

$(C_{15}H_{17}NO_4)_2AuCl_4$ . II. Ber. Au 22.13, C 40.45, H 3.93.  
Gef.<sup>1)</sup> » I. 22.23, II. 22.04, » 40.08, » 4.11.

Hingegen zeigten Krystallisationen, welche wiederholt bereitet wurden durch Umkristallisiren des gefällten Salzes aus verdünnter Goldchlorwasserstoffsäure, die normale Zusammensetzung von goldchlorwasserstoffsaurer Benzaltropinsäure. Das Salz schied sich zunächst ölig aus und erstarrte allmählich zu Prismen und Spiessen.

$C_{15}H_{17}NO_4 \cdot AuCl_4$ . H. Ber. Au 32.03.

Gef. » I. 31.72, II. 31.94.

**Benzaltropinsäuredimethylester.  $C_{13}H_{15}N(COOCH_3)_2$ .**

Um das Vorhandensein zweier Carboxyle in der Benzaltropinsäure sicher zu stellen, habe ich den Dimethylester der Säure durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre methylalkoholische Lösung bereitet<sup>2)</sup>. Der Ester ist in Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich; in Alkohol, Holzgeist und Aceton löst er sich sehr leicht und wird durch Zusatz von Wasser aus diesen Solventien krystallwasserfrei abgeschieden in glänzenden, dünnen Blättchen und flachen Nadeln vom Schmp. 67–69°. Ebenso wie Tropinsäuredimethylester reagirt der Benzaltropinsäureester in alkoholisch-wässriger Lösung neutral; Jod-methyl vermag derselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu addiren.

$C_{17}H_{21}NO_4$ . Ber. C 67.83, H 6.93.

Gef. » 67.58, » 7.06.

**263. Franz Cebrian:**

**Condensation von Salicylaldehyd mit Säureamiden.**

(Eingegangen am 18. Juni.)

In der Absicht, neue Ringschliessungen zu bewerkstelligen, versuchte ich Aldehyde mit Säureamiden in der Weise zu condensiren, dass sich je ein Molekül von beiden unter Wasseraustritt zu Producten verbinden sollte, welche den Schiff'schen Basen analog gebaut waren.

Unter Anwendung von entwässertem Natriumacetat gelingt diese Condensation sehr leicht, jedoch nur mit einem einzigen der angewandten Aldehyde, nämlich mit dem Salicylaldehyd. Diese Condensationsproducte waren nach dem folgenden Schema entstanden:



<sup>1)</sup> Für die Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellung.

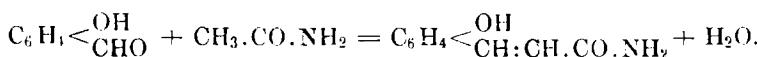
<sup>2)</sup> Neben dem ätherlöslichen Dimethylester entstand eine in Aether sehr schwer lösliche, in Wasser leicht lösliche Substanz vom Schmp. 222°, welche ich in Folge Mangels an Material nicht näher untersucht habe.

Als Säureamide kamen hierbei Acetamid, Formamid und Benzamid zur Verwendung.

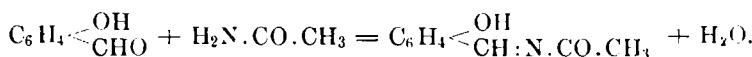
Diese Substanzen sind in Wasser unlösliche, amorphe Pulver, die auch in den meisten üblichen Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Sie sind in kaltem verdünntem Alkali löslich, wodurch in ihnen ein aromatisches Hydroxyl nachgewiesen ist. Außerdem macht sich das letztere beim Acetylren und Alkylyren durch Bildung der betreffenden Monoacyl- bzw. Monoalkyl-Verbindungen geltend.

Man könnte demnach vermuten, dass z. B. die Condensation mit Acetamid nach den folgenden beiden Gleichungen hätte stattfinden können:

## I.



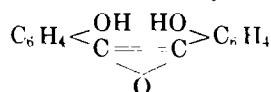
## II.



Gegen die Annahme der Gleichung I spricht vor Allem der Umstand, dass sich in diesen Condensationsproducten die primäre Amidogruppe durch ihre charakteristischen Reactionen nicht nachweisen lässt. beim Acetylren bzw. Alkylyren müssten sich Diacyl- bzw. Trialkyl-Verbindungen bilden. Es entstehen aber nur Monoverbindungen, deren Bildung nur von dem Hydroxyl herrühren kann, da sie in Alkali unlöslich sind, im Gegensatz zur Löslichkeit der Condensationsproducte. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Amidogruppe nicht mehr intact ist.

Die Richtigkeit dieser Behauptung musste sich dadurch erweisen lassen, dass ein Säureamid zur Verwendung gelangte, welches keine Methylgruppe besass, die sich an der Condensation hätte betheiligen können. Hierzu war das Benzamid sehr geeignet, in welchem nur die Amidwasserstoffe leicht beweglich sind. Da mit Benzamid und Salicylaldehyd die Condensation ebenfalls ausgeführt werden konnte, war ein Verlauf der Reaction nach Gleichung I ausgeschlossen, jedoch nach II noch möglich.

Hiergegen spricht aber, dass die Substanzen sich nur sehr schwer in ihre Componenten spalten lassen. Weder mässig concentrirte Mineralsäuren, noch Alkali bringen diese Spaltung hervor. Erst durch Erhitzen im Einschmelzrohr mit starkem Alkali bei  $150^{\circ}$  erhält man folgende Spaltungsstücke: Disalicylaldehyd,

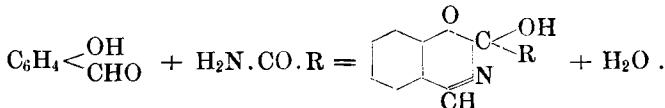


Essigsäure bzw. Benzoësäure und Ammoniak. Die Kalischmelze im offenen Gefäss liefert Salicylsäure, Essigsäure und Ammoniak.

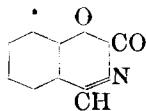
Im gleichen Sinne spricht mehr für das Vorliegen eines neu gebildeten Kernes das Verhalten bei der Oxydation. Die Acetamid- wie die Formamid-Verbindung geben dabei dasselbe Product,  $C_8H_5NO_2$ , das den Charakter eines Lactones trägt, da es in Natriumbicarbonatlösung unlöslich ist, dagegen sich schon in kalter Soda löst. Bei dem Condensationsproduct mit Acetamid wird zugleich bei der Oxydation Kohlendioxyd abgespalten, offenbar nach vorheriger Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe.

Nach dieser Anschauung wäre in der Benzamidverbindung ein Phenylrest in der Seitenkette anzunehmen; es dürfte sich daher dieses Product entweder garnicht oder nur unter Aufspaltung bzw. Zertrümmerung des Moleküles oxydiren lassen. Thatsächlich wird die Benzamidverbindung so gut wie garnicht angegriffen.

Die bisherigen Daten erklären sich gut unter der Annahme, dass die Condensation nach dem folgenden Schema verlaufen ist:

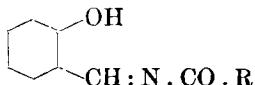


Durch die Annahme dieser Formel wird vor allem verständlich, dass nur der Salicylaldehyd zur Condensation geeignet ist, weil das Phenolhydroxyl an der Reaction betheiligt ist, dass ferner bei der Oxydation die Acetamid- und Formamid-Verbindung zu einem Lacton der Form



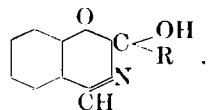
oxydiert werden, weil das Atomskelett für dieses schon vorhanden ist, während die Benzamidverbindung völlig intact bleibt, und dass endlich die Producte gegen Reduktionsmittel aller Art sehr beständig sind.

Eine sichere Entscheidung zu Gunsten der letztangenommenen Formel musste das Verhalten des äthylirten Salicylaldehydes liefern. Entstand aus ihm durch Condensation mit Acetamid derselbe Körper, wie man ihn durch nachträgliches Aethyliren des Condensationsproduktes aus Salicylaldehyd und Acetamid erhalten hatte, so musste den Verbindungen die Form

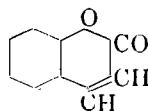


zukommen, war aber der Salicylaldehydäthyläther nicht mehr fähig, eine analoge Condensation einzugehen, so folgte daraus, dass die Aethylirung der Hydroxylgruppe die Reaction verhindert haben musste. Da es sich nun zeigte, dass der Salicylaldehydäthyläther mit Acet-

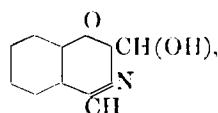
amid sich nicht condensirte, so bleibt jetzt nur die eine Möglichkeit bestehen. Es kommt den Condensationsproducten die Form zu



Hierbei ist ein neuer sechsgliedriger Ring entstanden, welchen man als Cumarazin bezeichnen kann, da er, namentlich was das Oxydationsproduct anbetrifft, mit dem Cumarinring



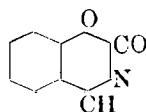
einige Aehnlichkeit besitzt. Das Product aus Salicylaldehyd und Formamid würde man als Oxycumarazin.



das aus Acetamid und aus Benzamid als Methyl- bzw. Phenyl-Oxycumarazin,



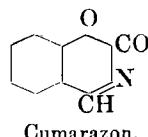
bezeichnen. Das Oxydationsproduct, dem die Formel



zugeschrieben wird, wäre Cumarazon zu benennen.

Diese Cumarazine sind schön gefärbte, gelbe Verbindungen, die ein eigenthümliches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigen. Reibt man sie mit wenig Säure an, so färben sie sich prachtvoll roth, die Aether tief bordeauxroth, die Ester orangeroth.

Das Atomskelett des Cumarazons hat mit dem chemischen Bau einer Gruppe gelber, natürlicher Farbstoffe eine grosse Aehnlichkeit, nämlich mit den Flavonen:



Die Flavone sind durch die Arbeiten von v. Kostanecki<sup>1)</sup> und seinen Schülern sicher als  $\gamma$ -Pyrone charakterisiert worden. In den Cumarazinen liegt ein  $\beta$ -Az- $\alpha$ -Pyrone vor. Ähnlich wie beim Cumarin ( $\alpha$ -Benzopyron) erklärt sich die leichte Aufspaltbarkeit zu einem Derivat der *o*-Oxybenzylidencarbamidsäure aus dem Umstande, dass es sich hier nur ein  $\alpha$ -Pyronderivat handelt. Noch mehr tritt der Zusammenhang mit den Flavonen darin hervor, dass die Cumarazine sich nicht reduciren lassen, gegen eine aufspaltende Oxydation sehr beständig sind und erst in der Kalischmelze in ihre Componenten zerlegt werden. Gerade das Verhalten bei der Reduction dürfte von besonderer Wichtigkeit sein, da auch v. Kostanecki durch mehrstündigem Kochen mit rauchender Jodwasserstoffäure das 3-Aethoxyflavon nur entföhligten konnte.

### Experimenteller Theil.

#### Condensation von Salicylaldehyd mit Acetamid.



Ein inniges Gemisch von 5 g fein gepulvertem Acetamid und 6 g frisch entwässertem Natriumacetat wird mit 10 g Salicylaldehyd übergossen, tüchtig durchgemischt und in einem Oelbade auf 130—140° 2—3 Stunden erhitzt. Die aufangs grünlich gelbe, erstarrte Masse schmilzt allmählich zu einem immer zäher werdenden Producte, das bei längerem Erhitzen sich mehr und mehr braun färbt. Schon von 100° an entweicht Wasserdampf; sobald diese Erscheinung aufhört, ist die Condensation beendigt.

Das zähe Reactionsproduct wird nach Möglichkeit in einen Mörser gebracht und mit ungefähr 200 ccn Wasser übergossen. Hierbei erstarrt die Masse, nimmt eine schön gelbe Farbe an und wird nach etwa 12 Stunden äusserst porös. Man pulvérisiert und filtrirt das Condensationsproduct ab. Ausbeute 13 g, d. h. fast die theoretisch mögliche Menge.

Methyloxy cumarazin besitzt eine citronengelbe Farbe, wenig über 150° erhitzt zersetzt es sich allmählich unter tiefer Bräunung; in den üblichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. In Alkali ist es mit gelber Farbe löslich und zeigt im auffallenden Licht eine schwach rothviolette Fluorescenz. Alkalicarbonate lösen es nicht.

<sup>1)</sup> v. Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237; Emilewicz und v. Kostanecki, diese Berichte 31, 696.

Mit Säuren werden keine Salze gebildet. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich die Substanz ein wenig mit tiefrother Farbe auf.

Andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt das Methyloxycumarazin, wenn es aus alkalischer Lösung mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und noch nicht trocken geworden war. Jetzt vermögen Alkohol und Eisessig nicht unerhebliche Mengen aufzulösen. Es beruht dies offenbar auf der feineren Vertheilung der Substanz.

Zur Analyse wurde die Substanz erst mit Alkohol ausgekocht, um den überschüssigen Salicylaldehyd aufzunehmen, sodann in Alkali gelöst, filtrirt, mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und im Vacuum getrocknet.

$C_9H_8O_2N$ .	Ber. C 66.26,	H 5.52.
	Gef. » 66.37, 66.40, 66.41, 66.35, » 5.65, 5.62, 5.80, 5.78.	
	Ber. N 8.59.	
	Gef. » 8.12, 8.45, 8.70, 8.69.	

Die mit verdünnter Essigsäure neutralisierte alkalische Lösung des Methyloxycumarazin gibt mit folgenden Metallsalzlösungen sehr unbeständige Niederschläge:

Silbernitrat: einen weissen, schwach gelblichen Niederschlag, der sich fast augenblicklich schwärzt.

Bleiacetat: } gelbe Fällungen, die sich allmählich bräunen.  
Mercurichlorid: }

Kupfersulfat: einen grünlich weissen Niederschlag, der schon nach kurzer Zeit eine schmutzige Farbe annimmt.

**Baryumsalz des Methyloxycumarazin.**  $C_9H_8O_2N$  ba + aq. Man löst Baryhydrat in heissem Wasser, giebt etwas mehr als die äquivalente Menge Methyloxycumarazin hinzu, filtrirt die Lösung und fällt mit absolutem Alkohol das Baryumsalz als gelben Niederschlag aus. Man filtrirt das Salz schnell ab und bringt es im braunen Vacuumexsiccator zur Trockne, da es gegen Licht und Luft unbeständig ist, indem es sich unter tiefer Bräunung zersetzt.

$C_9H_8O_2N$ ba + aq.	Ber. Ba 27.57,	$H_2O$ 7.25.
	Gef. » 27.58,	» 7.01.



Durch längeres Kochen des Methyloxycumarazins mit Essigsäure-anhydrid wird es acetyliert. Man fällt den Ester mit Aether aus, da man mit Wasser nur harzige Schmieren erhält. Schneeweisses Pulver, löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Schmp. 263—264°.

Durch Alkali wird der Ester schon in der Kälte verseift. Zur Analyse wurde er aus Chloroform umkristallisiert und mit Äther ausgefällt.



Gef. » 64.52, » 5.45, » 6.50, 6.93.

**Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in eisessigsaurer Lösung.**

Gewicht des angewandten Eisessigs 18.2088 g. Erstarrungspunkt

im Mittel . . . . . 15.86°

Nach Auflösung von 0.2334 g Erstarrungspunkt der Lösung im Mittel 15.80°

Depression 0.26°

Molekulargewicht  $M_1$  193.

Nach weiterer Zugabe von 0.3407 g Substanz Erstarrungspunkt der Lösung im Mittel . . . . . 15.32°

Gesammtdepression 0.54°

Molekulargewicht  $M_1$  216.

Gefunden mittleres Molekulargewicht 204.5; berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  205.

**Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann in Chloroformlösung<sup>1)</sup>.**

Gewicht des angewandten Chloroforms 20.4738 g: Sdp. im Mittel . 61.400°

Nach Lösung von 0.4509 g Methylacetoxycumarazin Sdp. der Lösung

im Mittel . . . . . 61.570°

Siedepunktserhöhung 0.170°

Molekulargewicht  $M_1$  210.

Nach weiterer Zugabe von 1.0753 g Substanz Sdp. der Lösung im Mittel . . . . . 61.733°

Gesammtdepression 0.333°

Molekulargewicht  $M_1$  213.

Gefunden mittleres Molekulargewicht 211.5, berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  205.

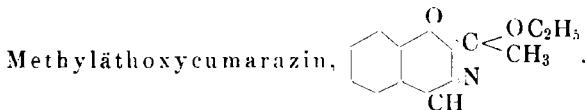


Mit geringer Abänderung in den Concentrationsverhältnissen — es kommt nur eine 1/4-prozentige Kalilauge zur Anwendung — lässt sich das Methyloxycumarazin durch Benzoylchlorid nach der Methode von Schotten und Baumann benzoylieren. Weisses amorphes Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Äther. Schmp. 191° unter Zersetzung. Alkali verseift den Ester in der Kälte nicht. Zur Analyse wurde er aus Chloroform und Alkohol umkry-

<sup>1)</sup> Da sich der Barometerstand an diesem Tage fast garnicht änderte, konnte von der äusserst geringen Schwankung desselben bei der Berechnung des Molekulargewichtes Abstand genommen werden.

stallisirt und mit Aether gut ausgewaschen, um das Benzoësäureanhydrid zu entfernen.

$C_{16}H_{13}O_3N$ . Ber. C 71.91, H 4.81, N 5.24.  
Gef. » 72.53, » 4.81, » 5.14.



Der Aether wurde durch Kochen der alkalisch-alkoholischen Lösung des Methyloxycumarazins mit Aethyljodid dargestellt, mit Wasser ausgefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung erhält man ein gelblich-weisses Product, das in Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich ist. Die Verbindung zersetzt sich bei  $235 - 240^\circ$ , ohne zu schmelzen. Zur Analyse wurde sie aus Chloroform umkristallisiert und über Paraffin im Vacuum getrocknet.

$C_{11}H_{13}O_2N$ . Ber. C 69.11, H 6.81, N 7.33.  
Gef. » 69.12, » 6.99, » 7.55.



wurde in analoger Weise wie der eben beschriebene Aether vermittelst Benzylchlorid dargestellt und weiter verarbeitet. Grünlich weisses Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei  $185^\circ$  tritt Zersetzung ohne vorheriges Schmelzen ein.

$C_{16}H_{15}O_2N$ . Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.  
Gef. » 75.98, » 6.01, » 5.57.

#### Nitromethyloxycumarazin, $C_9H_8O_2N(NO_2)$ .

5 g fein gepulvertes Methyloxycumarazin werden unter Kühlung in 20 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.45) im Verlauf von 5 Minuten eingetragen. Um eine vollständige Nitrierung zu erzielen, lässt man die salpetersaure Lösung noch 5 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Unter allen Umständen ist eine Erwärmung zu vermeiden, da sonst nur harzige Producte entstehen. Man giesst die Lösung in dünnem Strahl unter gutem Umrühren in 250 ccm Wasser. Die Nitroverbindung scheidet sich in schwach orangegefärbten, dicken Flocken aus, die möglichst schnell abfiltrirt und ausgewaschen werden. Das Nitromethylcumarazin ist ein schwach orangegelbes, amorphes Pulver, das sehr grosse Neigung zum Verharzen zeigt. Löslich in Alkohol und Eisessig, Alkali und Alkalicarbonaten. Bei  $75^\circ$  zersetzt sich die Substanz ohne zu schmelzen.

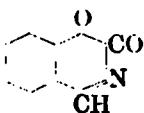
$C_9H_8O_4N_2$ . Ber. C 51.92, H 3.85, N 13.46.  
Gef. 51.78, » 3.85, » 13.66.

Trotz der Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel gelang es nicht, die Nitrogruppe zu reduciren, entweder verharzte die Substanz vollständig, oder sie wurde garnicht angegriffen.

Nitro-Methyl-Acetoxycumarazin,  $C_9H_7O_2N(COCH_3)(NO_2)$ . Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nitromethyloxycumarazin verläuft sehr heftig, sobald die Lösung bis zum Sieden erhitzt ist, sodass man unter Umständen die Reaction durch Kühlen abschwächen muss. Durch Wasser wird das Essigsäureanhydrid zersetzt; der Ester fällt als graugelbes Pulver aus. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Schmp. 131° unter Zersetzung.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$ . Ber. C 52.80, H 4.00, N 11.20.  
Gef. » 52.92, » 4.17, » 11.35.

Oxydation von Methyloxycumarazin. In saurer Lösung wird das Methyloxycumarazin sehr leicht oxydiert. Man erwärmt auf dem Wasserbade 50 ccm 15-procentiger Schwefelsäure, in der sich 5 g Methyloxycumarazin befinden. In kleinen Portionen giebt man dazu unter kräftigem Umschütteln eine Auflösung von 7.5 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser. Die Permanganatlösung wird fast augenblicklich entfärbt und unter starkem Aufschäumen entweicht Kohlendioxyd. Das Oxydationsprodukt wird abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisiert. Es ist wegen seiner Unlöslichkeit in Bicarbonatlösung als ein Lacton aufzufassen. Es kommt ihm die Formel



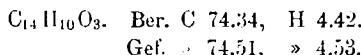
zu. Dieses Cumarazon ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wenig über 70° erhitzt, zersetzt es sich schon unter tiefer Bräunung, ohne zu schmelzen.

$C_8H_5O_3N$ . Ber. C 65.30, H 3.41, N 9.52.  
Gef. » 65.46, » 4.00, » 9.52.

*o*-Oxybenzylidencarbamidsaures Baryum,  $C_8H_5O_3NBa + 3aq.$  Durch Alkalien und alkalische Erden wird das Cumarazon sehr leicht aufgespalten. Man löst die äquivalenten Mengen Baryhydrat und Cumarazon, letzteres in kleinem Ueberschuss, in heißem Wasser auf, filtrirt die tiefbraune Lösung und füllt aus dem Filtrat das grauweisse Baryumsalz mit absolutem Alkohol aus. Das Salz krystallisiert mit 3 Molekülen Krystallwasser. Am Licht ist es sehr unbeständig.

$C_8H_5O_3NBa + 3aq.$  Ber. Ba 33.42,  $H_2O$  15.26.  
Gef. » 38.38, » 15.30.

Spaltung des Methyloxycumarazins. Die Festigkeit der C:N-Bindung macht es ziemlich schwer, das Condensationsproduct in seine Componenten zu spalten. 3 g Methyloxycumarazin werden mit 6 ccm Kalilauge (1:2) ungefähr 5 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Ammoniak. Die alkalische Lösung wird verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt ein rother stickstoffreier Körper aus, der abfiltrirt wird. Das Filtrat wird eingedampft und der feste Rückstand auf das Vorhandensein eines Acetates geprüft. Sowohl die Kakodylschmelze, wie das Erwärmen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure liessen durch ihren äusserst charakteristischen Geruch das Vorhandensein von Kaliumacetat erkennen. Das oben erwähnte Spaltungsproduct wurde aus Alkohol umkristallisiert und analysirt.



Der Analyse zu Folge, wie den Eigenschaften des Körpers nach, schien hier ein condensirter Salicylaldehyd vorzuliegen. Einen solchen hatten Schiff<sup>1)</sup> und Bourquin<sup>2)</sup> bereits aus Salicylaldehyd dargestellt. Zum Vergleich mit dem Spaltungsproduct wurde derselbe nach den Angaben von Bourquin dargestellt. Beide Körper erwiesen sich als identisch sowohl in ihrer Löslichkeit, ihrer Farbenreaction in Natronlauge, als durch das gelb gefärbte Acetyl derivat. Die Reaction beim Verseifen mit starkem Alkali ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



Verschmilzt man das Methyloxycumarazin mit der dreifachen Menge Kali und etwas Wasser in einem offenen Tiegel, so entwickelt sich lebhaft Ammoniak. Nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser und Ansäuern fällt ein krystallinischer Niederschlag aus. Es ist dies eine Säure, die, aus heissem Wasser umkristallisiert, sich durch ihren Schmelzpunkt (155°) und die charakteristische blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid als Salicylsäure erwies.

Eine quantitative Bestimmung des im Molekül enthaltenen Salicylsäurerestes ergab:

3.2550 g Methyloxycumarazin gaben 3.6324 g Salicylsäure statt 2.7498 g der Theorie nach.

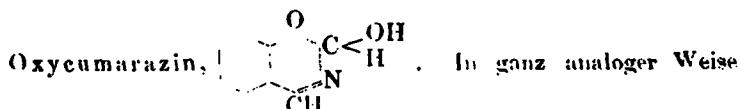
Condensationsversuch von Salicylaldehydäthyläther mit Acetamid. Die Condensation wurde unter denselben Bedingungen wie beim Salicylaldehyd vorgenommen. Selbst nach bedeutend

<sup>1)</sup> H. Schiff, Ann. d. Chem. **163**, 333.

<sup>2)</sup> Bourquin, diese Berichte **27**, 502.

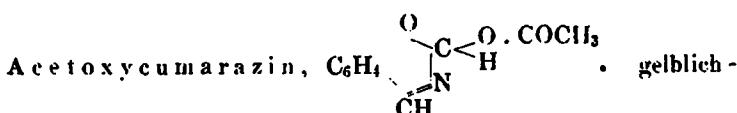
längerem Erhitzen des Aethers mit Natriumacetat und Acetamid konnten nur die unveränderten Ausgangsmaterialien wiedergewonnen werden.

### Condensation von Salicylaldehyd mit Formamid und Benzamid.



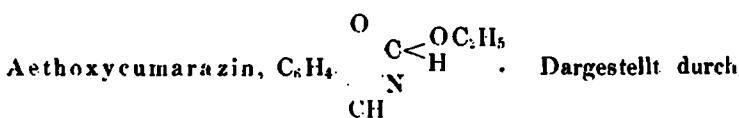
wie das Methyloxycumarazin aus Salicylaldehyd und Formamid dargestellt. Gelbes amorphes Pulver. In auffallendem Gegensatz zum Methyloxycumarazin löst sich dieses Condensationsproduct leicht in Alkohol und Eisessig<sup>1)</sup>. Löslich in Alkali, unlöslich in Alkalicarbonaten. Schmp. 98°.

$C_8H_7O_2N$ . Ber. C 64.44, H 4.70, N 9.39.  
Gef. » 61.52, » 5.01, » 9.24.



weisses, amorphes Pulver, löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Unlöslich in Alkali. Schmp. 203°.

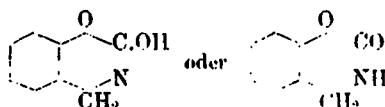
$C_{10}H_9O_3N$ . Ber. C 62.82, H 4.71, N 7.33.  
Gef. » 63.01, » 4.97, » 7.15.



Einwirkung von Aethyljodid und Alkali auf Oxyxumarazin. Gelbliches Pulver, löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Bei 210° zerstetzt es sich, ohue zu schmelzen.

$C_{10}H_{11}O_2N$ . Ber. C 67.80, H 6.21, N 7.91.  
Gef. » 67.89, » 6.35, » 8.02.

<sup>1)</sup> Es scheint nicht unmöglich, dass die Löslichkeit des Formamidproduktes durch eine etwas abweichende Form

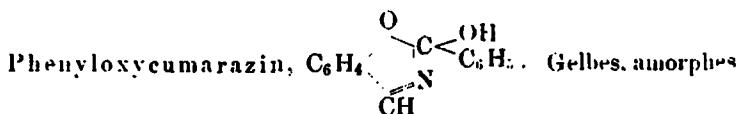


bedingt ist, indem dem einen Wasserstoffatom eine gewisse Labilität eigen ist

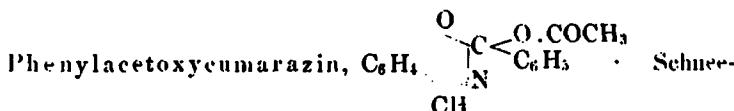
Die Oxydation des Oxycumarazins führt zu demselben Lacton, wie es bereits aus dem Methyloxycumarazin erhalten worden war.

$C_8H_5O_2N$ . Ber. C 65.30, H 3.40.  
Gef. » 65.36, » 3.55.

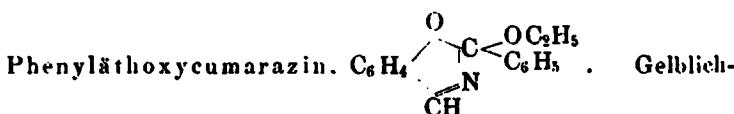
Die Condensation von Benzamid mit Salicylaldehyde, sowie die Darstellung der Derivate des neuen Condensationsproduktes wurden in ganz analoger Weise ausgeführt.



$C_{14}H_{11}O_2N$ . Ber. C 74.66, H 4.89, N 6.20.  
Gef. » 74.68, » 5.02, » 6.25.



$C_{16}H_{13}O_2N$ . Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.24.  
Gef. » 72.22, » 5.06, » 4.92.



$C_{16}H_{15}O_2N$ . Ber. C 75.90, H 5.93, N 5.53.  
Gef. » 76.01, » 4.21, » 5.70.

Beim Phenoxyoxycumarazin wurde die Verseifung mit starkem Alkali im Rohr noch einmal ausgeführt, weil hierbei das abgespaltene Acyl quantitativ bestimmt werden konnte. Ganz besonders günstig hierfür war, dass sich die Phenylverbindung leichter spalten lässt, als die entsprechende Methylverbindung. Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie bereits beim Methyloxycumarazin angegeben wurde. Nach dem Erhitzen wurde die alkalische Lösung verdünnt, angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Das Filtrat wurde darauf ausgeäthert und zu dieser ätherischen Lösung der eben erwähnte Niederschlag gegeben. Da nur die Benzoësäure in Lösung geht, kann man von den condensirten Salicylaldehyd ab-

filtriren. Der nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende Rückstand wurde zur Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen.

Auf diese Weise wurden aus 3.10 g Phenyloxycumarazin 1.43 g Benzoësäure erhalten, statt 1.60 g, welche theoretisch verlangt waren.

Organisch-chemisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 264. C. Beitler: Ueber das Chloroproteïnochrom.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Institutes für experimentelle Medicin in Petersburg.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

Unter diesem Namen werde ich in Folgendem einen rothen Farbstoff beschreiben, der durch Zusatz von Chlorwasser zu den Producten der pankreatischen Eiweissverdauung entsteht und schon von Gmelin beobachtet wurde. Gleich wie nach Chlor- so auch nach Brom-Zusatz zu der Verdauungsflüssigkeit entstehen im Wasser unlösliche, roth oder violet gefärbte Substitutionsproducte, die schon von verschiedenen Autoren, jedoch ohne sonderlichen Erfolg, untersucht wurden. Stadelmann<sup>1)</sup>), der namentlich das Bromproduct untersuchte, bezeichnet die bis jetzt nicht isolirte Muttersubstanz des Farbstoffes mit dem Namen Proteïnochromogen und das Bromproduct als Proteïnochrom.

Die Untersuchung dieser Substanzen wurde vor einigen Jahren von M. Nencki<sup>2)</sup> wieder aufgenommen, welcher zeigte, dass nach Bromzusatz zu der Verdauungsflüssigkeit zum mindesten zwei verschiedene Körper gebildet werden, von denen derjenige, der in geringerer Menge entsteht, sich durch einen hohen Bromgehalt (27 pCt.) und geringen Schwefelgehalt (0.5 pCt.) auszeichnet, während der andere braune Körper weniger Brom (20.5 pCt.), dagegen bedeutend mehr Schwefel (2.2 pCt.) enthält. Da die Isolirung des Proteïnochromogens, sowie die Reindarstellung der Bromsubstitutionsproducte nicht gelang, und mit Rücksicht darauf, dass das Proteïnochromogen allem Anscheine nach die Muttersubstanz der verschiedenen thierischen Pigmente ist, und es sehr wünschenswerth war, die Natur und Zusammensetzung dieser Substanz zu erforschen, so habe ich auf Vorschlag von Professor Nencki und mit dessen gütiger Unterstützung die Einwirkung von Chlor und Jod auf das Proteïnochro-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biologie 27, 491 (1890). <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 560 (1895).