

kommen und in Folge dessen die Isolirung der Producte noch schwieriger war als im vorhergehenden Fall, so können die Versuche nicht als abgeschlossen betrachtet werden.

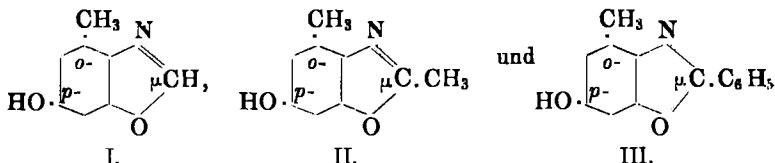
Man wird überhaupt aus der vorhergehenden Schilderung die Ueberzeugung gewinnen, dass namentlich die quantitative Verfolgung der Hydrolyse von Polypeptiden durch Pankreasenzym äusserst mühsam ist. Wir schreiben das zum grossen Theil der mangelhaften Qualität des Enzyms zu. Bei seiner Gewinnung aus der Pankreasdrüse können Zersetzungspoducte der Proteinstoffe in Lösung, die dem gefällten Enzym beigemengt bleiben. Sie bestehen aus peptonartigen Producten und erschweren sehr die Isolirung der durch den enzymatischen Process gebildeten Aminosäuren. Will man auf diesem Gebiete eine grössere Reihe von Untersuchungen machen, so ist ein wirksameres Enzym nothwendig. Wir beabsichtigen deshalb, in Zukunft das frische Secret der Pankreasdrüse, wie es durch Anlage einer Pankreasfistel bei Hunden gewonnen werden kann, zu benutzen, denn wir müssen auf diese Versuche grossen Werth legen, weil die Wirkung der pankreatischen Enzyme vor der Hand das beste Mittel zu sein scheint, um aus der grossen Zahl der künstlichen Polypeptide die biologisch werthvollen Combinationen auszuwählen.

471. Ferd. Henrich und Gustav Opfermann:
Beiträge zur Kenntniß des Zusammenhangs zwischen
Fluorescenz und chemischer Constitution bei Derivaten des
Benzoxazols.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns gezeigt¹⁾, dass das salzaure Amidoorcin durch Orthocondensation mit Säurechloriden und Säureanhydriden in Derivate des *o*-Toluoxazols übergeht. Von den so dargestellten Oxytoluoxazolen:

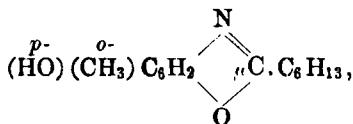


¹⁾ F. Henrich, »Ueber Derivate des Amidoorcins«, Wiener Monatshefte 19, 483 [1898].

zeigte III in alkalischer, alkoholischer und concentrirt-schwefelsaurer Lösung eine bläuliche Fluorescenz, die bei I und II in den gleichen Lösungen ausblieb. Analoges ergab sich in der Benzoxazolreihe. Auch hier fluorescierte die Verbindung, welche in μ -Stellung durch Phenyl substituirt war, nicht aber die, welche Methyl in gleicher Stellung trug.

Diese Beobachtungen standen in bestem Einklang mit den Gesetzmässigkeiten über Fluorescenz und chemische Constitution, welche Richard Meyer¹⁾ im Jahre vorher an der Hand eines umfangreichen Materials abgeleitet hatte. Der Fluorophor war in obigem Falle der fünfgliedrige Oxazolring. Dieser ist auf der einen Seite stets durch den dichteren Atomcomplex :C₆H₅: substituiert. Das genügt indessen noch nicht, um Fluorescenz hervorzurufen. Diese tritt erst auf, wenn sich der Oxazolring zwischen zwei dichter gelagerten Gruppen befindet.

Um nun zu prüfen, ob die Fluorescenz wirklich nur durch die dichtere Lagerung und nicht etwa durch die Zahl der Kohlenstoffatome bedingt ist, wurde das μ -Hexyl-*p*-oxy-toluoxazol:



dargestellt. Indem wir salzaures Amidoorcin mit dem Chlorid der Oenanthsäure der Orthocondensation unterwarfen und das primäre Product verseiften, erhielten wir das gesuchte μ -Hexyl-*p*-oxy-toluoxazol. Es krystallisiert aus Gasolin in gelblich-weissen Nadelchen vom Schmp. 99°.

0.1028 g Sbst.: 0.2706 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 738 mm).

C₁₄H₁₉O₂N. Ber. C 72.10, H 8.15, N 6.01.
Gef. » 71.79, » 8.55, » 6.16.

Die Lösungen dieses Körpers in Alkali, Alkohol, concentrirter Schwefelsäure oder irgend einem Lösungsmittel zeigten keine Fluorescenz und damit ist von neuem die Wichtigkeit dichterer Gruppierung für das Auftreten von Fluorescenz beim *p*-Oxy-toluoxazol dargethan.

Mit Rücksicht auf die Arbeiten von Hewitt²⁾ und Richard Meyer³⁾ prüften wir dann weiter, welchen Einfluss das labile Wasser-

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 24, 508 [1897].

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 34, 1.

³⁾ Diese Berichte 36, 2967 [1903].

stoffatom der Hydroxylgruppe besitzt, indem wir es durch $\text{CO.C}_6\text{H}_5$ und durch CH_3 ersetzen.

Das Benzoylderivat ist bereits früher beschrieben¹⁾. Der Methyläther wurde in üblicher Weise dargestellt, indem wir Jodmethyl und Natriumalkoholat auf das μ -Phenyl-*p*-oxy-toluoxazol einwirken liessen. Der Methyläther krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 98° und ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

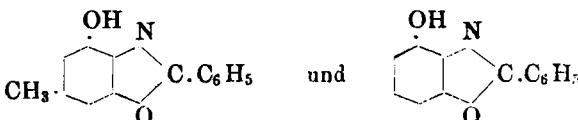
0.1183 g Sbst.: 0.3262 g CO_2 , 0.0598 g H_2O . — 0.1615 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 739 mm). — 0.2061 g Sbst.: 0.153 g AgNO_3 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 75.3, H 5.40, N 5.90, OCH_3 13.0.

Gef. » 75.2, » 5.66, » 6.07, • 13.5.

Sowohl dieser Methyläther als auch der Benzoylester wurden öfters umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt mehrere Male hintereinander constant war. Die Lösungen in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure fluoresciren dann nur noch schwach, aber es gelang bisher nicht, die Fluorescenz durch Umkrystallisiren der Substanz zum Verschwinden zu bringen.

Schon Richard Meyer hat verschiedentlich darauf hingewiesen, dass auch die Stellung der Substituenten im Molekül für das Auftreten von Fluorescenz von wesentlichem Einfluss ist. Um in der Toluoxazolreihe Anhaltspunkte für diese Frage zu gewinnen, stellten wir die Verbindungen:



dar und fanden, dass sie in keinem Lösungsmittel fluoresciren.

Zur Herstellung des μ -Phenyl-*o*-oxytoluoxazols wurde das mit Wasserdämpfen flüchtige Mononitroorcin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{OH})(\text{NO}_2)$, der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen. Das dadurch entstehende salzaure Amidoorcin wurde mit Benzoylchlorid in der üblichen Weise der Orthocondensation unterworfen und das entstehende Product verseift. Das so gewonnene μ -Phenyl-*o*-oxytoluoxazol zeigte nach öfterem Umkrystallisiren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 124—126°.

0.1411 g Sbst.: 0.3846 g CO_2 , 0.0564 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 74.67, H 4.89.

Gef. » 74.84, » 4.48.

Zur Herstellung des entsprechenden *o*-Oxy-oxazols der Resorcinreihe gingen wir vom flüchtigen Mononitroresorcin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OH})(\text{NO}_2)$, aus. Dies wurde reducirt, das Reduktionsproduct in bekannter Weise mit Benzoylchlorid

¹⁾ Diese Berichte 30, 1104 [1897].

der Orthocondensation unterworfen und dann verseift. So erhielten wir das *p*-Phenyl-*o*-oxybenzoxazol, das aus Benzol in Wärzchen vom Schmp. 138–139° krystallisierte.

0.1953 g Sbst.: 0.529 g CO₂, 0.082 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 6.4 ccm N (22°, 740 mm).

C₁₃H₉O₄N. Ber. C 73.93, H 4.30, N 6.63.

Gef. » 73.87, » 4.71, » 6.88.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

472. P. Jannasch und W. Gottschalk: Ueber quantitative Fällungen und Trennungen mit Ozon.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Trotz des Vorhandenseins zahlreicher qualitativer Reactionen mit Ozon liegen doch noch keinerlei exact durchgeführte und ausgedehnte Versuchsreihen vor, den activen Sauerstoff auch für quantitative Fällungen bzw. Trennungen zu verwerthen. Da die von uns in dieser Richtung unternommenen Versuche sogleich zu positiven Resultaten führten, machen wir schon jetzt in einer vorläufigen kurzen Mittheilung hierauf aufmerksam, um eine geraume Zeit lang über den zunächst rein wissenschaftlich wichtigen Gegenstand ungestört arbeiten zu dürfen. Zur Begründung des soeben Ausgesprochenen möge die folgende quantitative Manganbestimmung im Ammonium-Mangan-Sulfat dienen, welche von uns durch Einleiten von ozonisirtem Sauerstoff in die mit Essigäure angesäuerte Lösung des Doppelsalzes ausgeführt wurde:

0.3470 g Mn(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O: 0.0669 g Mn₃O₄ = 19.28 pCt., während der Theorie 0.0677 g Mn₃O₄ = 19.50 pCt. entsprechen.

Das auf ein kleines Volumen eingedampfte Filtrat von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxydhydrat lieferte weder mit Soda- oder Ammoniumsulfid-Lösung, noch beim Erwärmen mit Bleisperoxyd und Salpetersäure irgend welche Manganreaction. Desgleichen versagte das quantitative Hauptausfällungsmittel Wasserstoffsperoxyd-Ammoniak, welches die kleinsten Mengen von Mangan genau zu bestimmen gestattet.

Alles Weitere behalten wir uns vor.

Heidelberg. Universitätslaboratorium, August 1904.