

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₀ O ₂
C	69.49	69.56 pCt.
H	7.33	7.24 >

Während Knecht bei der Darstellung des Kresorcins aus dem *o*-Amido-*p*-Kresol nur 10 pCt. Rohausbeute¹⁾ erhielt, gelang es durch Anwendung des Methyläthers die theoretische Ausbeute zu erlangen. Gelegentlich der Darstellung des Kresorcinmethyläthers aus dem *o*-Amido-*p*-Kresolmethyläther habe ich letzteren Körper, sowie den *o*-Nitro-*p*-Kresolmethyläther noch etwas genauer untersucht. Der *o*-Nitro-*p*-Kresolmethyläther wurde von Knecht durch Kochen von *o*-Nitrokresol mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl erhalten; Knecht bezeichnet diese Verbindung als ein Oel, dasselbe erstarrt jedoch beim Einstellen in eine Kältemischung zu gelben Prismen, die erst bei 17° wieder schmelzen.

Der *o*-Amido-*p*-Kresolmethyläther schmilzt bei der von Knecht für diesen Körper angegebenen Temperatur 47°²⁾, sein Siedepunkt liegt bei 253° (uncorr.) er destillirt unzersetzt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

658. O. Kühling: Ueber die Hydrazone des Alloxans und seiner Substitutionsproducte.

(Eingegangen am 23. December.)

Vor einigen Jahren hat Pellizari³⁾ über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Alloxan berichtet. Er fand, dass die Base das Carbamid (in alkoholischer Lösung) in sein Reductionsproduct, das Alloxantin verwandelt, ohne das erwartete Hydrazon zu bilden. Wenn ich trotzdem versuchte, das letztere herzustellen, so begründete sich meinen Versuch auf die gelegentlich meiner Arbeit »Ueber Azine der Harnsäuregruppe« gemachte Beobachtung, dass Alloxantin sich den Lösungen der Salze von Orthodiaminen gegenüber wie sein Oxydationsproduct, das Alloxan, verhält. Die Untersuchung hat bestätigt, dass salzaures Phenylhydrazin ein gleiches Verhalten bewirkt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 301.

²⁾ Infolge eines im Correcturbogen übersehenden Druckfehlers ist der Schmelzpunkt dieses Körpers in meiner letzten Abhandlung (Berichte XXII, 791) fälschlich bei 111° angegeben.

³⁾ Diese Berichte XX, Ref. 811.

Alloxantin und seine Homologen werden, wenn man sie in heisser, wässriger Lösung mit einer erwärmteten Lösung von salzaurem Phenylhydrazin vereinigt, in die Hydrazone der entsprechenden Alloxane verwandelt. Die Reaction geht unter Entwicklung von Stickstoff und Benzol vor sich. Es findet also sowohl Oxydation des Alloxantins als auch das Phenylhydrazins statt. Es ist wahrscheinlich, dass ein Theil des vom Phenylhydrazin aus dem Alloxantin gebildeten Alloxans im Sinne der Pellizari'schen Reaction oxydirend auf die Base wirkt. Dafür würde die trotz des angewendeten grossen Ueberschusses von Phenylhydrazin wenig quantitative Ausbeute sprechen und die schwer zu entfernenden Verunreinigungen, die nur von den schwer löslichen Alloxantinen berrühren können.

Auffallend bleibt unter dieser Annahme die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaction, welche in einer Lösung von salzaurem Phenylhydrazin durch die geringsten Spuren der Alloxane und Alloxantine beim Erhitzen hervorgerufen wird und sich durch die auftretende Gelbfärbung bemerkbar macht. Der Vorgang kann als guter qualitativer Nachweis für die Körper der Alloxan- und Alloxantingruppe empfohlen werden.

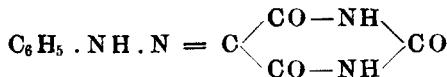
Im Anschluss an diese Versuche habe ich weiterhin das Alloxan und seine Homologen in den Kreis der Untersuchung gezogen und auch aus ihnen unter gleichen Bedingungen die Hydrazone erhalten.

Dieselben zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Beständigkeit gegen saure Einfüsse aus. Tagelanges Kochen oder Erhitzen im Rohr mit starker Salzsäure liess die Verbindungen ebenso unverändert, wie die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure; ebensowenig wirkte die bekannte Tafel'sche Reductionsmethode ein. Durch Zink und Essigsäure werden die Verbindungen zwar zersetzt, doch habe ich zur Zeit aus der Reactionslösung noch keine fassbaren Producte isoliren können. Um so empfindlicher sind die Substanzen gegen Alkalien. Schon kurzes Kochen mit Aetzalkalien genügt, um sie vollständig zu zerlegen. Aus den eingedampften Lösungen liessen sich nur braune schmierige Massen, dagegen keine krystallisirten organischen Producte gewinnen. Sogar verdünnte kohlensaure Alkalien wirken bei längerem Kochen in gleicher Weise. Doch ermöglicht es diese Reaction bei zeitiger Unterbrechung einige Zwischenproducte zu isoliren, die im folgenden experimentellen Theile näher beschrieben sind.

Einwirkung von salzaurem Phenylhydrazin auf Alloxan und Alloxantin.

Löst man Alloxan oder Alloxantin in siedendem Wasser und fügt zu der Lösung eine gleichfalls heisse Lösung von salzaurem Phenylhydrazin, so entsteht momentan unter Entwicklung von Stickstoff

und Auftreten von Benzolgeruch eine starke Gelbfärbung. Es scheidet sich ein voluminöser, gelber oder gelbrother Niederschlag ab, der sich beim Kochen der Lösung vermehrt. Dieses Product ist in Wasser und Alkohol fast völlig, in Aether ganz unlöslich; aus viel heissem Eisessig lässt es sich umkristallisiren. Indessen genügt diese Reinigungsmethode keineswegs, um die Verbindung analysenrein zu erhalten. Die einfach umkristallisierte Substanz gab Zahlen, die um ganze Procente von den berechneten abwichen. Besser stimmende Zahlen wurden erst erhalten, als die Verbindung häufig mit Wasser ausgekocht, dann in Eisessig gelöst und unter Zusatz von so viel Salzsäure, als die Löslichkeit des Körpers erlaubt, mehrere Stunden am Kühler gekocht wurde. (Der aus Alloxan gewonnene Körper ist übrigens leichter zu reinigen, wie das Product aus Alloxantin). Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung fast vollständig in gelben undeutlich krystallinischen Massen ab, die zur weiteren Reinigung mit Wasser ausgekocht wurden. Die bei 125° getrocknete Substanz, welche übrigens zwischen 298 und 300° unter Zersetzung schmolz, gab bei der Analyse Zahlen, die für die Formel:



annähernd stimmten.

Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₄ O ₃		Gefunden			
C	51.72	51.21	51.46	—	pCt.
H	3.45	3.98	3.78	—	»
N	24.14	—	—	23.76	»

Die Verbindung verhält sich wie eine Säure. Sie löst sich in Aetzalkali und in kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren gefällt. Ihr Verhalten gegen Spaltungsversuche mit Säuren und Reductionsmitteln habe ich in den einleitenden Bemerkungen erwähnt.

Einwirkung von salzaurem Phenylhydrazin auf Tetramethylalloxantin.

Da die substituirten Alloxane schwer zugänglich sind, so empfiehlt es sich zur Darstellung der Phenylhydrazone derselben von den substituirten Alloxantinen auszugehen. — Im vorliegenden Falle wird das nach E. Fischer's Vorschriften dargestellte Tetramethylalloxantin in die siedend heisse Lösung von salzaurem Phenylhydrazin allmählich eingegossen. Unter augenblicklicher Gelbfärbung der Flüssigkeit und Entwicklung von Benzol und Stickstoff tritt Abscheidung voluminöser gelber Flocken auf. Nach kurzem Kochen ist die Einwirkung beendet. Die noch siedende Lösung wird vom Niederschlage

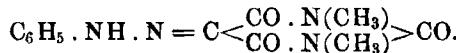
durch Filtriren getrennt, der letztere sehr häufig mit Wasser ausgekocht, dann mehrere Stunden in Eisessiglösung mit Salzsäure am Kühler gekocht und schliesslich aus heissem Eisessig umkristallisiert. Die Verbindung wird so in feinen gelben Krystallen erhalten, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol wenig leichter löslich, in Aether unlöslich sind. In heissem Eisessig ist der Körper leicht löslich, beim Erkalten der Lösung scheidet er sich grösstenteils wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 261°.

Die Verbindung ist in Alkalien unlöslich. Sie hat keine sauren Eigenschaften.

Analysen:

Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₃		Gefunden		
C	55.39	54.95	—	pCt.
H	4.64	4.24	—	»
N	21.54	—	21.84	»

Formel:



Die sauren Eigenschaften des zuerst beschriebenen Körpers röhren von seinen Imidgruppen her. Da in der zweiten Verbindung dieselben substituirt sind, so hat sie keine sauren Eigenschaften.

Der Einfluss der Substituenten zeigt sich auch im Verhalten der Hydrazone gegen Alkalien.

Einwirkung von Na₂CO₃ auf Alloxanphenylhydrazone.

Das Alloxanphenylhydrazone löst sich in wässrigeren kohlensauren Alkalien mit rothgelber Farbe. Wird diese Lösung am Rückflusskühler gekocht, so nimmt sie unter Ammoniakentwickelung allmählich eine rein gelbe Farbe an (bei Anwendung von 5–6 g Hydrazon nach etwa einstündigem Kochen). Sobald der rothe Farbenton verschwunden ist, unterbricht man das Erhitzen und versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure. Es scheidet sich ein gelber Körper aus, der sich vom Ausgangsproduct durch seine Löslichkeitsverhältnisse scharf unterscheidet. Er ist in heissem Wasser vollständig löslich, beim Erkalten scheidet er sich aus der Lösung grösstenteils wieder aus, in warmem Alkohol löst er sich ziemlich leicht, eine Eigenschaft, die zur Trennung von unzersetztem Hydrazon dient. Das Umkristallisiren bereitet Schwierigkeiten. Der Körper oxydirt sich beim längeren Erhitzen der wässrigeren Lösung. Diese färbt sich dann dunkler und scheidet die Verbindung nicht mehr aus. Es gelingt zuweilen durch Zusatz von Schwefelammonium und Ansäuern einen Theil der Substanz wiederzugewinnen. Doch ist diese Operation stets mit er-

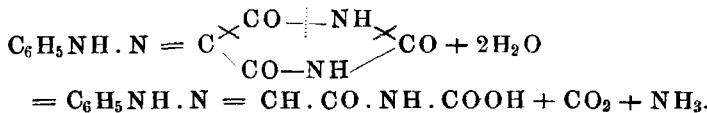
heblichen Verlusten verknüpft. Ich habe deshalb mich meist darauf beschränkt, den Körper in wenig schwach erwärmtem Alkohol zu lösen, die Lösung mit heissem Wasser zu verdünnen und die sich abscheidende Verbindung durch Trocknen im Vacuum zur Analyse vorzubereiten. Die Zahlen sind in Folge dessen nicht sehr genau, wozu auch der hohe Stickstoffgehalt und die Schwerverbrennlichkeit des Körpers beigetragen haben mag.

	Ber. für C ₉ H ₉ N ₃ O ₃	Gefunden
C	52.17	51.67 pCt.
H	4.35	4.09 »
N	20.29	19.85 »

Die Verbindung stellt eine Säure dar. Sie löst sich in kohlensauren Alkalien und wird durch Mineralsäuren gefällt. Diese Eigenschaft, die Entstehungsweise und die Analysenzahlen sprechen dem Körper die Formel



zu, entstanden nach der Gleichung:



Die Verbindung stellt demnach die »Phenylhydrazidoglyoxylylverbindung der Amidoameisensäure« dar. Der Schmelzpunkt ist 169°.

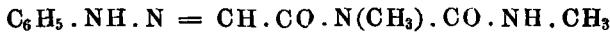
Einwirkung von Na₂CO₃ auf Dimethylalloxaanphenylhydrazen.

Das Dimethylalloxaanphenylhydrazen ist nicht in kalten kohlensauren Alkalien löslich. Beim Kochen mit einer verdünnten Lösung von Na₂CO₃ gehen jedoch geringere Mengen mit rothgelber Farbe in Lösung (grössere Mengen bleiben zum Theil ungelöst). Wie bei der oben beschriebenen Verbindung spaltet sich Ammoniak ab (hier in Folge secundärer Reaction) und die Lösung nimmt eine hellgelbe Farbe an. Ist die Flüssigkeit rein gelb, so wird das Erhitzen unterbrochen und von etwa ungelösten Theilen abgegossen. Die erkalte Lösung scheidet feine, weisslich gelbe Nadeln ab. Der ungelöste Theil wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und liefert dieselben Krystalle. — Die Verbindung ist in viel heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie wird aus stark verdünntem, mit Salzsäure (um das in secundärer Reaction gebildete Anilin zu binden) versetztem Alkohol umkrystallisiert. Die aus schönen weisslich gelben Nadeln bestehende Substanz ist neutral. Sie löst sich weder in Säuren noch in Basen. Der Schmelzpunkt liegt bei 123—124°.

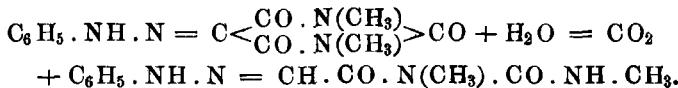
Analysen:

Ber. für C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₂	Gefunden
N 23.93	24.02 23.62 pCt.

Den Analysen und Eigenschaften nach liegt ein dimethylirtes Ureid der Phenylhydrazidoglyoxylsäure der Formel



vor, entstanden nach der Gleichung:



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

659. Andreas Kossel: Ueber Abkömmlinge der Phenylamidoessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat No. DCCCLXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die Erfahrung hat gelehrt, dass zu manchen Umsetzungen die Ester der Amidosäuren sich besser als die freien Amidosäuren herleihen.

Die Ester der Phenylamidoessigsäure sind zur Zeit noch unkannt.

Herr Prof. Tiemann hat mich veranlasst, einige dieser Ester darzustellen und sie auf ihre Reactionsfähigkeit zu prüfen.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Phenylamidoessigsäure C₆H₅ · CH · NH₂ · CO₂H habe ich nach der Vorschrift Tiemann's¹⁾ bereitet.

Darstellung von Chlorhydraten der Phenylamidoessigsäureester.

1 Theil Phenylamidoessigsäure wird in ca. 5 Theilen des bezüglichen Alkohols suspendirt, worauf man die Mischung mit Salzsäuregas sättigt. Die Phenylamidoessigsäure geht in dem Maasse, als die Esterifirung vorschreitet, unter Wärmeentwicklung in Lösung. Nach dem Erkalten bezw. vorsichtigem Eindampfen der Flüssigkeit scheidet sich das Chlorhydrat des gebildeten Phenylamidoessigsäureesters in

¹⁾ Diese Berichte XIII, 383 und XIV, 1969.