Säure im Ueberschuss zugesetzt. Es entsteht eine milchige Trübung, die jedoch bald, namentlich wenn man in der Kälte fällt, unter vollständiger Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlags verschwindet. Nach einiger Zeit wird derselbe mit Hülfe der Saugpumpe gewaschen und im Vacuum ge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245 und 251.

trocknet. Schmelzpunkt 76°. Die Analysenzahlen stimmen auf eine Dihydronephthoësäure:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7H_2CO_2H$
C	75.60	75.86 pCt.
H	5.70	5.75 »

Je nach der Concentration und Temperatur des Lösungsmittels hat die Säure das Bestreben, krystallinisch oder ölig auszufallen. In kaltem Wasser ist dieselbe kaum, in heissem Wasser, sowie in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Silbersalz, ein weisser, voluminöser Niederschlag, ist in heissem Wasser wenig löslich. — Kupfersalz, hellblau-grüner Niederschlag, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Die Kalk- und Baryumsalze werden von Wasser leicht aufgenommen. Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes scheidet beim Einengen die freie Säure ab. Fügt man zu der concentrirten Lösung dieses Salzes Quecksilberchloridlösung, so ist, namentlich beim Erwärmen, starker Naphtalingeruch wahrzunehmen. — Die Säure wird von Permanganat sofort in der Kälte angegriffen.

Bei der Destillation über erhitzen Natronkalk entsteht Naphtalin.

Beim Kochen der Säure mit Wasser findet eine Veränderung nur langsam statt, viel rascher beim Kochen mit Natronlauge. Nach dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler war die jetzt mit verdünnter Mineralsäure gefällte Säure verändert. (Die Beschreibung dieser neuen Säure folgt weiter unten).

Mit Brom bildet die ursprüngliche Säure, welche ich, entsprechend der Bezeichnung v. Baeyers bei den hydrirten Phtalsäuren, mit dem Namen der labilen α -Dihydronephthoësäure bezeichnen will, ein sehr lockeres Dibromid. Die Säure wurde hierbei in Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom, ebenso gelöst, tropfenweise unter starkem Kühlen zugefügt. Es tritt momentan Entfärbung und am Schluss der Reaction schwache Bromwasserstoffsäure-Entwicklung ein. Die Lösung wurde mit möglichst wenig schwefriger Säure entfärbt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine harte, gelblich gefärbte Masse.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7 \cdot H_2Br_2O_2$
Br	46.38	47.90 pCt.

Versetzt man die Masse mit wässriger Sodalösung, so zersetzt sie sich schon in der Kälte, indem sich ein weisser krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der schnell zunimmt. Das Filtrat einer schnell filtrirten Probe trübe sich von Neuem. Dieser Niederschlag enthält Brom, ist aber keine Säure mehr, da er sich nicht wieder in Soda löst, also ein gebromtes Naphtalin.

Das klare Filtrat von diesem Niederschlage wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein starker voluminöser Nieder-

schlag bildete, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Im Vacuum getrocknet zeigte derselbe, welcher sich als Säure erwies, da er in Sodalösung äusserst leicht löslich war, keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Analysenzahlen stimmten auf eine Monobromhydro-naphthoësäure:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7H.BrCO_2H$
Br	30.97	31.62 pCt.
C	52.83	52.17 »
H	3.96	3.55 »

Da die gleichzeitige Bildung zweier isomeren Monobromhydro-naphthoësäuren hierbei nicht ausgeschlossen ist, erklärt sich vielleicht hierdurch der mangelhafte Schmelzpunkt. Kocht man diese Monobromhydrosäure mit Alkalien, so trübt sich die Lösung und es sublimirt Naphtalin. Das Filtrat enthielt Bromwasserstoffsäure.

Die Zersetzung des Dibromids der labilen α -Dihydronaphthoësäure zerfällt mithin in zwei Phasen: Das erste Bromwasserstoff-Moleköl wird schon in der Kälte abgespalten, das zweite beim Erhitzen mit Alkalien. Es erklärt sich also die geringe Bromwasserstoff-Entwicklung bei der Darstellung des Dibromids und der etwas zu niedrig gefundene Bromgehalt desselben. Das Dibromid wird von Permanganat sofort angegriffen.

Stabile α -Dihydronaphthoësäure.

Diese Säure entsteht, wie oben erwähnt, durch Kochen der labilen α -Dihydrosäure mit verdünnter Natronlauge.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7H_2CO_2H$
C	75.87	75.86 pCt.
H	5.94	5.75 »

Ferner entsteht die Säure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf α -Naphthoësäure bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man den Einfluss der Natronlauge und der Selbsterwärmung nicht abschwächt. Die Säure schmilzt bei 112° und fällt auch aus heissen Lösungen krystallinisch aus. Sie unterscheidet sich, ebenso wie ihre Salze, nur sehr wenig von der labilen Isomeren, vielleicht durch geringere Löslichkeit. Permanganat wird von der Säure sofort reducirt.

Ein prägnanter Unterschied zeigt sich hingegen im Verhalten zum Brom. Bei der gleichen Behandlung mit Brom, wie sie oben für die labile Säure angegeben ist, giebt die stabile Isomere ein in Schwefelkohlenstoff schwerer lösliches Dibromid, welches sich während der Reaction aus der concentrirten Lösung ausscheidet. Es wird abfiltrirt und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Das Product schmilzt unter Zersetzung bei 136° .

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7H_2Br_2(CO_2H)$
Br	47.09	47.90 pCt.

Die vollständige Brom - Aufnahme geht sehr langsam vor sich. In alkalischer Lösung tritt in der Kälte, schneller beim Erhitzen eine Zersetzung ein, ohne dass sich jedoch die Lösung trübt. In dem Filtrat der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wurde Bromwasserstoff nachgewiesen.

Es schien interessant, festzustellen, ob die α -Naphtoësäure unter geeigneten Bedingungen nicht mehr als zwei Atome Wasserstoff aufnimmt. Es wurde zu diesem Zwecke ein energischeres Reductionsmittel, Amylalkohol und metallisches Natrium in Anwendung gebracht.

α -Tetrahydronaphtoësäure, $C_{10}H_7H_4(CO_2H)$.

Eine Lösung von 7 g α -Naphtoësäure in 80 g Amylalkohol wurde in dünnem Strahl zu 6 g metallischem Natrium gefügt. Während der Reaction wird die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Die erkaltete, gelb gefärbte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser ausgeschüttelt, wodurch das Natriumsalz der Säure ins Wasser übergeht. Aus der wässerigen Lösung wird der hartnäckig anhaftende Amylalkohol durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether weggeschafft. Nach Verjagung des Aethers wird die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure annähernd neutralisiert, von unreinen Beimengungen filtrirt und zu dem Filtrate verdünnte Säure in Ueberschuss gesetzt. Hierbei schied sich emulsionsartig ein gelblich gefärbtes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine harte Masse, welcher ein eigenthümlicher, an Valeriansäure erinnernder Geruch anhaftet, vermutlich von etwas gebildetem Amylester herrührend. Die Masse wird auf porösen Thon gebracht, nach einiger Zeit in Soda gelöst. Diese Lösung wird zweckmäßig wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und letzterer verjagt. Das eiskalte Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich schon ein mehr krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Dieser Niederschlag wird längere Zeit mit verdünnter Natronlauge am aufsteigenden Kühler gekocht und zu der auf 0° abgekühlten Lösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt. Alsdann erhält man eine in weissen Krystallnädelchen krystallisirende Säure vom Schmp. 80° .

Gefunden		Ber. für $C_{10}H_7H_4(CO_2H)$
C	74.90	75.00 pCt.
H	6.87	6.82 »

Je nach der Temperatur und Concentration des Lösungsmittels hat die Säure das Bestreben, ölig oder krystallinisch auszufallen. Geringe Beimengungen beeinträchtigen das Krystallisationsvermögen.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, erheblich mehr in heissem, sehr leicht löslich in den anderen Lösungsmitteln. Das Silbersalz, erhalten aus ziemlich concentrirter Lösung des Ammoniumsalzes, ist ein voluminöser weisser, lichtempfindlicher Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist:

	Gefunden	Berechnet
Ag	38.01	38.16 pCt.

Das Baryumsalz ist in Wasser ebenfalls leicht löslich. Das Ammoniumsalz scheidet beim Einengen die freie Säure ab. Die Säure wird von Permanganat sofort oxydirt. Bei der Destillation über Natronkalk entsteht Naphtalin. Beim Kochen der Säure mit Wasser und Natronlauge findet keine Veränderung statt. Brom wirkt auf die Säure sofort unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein.

Es erschien möglich, dass beim Behandeln der α -Naphtoësäure mit Amylalkohol und Natrium die sogenannte aromatische α -Tetrahydronaphtoësäure entstehen würde, welche Bamberger¹⁾ bereits auf einem anderen Wege, nämlich durch Ueberführen des aromatischen α -Tetrahydronaphylamins mittelst des Sandmeyer'schen Verfahrens in das Nitril und Verseifen des letzteren erhalten hat.

Bamberger's Säure schmilzt bei 128°. Ihre Constitution wird durch Oxydation des entsprechenden α -Tetrahydronaphylamins mit Permanganat bewiesen, wobei Adipinsäure entsteht, ein Zeichen, dass die vier Wasserstoffatome den amidfreien Kern aufgesucht haben, der aromatischen α -Tetrahydronaphtoësäure mithin dieselbe Constitution zukommt.

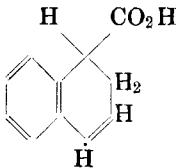
Meine durch Einwirkung von Amylalkohol und Natrium auf α -Naphtoësäure entstandene α -Tetrahydrosäure muss mithin schon dem Schmelzpunkt nach eine andere Constitution besitzen. Die Beständigkeit beim Kochen mit Wasser und Natronlauge lässt vermuten, dass die 4 Wasserstoffatome den Carboxyl-tragenden Kern aufgesucht haben. Es ist wohl anzunehmen, dass das Carboxyl einen bestimmenden Einfluss auf die Stellung der 4 Wasserstoffatome ausübt, und dass dieselben stets in den Carboxyl-haltigen Kern wandern.

Es schien von theoretischer Wichtigkeit, festzustellen, wie sich die labile α -Dihydrosäure Natriumamalgam gegenüber verhalten würde, da nach der Theorie von v. Baeyer die Reducirbarkeit einer Säure von der doppelten Bindung des Kohlenstoffatoms, an dem sich die Carboxylgruppe befindet, abhängt. Die labile α -Dihydrosäure wird von Natriumamalgam in der Kälte nicht weiter reducirt. Wie sich diesem Reagens gegenüber die Säure beim Kochen verhält, entzieht sich der Beobachtung, da ja die Säure, für sich mit Natronlauge gekocht, in die stabile α -Dihydrosäure übergeht. Letztere wird beim

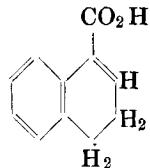
¹⁾ Diese Berichte XXII, 630.

Kochen mit Natriumamalgam leicht in dieselbe Tetrahydrosäure, welche durch Einwirkung von Amylalkohol und Natrium auf α -Naphtoësäure entsteht, übergeführt.

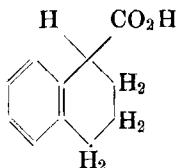
Es ist daher wahrscheinlich, dass den beiden α -Dihydrosäuren, sowie der α -Tetrahydrosäure folgende Constitutionen zukommen:



Lab. α -Dihydrosäure.



Stab. α -Dihydrosäure.



Ac. α -Tetrahydrosäure.

Hydrirung der β -Naphtoësäure.

Lässt man Natriumamalgam auf β -Naphtoësäure unter denselben Bedingungen wie oben bei der Bildung der lab. α -Dihydrosäure einwirken, so erhält man eine bei 103° schmelzende β -Dihydronaphtoësäure:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$
C	75.75	75.86 pCt.
H	5.90	5.77 »

Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem Wasser sowie in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in Nadeln. Das Silbersalz, ein weißer voluminöser Niederschlag, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Das Bleisalz bildet einen weißen Niederschlag, der sich beim Kochen harzig zusammenballt. Das Kupfersalz ist ein hellblauer, in heissem Wasser wenig löslicher Niederschlag. Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser leicht löslich. Beim Kochen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Quecksilberchloridlösung tritt Naphtalingeruch auf.

In Schwefelkohlenstofflösung wird Brom von der Säure sofort aufgenommen, gegen Schluss der Reaction unter schwacher Bromwasserstoffentwicklung. Das Product, ein Dibromid, scheint ebenso unbeständig zu sein als das der lab. α -Dihydrosäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7H_2Br_2(CO_2H)$
Br	45.86	47.90 pCt.

Mit Wasser gekocht, scheint die lab. β -Dihydrosäure nur langsam eine Umlagerung zu erleiden, schneller mit Natronlauge. Nach 5- bis 6 stündigem Kochen am Rückflusskühler resultirte indessen ein nicht einheitlich schmelzendes Product. Dieses wurde in das Kalksalz übergeführt und letzteres aus Wasser umkristallisiert. Die aus diesem Salze dargestellte Säure zeigte, nachdem sie bei 100° getrocknet worden, einen constanten Schmelzpunkt von 158°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7H_2CO_2H$
C	75.73	75.86 pCt.
H	5.90	5.75 »

Stab. β -Dihydronaphtoësäure.

Diese Säure entsteht, wie oben beschrieben, aus der lab. Isomeren, ferner durch Einwirkung von Natriumamalgam auf β -Naphtoësäure bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Einleiten von Kohlensäure unterbleibt. Die Säure sowie deren Salze unterscheiden sich von der lab. Isomeren durch geringere Löslichkeit. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Säure in schönen perlmutterglänzenden Blättchen. Permanganat wirkt auf beide Isomeren sofort ein. Brom wirkt momentan auf die stabile Isomere unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein. Beim Kochen der stab. β -Dihydrosäure mit Natriumamalgam entsteht die β -Tetrahydronaphtoësäure, welche auch durch direkte Einwirkung von Amylalkohol und Natrium auf β -Naphtoësäure dargestellt werden kann. Die lab. β -Dihydrosäure wird in der Kälte von Natriumamalgam nicht weiter reducirt, verhält sich demnach analog der lab. α -Dihydrosäure.

β -Tetrahydronaphtoësäure, $C_{10}H_7H_4CO_2H$.

Die Säure wird ebenso dargestellt wie die α -Tetrahydrosäure, nur muss viel mehr Amylalkohol genommen werden, da sich Anfangs das Natriumsalz der β -Naphtoësäure ausscheidet, welches durch seine Schwerlöslichkeit in Amylalkohol ausgezeichnet ist. Zweckmässig ist es daher, die stabile β -Dihydrosäure für die Reduction anzuwenden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7H_4CO_2H$
C	74.86	75.00 pCt.
H	6.84	6.82 »

Die Säure schmilzt bei 94° und unterscheidet sich von den β -Dihydrosäuren durch grössere Löslichkeit; ebenso verhalten sich die Salze. Brom reagirt auf die Säure unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Permanganat wirkt sofort ein. Beim Kochen mit Wasser und Natronlauge findet keine Veränderung statt.

In der folgenden Tabelle stelle ich die gefundenen Resultate nochmals zusammen:

	Labile α -Dihydrosäure	Stabile α -Dihydrosäure	α -Tetrahydrosäure	Labile β -Dihydrosäure	Stabile β -Dihydrosäure	β -Tetrahydrosäure
Schmelzpunkt	76°	112°	68°	103°	158°	94°
Aus α -Naphthoësäure durch Einwirkung von Natriumamalgam unter Bildung von Kohlensäure bei 0—5°	Aus der labilen Iso-meren durch Kochen mit Alkali. Aus α -Naphthoësäure durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur ohne Abstumpfung des freien Alkalis	Aus α -Naphthoësäure und der stabilen Iso-meren beim Kochen mit Natriumamalgam. Aus α -Naphthoësäure durch Amyalkohol und Natrium	Aus β -Naphthoësäure und Natrium unter Einleiten von Kohlensäure bei 0—5°	Aus der labilen Iso-meren beim Kochen mit Alkali. Aus β -Naphthoësäure durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur ohne Abstumpfung des freien Alkalis	Aus der labilen Iso-meren beim Kochen mit Alkali. Aus β -Naphthoësäure durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur ohne Abstumpfung des freien Alkalis	Aus der stabilen β -Dihydrosäure beim Kochen mit Natriumamalgam. Aus β -Naphthoësäure durch Amyalkohol und Natrium
Brom-einwirkung	Br_2 addiert zu $\text{C}_9\text{H}_7\text{H}_2\text{Br}_2(\text{CO}_2\text{H})$. In der Kälte Zersetzung mit Alkali in Bromwasserstoff, Monobromhydro-naphthoësäure und gebromtes Naphthalin	Br_2 addiert zu $\text{C}_9\text{H}_7\text{H}_2\text{Br}_2(\text{CO}_2\text{H})$. Schmelzpunkt 136°.	Brom wirkt substituierend	Br_2 addiert zu $\text{C}_9\text{H}_7\text{H}_2\text{Br}_2(\text{CO}_2\text{H})$. In der Kälte Zersetzung mit Alkali in Bromwasserstoff und α -Naphthoësäure	Brom addiert unbeständig. Ein dem Dibromid der labilen α -Dihydrosäure analoges Verhalten	Brom wirkt unter Bromwasserstoff-entwicklung ein

Allgemeine Eigenschaften: Die Hydrosäuren werden von Permanaganat sofort in der Kälte oxydirt. Die stabilen Säuren sind weniger löslich als die labilen; die Tetrahydrosäuren sind am leichtesten löslich. Dasselbe gilt im Allgemeinen von den Salzen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

377. O. Kühling: Ueber Azine der Harnsäuregruppe.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Vor einigen Jahren hat Hinsberg¹⁾ bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Chinoxaline die Einwirkung von *m-p*-Toluylendiamin auf Alloxan studirt. Als Reactionsproduct der beiden zusammenwirkenden Substanzen erhielt er das Ureid der Oxychinoxalincarbonsäure, eine Verbindung, die durch Aufspaltung des Alloxan's unter Aufnahme der Elemente des Wassers und Condensation des Spaltungsproductes mit dem Diamin entstanden war, also ein Azin der Alloxansäure darstellte. Es schien mir von Interesse, das bei dieser Reaction nicht erhaltene Azin des Alloxan's selbst herzustellen, hauptsächlich deshalb, weil diese Verbindung und ihre Homologen ihrer Constitution nach der Harnsäure nahe stehen und vielleicht auch in ihrem chemischen Verhalten derselben ähneln würden. Ich bin zu meinem Ziel in sehr einfacher Weise gelangt, habe die leicht auszuführende Operation auch auf einige andere Diamine ausgedehnt, habe dann das Alloxantin und dessen Substitutionsproducte in den Kreis der Untersuchung gezogen und denke dieselbe auch auf andere geeignet erscheinende Körper der Harnsäuregruppe, wie Parabansäure, Allántoïn und ähnliche auszudehnen. Ferner habe ich, da die von Hinsberg aus seinem Ureid durch Kochen mit Alkalien leicht erhaltene Carbonsäure des Oxytoluchinoxalin's aus meiner Substanz nur sehr schwer und kaum rein zu erhalten war, diese Säure und ihre Homologen auf synthetischem Wege und zwar durch Einwirkung der betreffenden Diamine auf Mesoxalsäure dargestellt.

Ich lasse die Beschreibung der bisher gewonnenen Resultate hier folgen.

Es ist bekannt, dass Alloxan gegen Basen äusserst empfindlich ist und durch Alkalien, Kalk- und Barytwasser schon in der Kälte in Alloxansäure verwandelt wird. Es war daher sehr wahrscheinlich,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2130.