

**Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 19. Mai 1899.**

Anwesend die Herren Vorstands-Mitglieder H. Landolt, E. Buchner, Th. Diehl, S. Gabriel, G. Kraemer, C. Liebermann, F. Tiemann, sowie in Vertretung des General-Secretärs Hr. R. Stelzner.

25. Der Vorstand beschliesst die Ueberreichung einer Adresse an die Royal Institution of Great Britain anlässlich ihrer Centenar-Feier und betraut mit der Ueberreichung derselben Hrn. Geheimrath Liebreich.

28. Der Vorstand cooptirt als einheimisches Ausschussmitglied für den Rest des Jahres 1899 an Stelle des verstorbenen Hrn. C. Scheibler Hrn. C. A. Martius.

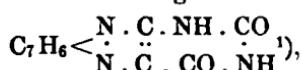
Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

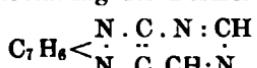
Mittheilungen.

249. O. Kühling: Ueber die Reduction des Tolualloxazins.
(Eingegangen am 30. Mai.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht unternommen, das von mir dargestellte Tolualloxazin,



in die sauerstofffreie Verbindung der Formel:



zu verwandeln. Das Ziel ist bisher nicht erreicht worden. Wenn ich die bisher gewonnenen Resultate schon jetzt publicire, so geschieht das, weil von mehreren anderen Seiten in ähnlicher Richtung gearbeitet wird und ich mir das Recht zur ungestörten weiteren Bearbeitung des Themas sichern möchte.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2365.

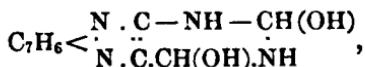
Die gebräuchlichen Reductionsmittel haben in diesem Fall meist versagt. Fassbare Resultate wurden bisher nur bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure erhalten, doch bleibt auch hierbei der Alloxankern unverändert. — Die Operation verlief in folgender Weise:

Wird feingepulvertes Tolualloxazin in die 10-fache Menge rauchender Jodwasserstoffsäure eingetragen, so färbt es sich sofort intensiv schwarz. Erhitzt man nun das Gemenge auf dem Wasserbade und setzt von Zeit zu Zeit einige Stückchen gelben Phosphors hinzu, so löst sich die Masse allmählich auf. Die erhaltene hellgelbe Lösung wurde in Wasser gegossen und schied nun nach kurzem Stehen schöne gelbe Nadeln ab. Diese stellen das jodwasserstoffsäure Salz einer nicht eben stark basischen Verbindung dar, das beim Waschen mit Wasser unter Abgabe von Jodwasserstoffsäure theilweise zersetzt wird. Es hinterbleibt ein weisses Pulver, welches auch beim Digeriren des Jodhydrats mit Natriumacetatlösung erhalten wird. Zur Reinigung wird das letztere in erwärmer concentrirter Salzsäure gelöst. Die intensiv gelbe Lösung scheidet nach einiger Zeit das Chlorhydrat der neuen Verbindung in gelben Nadeln ab. Letztere selbst wird aus der heissen, wässrigen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Ammoniak als röthliches, mikrokristallinisches Pulver erhalten. — Der neue Körper schmilzt oberhalb 300°; er ist in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton fast unlöslich. In starken Säuren löst er sich leicht, von organischen Säuren wird er nur in der Hitze theilweise gelöst. Neben den basischen besitzt die Verbindung deutlich saure Eigenschaften. Sie löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in (viel) Ammoniak. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Die alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Alkalilauge ein weisses, krystallinisches Salz ab. — Aus der ammoniakalischen Lösung fällt ammoniakalische Silberlösung ein gelbes, gelatinöses Silbersalz, das sich schon beim Abfiltriren schwärzt.

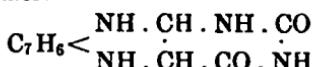
Gef. C 56.66, 57.26, H 4.88, 5.26, 5.14, N 24.31, 24.59.

Für ein Dihydroderivat der Formel $C_{11}H_{10}N_4O_2$ berechnet sich C 57.39, H 4.39, N 24.35, für ein Tetrahydrotolualloxazin C 56.89, H 5.17, N 24.14.

Mit Rücksicht auf die immerhin besser stimmenden Zahlen der zweiten Formel und das unten beschriebene Oxydationsproduct sehe ich die Verbindung für ein Tetrahydrotolualloxazin an. Das-selbe konnte entweder durch Reduction des Alloxan- oder des Azin-Kerns entstanden sein. Im ersten Falle würde es der Formel:



im letzteren der Formel:



entsprechen. In Anbetracht der stark sauren Eigenschaften der Verbindung halte ich dieselbe für ein tetrahydritisches Azin der zweiten Formel, deren unveränderter Alloxankern die Acidität des Körpers genügend erklärt. — Ein hydroxylirtes Product der ersten Formel erscheint mir ausgeschlossen, weil dasselbe analog den hydrirten Isochinolonen leicht die Elemente des Wassers abspalten und in die ursprünglich gesuchte sauerstofffreie Verbindung übergehen müsste, was aber selbst bei erhöhten Temperaturen niemals beobachtet wurde. Der ersten Formel widerspricht auch die Unbeständigkeit des Silbersalzes.

Das Chlorhydrat wurde analysirt. Es ergab einen Chlor gehalt von 13.01 pCt., während sich für die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ 13.22 pCt. berechnen.

Acetyl- und Benzoyl-Derivate habe ich bisher nicht erhalten können; salpetrige Säure und Salpetersäure oxydiren leicht zum Tolualloxazin.

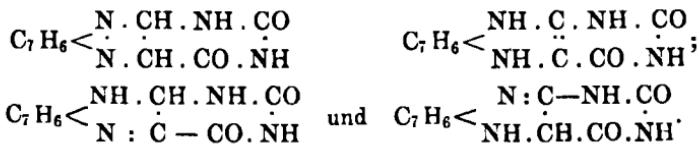
Dihydrotolualloxazin.

Versetzt man die wässrig-salzaure Lösung des Tetrahydrotolualloxazins mit Platinchlorid, so scheiden sich im Laufe von 12 Stdn. feine, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab. Die Gewinnung dieses Productes ist von vielen Zufälligkeiten abhängig und gelingt mit einiger Regelmässigkeit nur, wenn man mit geringen Mengen arbeitet. Die abgeschiedenen Nadeln sind meist mit einem körnigen Product verunreinigt, von dem sie mechanisch getrennt werden müssen. Die nadelförmige Verbindung löst sich in heissem Wasser und scheidet sich unter günstigen Verhältnissen in schönen gelben Nadeln wieder aus. Bei dieser Art der Reinigung tritt indessen sehr häufig Zersetzung ein, und ich habe deshalb den Körper zur Analyse nur durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen der concentrirten Lösung durch Essigsäure gereinigt. Ich erhielt so ein aus feinen Nadeln bestehendes, hellgelbes Pulver, welches etwas oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung ist in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich; von Aether, Aceton und Benzol wird sie nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung ist schwach gelb gefärbt und zeigt bläuliche Fluorescenz. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften; er löst sich auch in Mineralsäuren nicht auf; dagegen wird er von Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht gelöst. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen grünlichblaue Fluorescenz. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt durch ammoniakalische Silberlösung ein orangegelbes Silbersalz, das sich am Licht schwärzt.

$C_{11}H_{10}N_4O_2$. Ber. C 57.89, H 4.85, N 24.35.
Gef. » 58.21, 57.97, » 4.82, 4.42, 4.25, » 23.90.

Trotz der schlecht stimmenden Zahlen halte ich die schwer zu reiwigende Verbindung für Dihydrotolualloxazin und zwar aus folgenden Gründen: Der Körper entsteht, wie aus der Bildungsweise hervorgeht, durch Oxydation des Tetrahydrotolualloxazins und kann durch weitere Oxydation in Tolualloxazin verwandelt werden. Erhitzt man nämlich die wässrige Lösung mit Salpetersäure, so färbt sie sich unter Verschwinden der Fluorescenz gelb und scheidet nach kurzer Zeit ein sehr schwer lösliches, gelbes Product ab, das mit Tolualloxazin identifizirt wurde. — Dafür, dass ein Dibydroproduct vorliegt, spricht ferner die wiederholt erwähnte Fluorescenz der Lösungen, welche den Körper in Analogie mit den ähnlich zusammengesetzten Dihydrochinonalinen bringt, die nach den Untersuchungen von O. Fischer¹⁾ und Anderen sämmtlich Fluorescenz zeigen, während die normalen und tetrhydrirten Chinoxaline ganz wie hier das Tolualloxazin und sein Tetrahydroproduct nicht fluoresciren.

Für die Constitution der Dihydroverbindung kommen folgende Formeln in Betracht:



Die erste Formel bietet keine Erklärung für die Fluorescenz, die bei den bisher in der Azinreihe beobachteten Fällen stets an die Existenz eines hydrirten Stickstoffatoms geknüpft ist; die zweite Formel erscheint mir ausgeschlossen, weil sie noch beide Imidgruppen der Tetrahydroverbindung enthält und in Folge dessen keine Erklärung für das Verschwinden der basischen Eigenschaften liefert.

Demnach blieb für das Dihydrotolualloxazin eine der beiden letzten Formeln, für die noch geltend gemacht werden kann, dass Fluorescenz in der Chinoxalin- und Azin-Reihe vorzugsweise bei solchen Verbindungen beobachtet worden ist, deren Azinkern unsymmetrische Constitution zeigt. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln ist zur Zeit nicht zu treffen.

Anorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 24, 719.