

b) als phosphorige Säure:  $1.167 \text{ g HgCl} = 0.224 \text{ g phosphorige Säure} = 0.084 \text{ g P} = 0.266 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ ;

c) als Gesammt-Phosphorsäure:  $2.216 \text{ g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 1.957 \text{ g H}_3\text{PO}_4 = 0.619 \text{ g P}$ .

Die Differenz c — b entspricht der präformirten Phosphorsäure:  $1.957 - 0.244 = 1.733 \text{ g Phosphorsäure}$ .

Wiedergefundener Phosphor:

a) im Phosphorwasserstoff . . . . .	0.0078 g	1.1 pCt.
b) in der phosphorigen Säure . . . . .	0.084 »	10.5 »
c) in der präformirten Phosphorsäure (Differenz c — b)	0.535 »	76.4 »
	Summe	88.0 pCt.
Asche und Verlust . . . . .	0.0732 »	12.0 »
	0.7 g	100.0 pCt.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Charlottenburg.

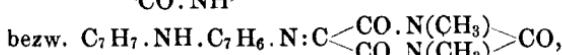
194. O. Kühling und O. Kaselitz: Ueber Condensationsproducte N-substituirter *o*-Diamine mit Alloxan und dessen Derivaten.

(Eingegangen am 24. März 1906.)

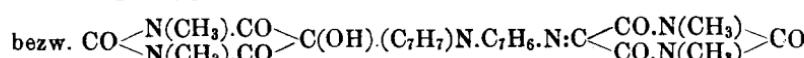
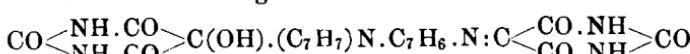
Der Eine von uns hat vor längerer Zeit<sup>1)</sup> *o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-NH<sub>2</sub>

Amin,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ , mit Alloxan und Dimethylalloxan condensirt.

Die Reactionsproducte bildeten sich aus je einer Molekel der Componenten, wenn die Letzteren ohne Zusätze in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirkten; dagegen vereinigten sich zwei Molekeln der Ureide mit einer Molekel der Base, wenn in alkoholisch-salzsaurer Lösung gekocht wurde. Den aus gleichen Molekeln entstandenen Verbindungen wurden die Formeln:

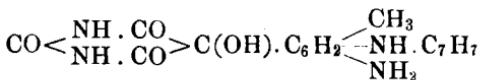


den aus salzsaurer Lösung erhaltenen die Formeln:



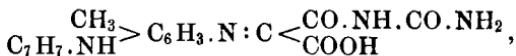
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 540 [1893].

beigelegt. Diese Formeln sind lediglich durch analytisches Material gestützt, nicht aber durch Darstellung und Untersuchung von Umsetzungsproducten bestätigt worden. Es schien deshalb nicht überflüssig, diese Lücke auszufüllen, um so mehr als Alloxan mit einfachen aromatischen Aminen Condensationsproducte ganz anderer Art bildet. Wie Pellizzari<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, vereinigen sich Aloxan und Anilin zu der Verbindung  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , deren Constitution durch Uebersführung in *p*-Aminophenyltartronsäure mittels heißer Kalilauge und *p*-Aminobenzaldehyd durch heiße concentrirte Schwefelsäure einwandfrei erwiesen wurde. Analoge Producte liefern eine ganze Reihe von Homologen und Substitutionsproducten des Anilins, entsprechende Hydroxylderivate viele ein- und mehr-werthige, einfache und substituirte Phenole<sup>2)</sup>. — Die Möglichkeit, dass auch *o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-Amin als durch den Tolidinrest substituirtes Anilin in gleicher Weise reagirt hatte, lag immerhin vor; in diesem Fall musste beispielsweise das aus gleichen Molekülen Base und Alloxan gebildete Product nicht der oben angegebenen, sondern der Formel:



entsprechen und beim Abbau je nach den Bedingungen Derivate der Phenyltartronsäure bzw. des Benzaldehyds liefern Verbindungen, welche nicht entstehen könnten, wenn die Condensationsproducte den ursprünglich angenommenen Formeln entsprachen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Verhalten des Alloxanyl-*o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-Amins bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien und gegen concentrirte Schwefelsäure studirt und dabei festgestellt, dass die Verbindung gegen concentrirte Schwefelsäure wie überhaupt gegen starke Mineralsäuren sehr beständig ist, von Alkalien dagegen leicht verändert wird. Die Untersuchung der durch Alkalien erhaltenen Spaltungsproducte hat keinen Zweifel darüber gelassen, dass die Condensation zwischen Aloxan und *o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-Amin tatsächlich in dem ursprünglich angenommen Sinne verläuft, die entstehende Verbindung also als Analogon des Benzylidenanilins aufzufassen ist. Es geht das daraus hervor, dass das bei sehr gelinder Einwirkung des Alkalis zunächst entstehende Derivat der Aloxansäure,



<sup>1)</sup> Gazz. chim. 17, 412; vergl. C. F. Böhringer & Söhne, D. R.-P. 112174; 110375.

<sup>2)</sup> C. F. Böhringer & Söhne, D. R.-P. 113722; 114904; 115817.

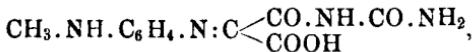
beim weiteren Behandeln mit Alkalien unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak in  $\alpha$ -p-Tolyl  $\beta$ -keto- $\alpha$ ,  $\beta$ -dihydro- $m$  methylchinoxalincarbonsäure,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{COOH})\text{CO}$ , übergeht.

Nachdem dies festgestellt war, wurde weiterhin das Verhalten des Phenyl- $\alpha$ -phenylen-diamins, (1)  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.C}_6\text{H}_5$ (2),  $\alpha$ -Amino-di- $p$ -tolylamins, (1)  $\text{CH}_3>\text{C}_6\text{H}_3(4)\text{NH}(1)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(4)$ , und Methyl- $\alpha$ -phenylen-diamins, (1)  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.CH}_3$ (2), gegen Alloxan und dessen Methylderivate und das Verhalten der Condensationsprodukte gegen Alkalien untersucht.

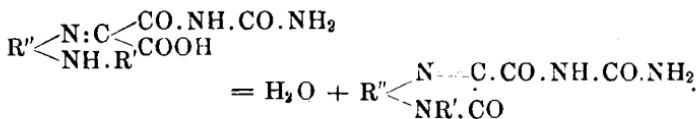
Die Arbeiten haben im Einzelnen Folgendes ergeben: Mischt man kalte, absolut-alkoholische Lösungen von 1 Mol.-Gew. Alloxan und 1 Mol.-Gew. der erwähnten Basen und überlässt die Mischungen bei niederer Temperatur sich selbst, so scheiden sich allmählich Condensationsprodukte der allgemeinen Formel  $\text{R}'\text{N}:\text{C}(\text{CO.NH.CO.NH})\text{CO.R}'$  in gelben Krystallen ab, denen stets wechselnde Mengen blauer Farbstoffe beige-mengt sind. Zur Abscheidung der Letzteren löst man in heissem Eisessig und versetzt die Lösung vorsichtig mit heissem Wasser. Beim Abkühlen krystallisiren die gesuchten Verbindungen meist direct rein heraus, die Farbstoffe bleiben in der Mutterlauge. Die Producte bilden sämmtlich kurze, beiderseits abgestumpfte Nadelchen, welche in heissem Eisessig leicht, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 224° und 252°. Die Verbindungen verhalten sich wie schwache Basen, da sie von concentrirten Mineralsäuren gelöst, beim Verdünnen der Lösung aber unverändert abgeschieden werden. Auch in der Hitze sind sie gegen starke Säuren sehr beständig; längeres Kochen mit 25-procentiger Salzsäure lässt sie ganz unverändert. Hierin unterscheiden sie sich von den analog zusammengesetzten einfacheren Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:CH.C}_6\text{H}_5$ , welche bekanntlich durch Säuren leicht gespalten werden<sup>1)</sup>. Die Condensationsprodukte lösen sich auch in Alkalien; doch scheint diese Eigenschaft nicht auf primärem, saurem Charakter zu beruhen, da die Lösung stets von einer Aufspaltung des Alloxanringes begleitet ist. Die Spaltungsprodukte sind als Derivate der Alloxansäure zu betrachten und entsprechen der allgemeinen Formel (1)  $\text{R}'\text{NH.R''(2).N:CO.NH.CO.NH}_2$ . Sie besitzen eine wesentlich hellere Farbe als die ursprünglichen Condensationsprodukte und sind in

<sup>1)</sup> Es soll untersucht werden, ob die Beständigkeit gegen Säuren eine allgemeine Eigenschaft derartiger Verbindungen mit einer negativen Componente ist.

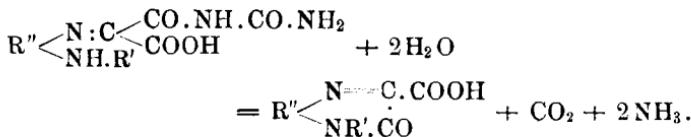
allen Lösungsmitteln sehr viel leichter löslich als diese. Sie sind sehr unbeständig; schon beim Trocknen im Exsiccator spalten sie unter innerer Ringbildung Wasser ab; die Wasserabspaltung entspricht nach langerem Erhitzen auf 110° der für 1 Mol. berechneten Menge. Die dem Methyl-*o*-phenylen diamin entsprechende Säure,



wird hierbei quantitativ in das primäre Condensationsproduct zurückverwandelt. Es geht das daraus hervor, dass die sehr wenig gefärbte Verbindung beim Erhitzen die kräftig gelbe Farbe des Alloxanyl-methyl-*o*-phenylen diamins annimmt und den Schmelzpunkt des Letzteren zeigt. Die Derivate der drei anderen Basen regeneriren dagegen die den primären Condensationsproducten eigenthümliche Gelbfärbung nicht vollkommen und zeigen keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Es tritt vielmehr in der Nähe des Schmelzpunktes der weiterhin erwähnten Ketochinoxalincarbonsäuren ein theilweises Schmelzen ein, die Masse erstarret aber dann wieder, um einige Grad unter dem Schmelzpunkt der entsprechenden Alloxanlderivate durchzuschmelzen. Dies Verhalten lässt den Schluss zu, dass bei den aromatisch substituirten Alloxansäuren die Wasserabspaltung nur zum Theil zu den Alloxanlderivaten zurückführt, während ein anderer Theil der Verbindungen hierbei in ein Chinoxalinderivat übergeht, etwa im Sinne der Gleichung:



Anhaltendes Kochen der Sodalösungen der Alloxanylverbindungen bis zur Beendigung der Ammoniakentwickelung führt allgemein zu Carbonsäuren substituirter Ketodihydrochinoxaline:



Diese Säuren bilden hellgelbe Krystalle. Sie besitzen neben ausgeprägt sauren Eigenschaften auch basische; als Säuren geben sie gut charakterisierte Metallsalze, von denen die Zink- und Baryum-Salze in Wasser ziemlich leicht löslich und gut charakterisiert, die Silber-, Blei- und Quecksilber-Salze unlöslich und amorph sind. Basische Eigenschaften beweisen die Verbindungen durch ihre Löslichkeit in concentrirten Mineralsäuren. Erhitzen mit Aetzalkalien oder starken Säuren verändert sie nicht.

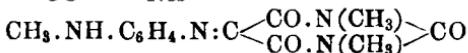
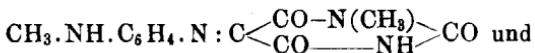
Erhitzt man diese Ketodihydrochinoxalincarbonsäuren über ihren Schmelzpunkt, so spalten sie Kohlendioxyd ab und gehen in Ketodihydrochinoxaline der allgemeinen Formel  $R''\begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \text{NR'.CO}$  über, hellgelbe

Krystalle, welche unzersetzt sublimiren und dabei rein weiss werden. Sie besitzen keine sauren Eigenschaften, lösen sich dagegen in concentrirten Mineralsäuren. Die intensiv gefärbten Lösungen in concentrirter Schwefelsäure zeigen bei den meisten dieser Verbindungen einen Farbenumschlag, was auf die Existenz zweier Salzreihen hindeutet.

Bemerkenswerth ist, dass beim kurzen Kochen der ätzalkalischen Lösungen des Alloxanyl-Phenyl-*o*-phenylendiamins, -*o*-Amino-di-*p*-tolylamins und -*o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-Amins glatte Abspaltung der basischen Componente eintritt, dass dagegen Alloxanyl-methyl-*o*-phenylendiamin dieser Spaltung nur in geringem Maasse unterliegt.

*o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-Amin bildet, wie oben erwähnt, auch mit Dimethylalloxan ein aus gleichen Molekülen zusammengesetztes Condensationsproduct; wird in alkoholisch-salzsaurer Lösung gearbeitet, so entstehen Producte aus 1 Mol. Base und 2 Mol. der Ureide. Verbindungen der letzteren Art haben wir aus den neu zur Untersuchung herangezogenen Basen nicht erhalten können; bei den betreffenden Versuchen wurden, wenn die Umsetzungen überhaupt zur Weiterverarbeitung ausreichende Mengen lieferten, Producte erhalten, deren Zusammensetzung keiner der in Betracht kommenden Formeln entsprach. Bei Abwesenheit von Salzsäure tritt Methyl-*o*-phenylendiamin mit Methyl- und Dimethyl-Alloxan in Reaction, Phenyl-*o*-phenylendiamin und *o*-Amino-di-*p*-tolylamin bilden mit beiden methylirten Alloxanen keine Condensationsproducte, *o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-Amin, welches sich mit Dimethylalloxan vereinigt hatte, war mit Monomethylalloxan nicht zur Reaction zu bringen. Aber auch aus Methyl-*o*-phenylendiamin und den methylirten Alloxanen entstanden nicht die dem Alloxanyl-*o*-Amino-*m*-tolyl-*p*-Tolyl-Amin entsprechenden Producte, vielmehr mit beiden dieselbe Verbindung, das Methylamid der *N*-Methyl-ketodihydrochinoxalin-carbonsäure,  $C_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}$ , dessen Entstehung ent-

weder durch die Annahme zu erklären ist, dass die ursprünglich erwarteten Producte



schon im Moment des Entstehens unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak bezw. Methylamin unter gleichzeitiger Chinoxalinbil-

dung gespalten werden, oder dadurch, dass die methylirten Alloxane unter der Einwirkung des Diamins sofort Spaltung in Kohlendioxyd, Ammoniak bezw. Methylamin und das Monomethylamid der Mesoxalsäure erleiden, und Letzteres sich mit der Base condensirt.

Experimenter Theil<sup>1)</sup>.

Nach Versuchen von O. Kaselitz.

Alloxanyl-phenyl-o-phenyldiamin,  
(1)  $C_6H_5.NH.C_6H_4(2).N:C<CO.NH>CO$ .

Molekulare Mengen von Phenyl-o-phenyldiamin und Alloxan werden in absolut-alkoholischer Lösung vereinigt. Die Mischung scheidet grüngelbe Krystalle ab, welche beim Umkrystallisiren aus Eisessig rein gelb werden. Kurze Nadelchen, Schmp. 232°. Leicht löslich in heissem Eisessig, mässig in heissem Aceton, Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Benzol und kaltem Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin. Concentrirt Schwefelsäure löst mit kirschrother, Salz- und Salpeter-Säure mit rothgelber Farbe.

0.2270 g Sbst.: 0.5181 g CO<sub>2</sub>, 0.0839 g H<sub>2</sub>O. — 0.121 g Sbst.: 18.6 ccm N (22°, 767 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.34, H 3.90, N 18.18.  
Gef. » 62.24, » 4.11, » 17.96.

Phenylamino-phenylimino-alloxansäure,  
(1)  $C_6H_5.NH.C_6H_4(2).N:C<CO.NH.CO.NH>COOH$ .

Alloxanyl-phenyl-o-phenyldiamin wird mit stark verdünnter Natronlauge bis zur Lösung geschüttelt und die Lösung in der Kälte angesäuert. Das Product wird in Aceton gelöst und Ligroin zugesetzt. Vierseitige Blättchen, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform, Aether und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Schmilzt theilweise bei 170°, erstarrt beim weiteren Erhitzen und schmilzt bei 228° vollständig. Das exsiccatorgetrockne Product stellt, wie die folgenden Analysen zeigen, ein Gemisch der oben formulirten Säure mit einem Anhydrid dar (s. vorher).

0.2106 g Sbst.: 0.4645 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.90, H 4.30.  
C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. » » 62.34, » 3.90.  
Gef. » 60.15, » 4.30.

Danach besteht das analysirte Gemisch aus 64 pCt. der substituirten Alloxansäure und 36 pCt. Anhydrid.

<sup>1)</sup> Ausführlicheres s. in der Dissertation von O. Kaselitz, Berlin 1906.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -keto- $\alpha, \beta$ -dihydrochinoxalin- $\gamma$ -carbonsäure,  
 $\text{N}=\text{C}(\text{COOH})$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.CO}$

Alloxanyl-phenyl-*o*-phenylen-diamin wird mit überschüssiger Soda-lösung bis zur Beendigung der Ammoniakentwickelung gekocht. Die von geringen Mengen Phenyl-*o*-phenylen-diamin abfiltrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure gelbe Flocken ab, welche aus verdünntem Alkohol in unregelmässigen, bei 177° schmelzenden Blättchen erhalten werden. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und heissem Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin. Concentrirtre Schwefelsäure löst mit rothgelber, Salz- und Salpeter-Säure mit gelber Farbe.

0.3187 g Sbst.: 0.7776 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O. — 0.2074 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 743 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.53.

Gef. » 66.55, » 3.91, » 10.42.

**Baryumsalz.** Die Säure wird in siedendem Wasser suspendirt und gepulvertes Baryumcarbonat zugegeben. Gelbliche Nadeln.

0.1819 g Sbst.: 0.0246 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.1573 g Sbst.: 0.0545 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ba + 3H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 13.86. Gef. H<sub>2</sub>O 13.52.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ba. Ber. Ba 20.65. Gef. Ba 20.39.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -keto- $\alpha$ - $\beta$ -dihydrochinoxalin,  
 $\text{N}=\text{CH}$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{.CO}$

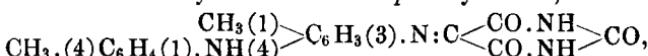
Man erhitzt die vorstehend beschriebene Säure so lange einige Grad über ihren Schmelzpunkt, bis die Kohlendioxyd-Entwickelung beendet ist, und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle um. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 167°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol und Aether, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin. Concentrirtre Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch roth in gelb übergeht; Salz- und Salpeter-Säure lösen mit gelbrother Farbe.

0.2132 g Sbst.: 0.5903 g CO<sub>2</sub>, 0.0919 g H<sub>2</sub>O. — 0.1582 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 75.67, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 75.54, » 4.79, » 12.92.

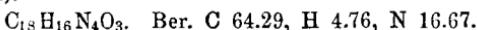
Alloxanyl-*o*-Amino-di-*p*-tolylamin,



scheidet sich aus der absolut-alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Alloxan und *o*-Amino-di-*p*-tolylamin freiwillig aus. Kurze, gelbe, beiderseits abgestumpfte Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 244°. Leicht

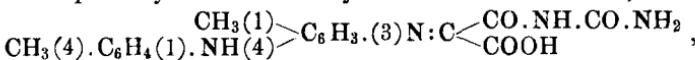
löslich in heissem Eisessig, schwerer in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroin. Concentrirt Schwefelsäure löst mit kirschrother, Salz- und Salpeter-Säure mit rothgelber Farbe. Beim Versuch, aus der concentrirt salzsäuren Lösung durch Platinchlorwasserstoffsäure ein Doppel-salz darzustellen, trat Dissociation ein unter Abscheidung der freien Base.

0.2304 g Sbst.: 0.5422 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O. — 0.1306 g Sbst.: 18.3 ccm N (20°, 763 mm).



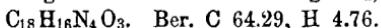
Gef. » 64.18, » 5.11, » 16.39.

*p*-Tolylamino-*m*-tolylimino-alloxansäure,



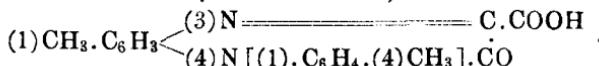
entsteht aus der vorstehend beschriebenen Verbindung beim anhaltenden Schütteln mit kalter verdünnter Natronlauge; es tritt klare Lösung, zugleich aber Dunkelfärbung ein; die Flüssigkeit wird deshalb noch einige Zeit mit Thierkohle bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die nun hellgelbe Lösung scheidet beim Ansäuern gelbe Flocken ab, welche durch Lösen in Benzol und fractionirtes Fällen mit Ligroin gereinigt werden. Die Verbindung schmilzt bei 190° theilweise, erstarrt dann wieder und schmilzt von neuem bei 240°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln ausser Ligroin. Die Analyse der im Essiccatore getrockneten Substanz<sup>1)</sup> liefert Zahlen, welche beweisen, dass schon unter diesen Verhältnissen mehr als die Hälfte des aufgenommenen Wassers abgespalten wird; der Rest entweicht bei anhaltendem Erhitzen auf 110°. Der dann verbleibende Rückstand giebt auf anhydrisire Substanz stimmende Zahlen.

0.1979 g bei 110° getrocknete Sbst.: 0.4643 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O.



Gef. » 63.99, » 4.76.

*α*-*p*-Tolyl-*β*-keto-*α*,*β*-dihydro-*p*-methyl-chinoxalin-*γ*-carbonsäure,



Entsteht aus der entsprechenden Alloxanylverbindung durch Kochen mit Sodalösung. Die schliesslich mit Thierkohle gekochte Lösung scheidet beim Ansäuern hellgelbe Flocken ab, welche aus verdünntem Alkohol unter erneuter Anwendung von Thierkohle umkristallisiert werden. Sechsseitige Blättchen, Schmp. 194°. Aus Benzol-Ligroin

<sup>1)</sup> s. die Dissertation von O. Kaselitz.

werden Nadeln erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, etwas schwerer in Benzol; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin. Concentrirté Schwefelsäure löst mit rothgelber, Salz- und Salpeter-Säure mit gelber Farbe.

0.2291 g Sbst.: 0.5803 g CO<sub>2</sub>, 0.0997 g H<sub>2</sub>O. — 0.155 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 747 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.38, H 4.76, N 9.52.

Gef. » 69.08, » 4.87, » 9.41.

Die Lösung der Säure in der berechneten Menge titrirter Natronlauge giebt mit Silber-, Quecksilber- und Blei-Salzen gelbe, amorphe Fällungen. Das Baryumsalz, aus der Säure und Baryumcarbonat erhalten, bildet hellgelbe, in heissem Wasser lösliche Nadeln.

0.2376 g Sbst.: 0.0429 g H<sub>2</sub>O. — 0.1947 g Sbst.: 0.062 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ba + 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 18.28. Gef. H<sub>2</sub>O 18.06.

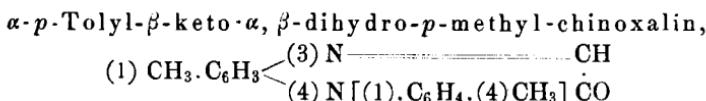
C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ba. Ber. Ba 19.06. Gef. Ba 18.74.

Zinksalz: Beim Behandeln einer Suspension der Säure in siegendem Wasser mit Zinkcarbonat. Lange, gelbe, in heissem Wasser lösliche Nadeln.

0.1684 g Sbst.: 0.0147 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.1537 g Sbst.: 0.0192 g ZnO.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>zn + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 9.18. Gef. H<sub>2</sub>O 8.73.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>zn. Ber. Zn 10.03. Gef. Zn 9.97.

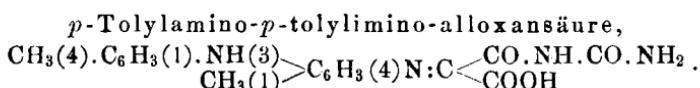


Aus der vorstehenden Säure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bildet, aus verdünntem Alkohol mit Thierkohle krystallisiert, schwach gelb gefärbte Nadeln. Sublimirt in weissen Nadeln. Schmp. 170—171°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aether, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen durch roth in gelb übergeht.

0.2203 g Sbst.: 0.6211 g CO<sub>2</sub>, 0.1143 g H<sub>2</sub>O. — 0.1545 g Sbst.: 14.9 ccm N (22°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 76.68, » 5.76, » 11.07.

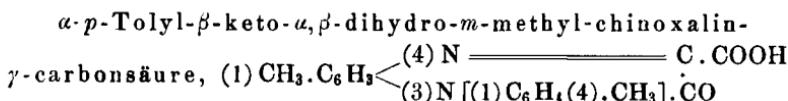
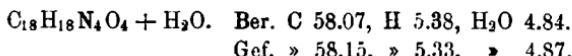


Aus Alloxanyl o-Amino-m-tolyl-p-Tolyl-amin<sup>1)</sup> beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge. Das beim Ansäuern abgeschiedene hellgelbe Pulver wird aus Acetonlösung durch Ligroin abgeschieden. Kleine,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 542 [1893].

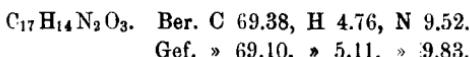
unregelmässige Blätter. Schmilzt bei 180° theilweise, erstarrt dann wieder und schmilzt bei 248° von neuem. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Ligroin und kaltem Wasser. Die Verbindung wurde lufttrocken analysirt. Die erhaltenen Zahlen deuten auf die Anwesenheit einer Molekel Krystallwasser, welches im Exsiccator entweicht.

0.1847 g Sbst.: 0.3873 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O. — 0.2136 g Sbst.: 0.0104 g H<sub>2</sub>O.

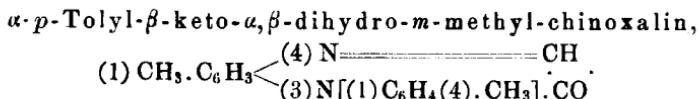
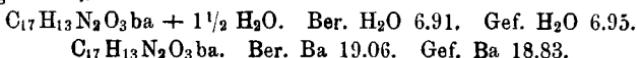


Aus der entsprechenden Alloxanylverbindung<sup>1)</sup> durch Kochen mit Sodalösung, Entfärben der Lösung mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäure. Vierseitige Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 193°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroin. Löslich in concentrirten Mineralsäuren.

0.2092 g Sbst.: 0.53 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1544 g Sbst.: 12.9 ccm N (21°, 770 mm).

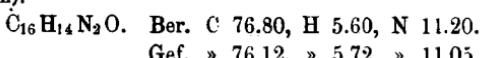


**Baryumsalz:** Kurze, gelbliche, zu Warzen vereinigte Nadelchen. 0.1869 g Sbst.: 0.013 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.1739 g Sbst. (entwässert): 0.0557 g BaSO<sub>4</sub>.



Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 173°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Aether und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen durch roth in gelb übergeht; Salz- und Salpeter-Säure lösen mit gelber Farbe.

0.1932 g Sbst.: 0.5392 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O. — 0.1406 g Sbst.: 13.3 ccm N (22°, 776 mm).

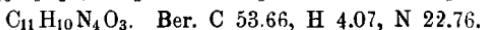


<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 542 [1893].

Alloxanyl-methyl-*o*-phenylenediamin,  
 $\text{CH}_3.\text{NH}(1).\text{C}_6\text{H}_4(2).\text{N}:\text{C} \begin{array}{c} \text{CO}.\text{NH} \\ \swarrow \\ \text{CO}.\text{NH} \end{array} \text{CO}.$

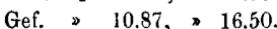
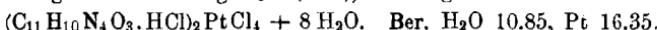
Aus Alloxan und *N*-Methyl-*o*-phenylenediamin (*o*-Aminomethyl-anilin). Kurze, gelbe, abgestumpfte Nadelchen (aus Eisessig). Schmp. 224°. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, leicht in heissem Eisessig. Schwefelsäure löst mit kirschrother, Salz- und Salpeter-Säure mit gelbrother Farbe. Die Verbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser.

1.0592 g Sbst.: 0.1338 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.3126 g getrocknete Sbst.: 0.6137 g CO<sub>2</sub>, 0.1194 g H<sub>2</sub>O. — 0.1493 g getrocknete Sbst.: 29.0 ccm N (20°, 766 mm).

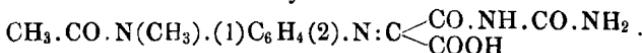


**Platindoppelsalz:** Beim Versetzen der Lösung in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorwasserstoffsäure. Lange, gelbe Nadeln.

0.1237 g Sbst.: 0.0134 g H<sub>2</sub>O (110°), 0.0182 g Pt.



Acetyl derivat:

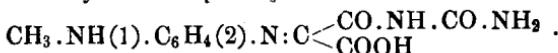


Durch Kochen der Alloxanylverbindung mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Weisse Nadeln (aus Aceton-Ligroin); zersetzt sich zwischen 265° und 270°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. Da die Verbindung in kohlen-saurem Natrium glatt löslich ist, so ist jedenfalls eine Aufspaltung des Alloxanrings eingetreten; dafür spricht auch die folgende Analyse:

0.1026 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 759 mm).



Methylamino-phenylimino-alloxansäure,



1 g fein gepulvertes Alloxanyl-methyl-*o*-phenylenediamin wird mit 70 ccm 3-procentiger Sodalösung bis zur Lösung geschüttelt. Beim Ansäuern fällt ein weisser Niederschlag aus, der durch Lösen in Aceton und Zusatz von Ligroin in weissen Nadeln erhalten wird. Die Verbindung färbt sich bei 110° gelb und schmilzt bei 224°. Sie löst sich in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Essigsäure, Ligroin nimmt sie nicht auf; concentrirte Mineralsäuren lösen mit

rother Farbe. Zur Analyse wurde im Exsiccator bis zur Gewichts-constanz getrocknete Substanz verwendet.

0.1524 g Sbst.: 0.2887 g CO<sub>2</sub>, 0.6027 g H<sub>2</sub>O. — 0.2439 g Sbst.: 0.4606 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O. — 0.1583 g Sbst.: 28.2 ccm N (19°, 772 mm).



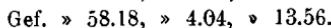
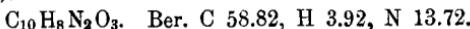
Das Alloxansäurederivat hat nach diesen Zahlen beim Trocknen im Exsiccator 0.43 Mol. Wasser verloren.

*α*-Methyl-*β*-keto-*α*,*β*-dihydro-chinoxalin-*γ*-carbonsäure,



Beim Kochen von Alloxanyl-methyl-*o*-phenylen-diamin mit Sodalösung bis zur Beendigung der Ammoniakentwickelung. Die durch Salzsäure gefällte Verbindung wird in Aceton gelöst und die Lösung mit Ligroin versetzt. Lange, gelbe Nadeln. Schmp. 174°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwerer in Wasser, unlöslich in Ligroin. Schwefelsäure löst mit rothgelber, Salz- und Salpeter-Säure mit gelber Farbe.

0.2387 g Sbst.: 0.5093 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1596 g Sbst.: 18.3 ccm N (15°, 758 mm).



Das Baryumsalz bildet kurze, warzenförmig angeordnete Nadelchen.

0.1699 g Sbst.: 0.0158 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.1541 g getr. Sbst.: 0.0657 g BaSO<sub>4</sub>.

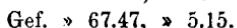


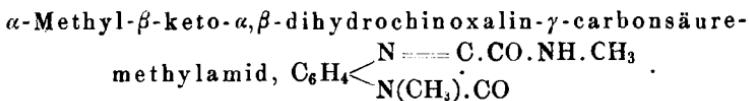
*α*-Methyl-*β*-keto-*α*,*β*-dihydrochinoxalin,



Gelblichweisse Nadeln (aus verdünntem Aceton, mit Thierkohle). Schmp. 122°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in heissem Wasser, unlöslich in Ligroin. Concentrirt Schwefelsäure löst mit gelbgrüner, Salz- und Salpeter-Säure mit gelber Farbe.

0.2634 g Sbst.: 0.6516 g CO<sub>2</sub>, 0.1221 g H<sub>2</sub>O.





1.2 g Methyl-*o*-phenylen diamin und 1.7 g Methyl-alloxan werden in absolut-alkoholischer Lösung vereinigt. Die Lösung bleibt auch bei längerem Stehen klar; sie wird deshalb am Kühler gekocht, bis die zunächst aufgetretene rothe Färbung in gelb umgeschlagen ist. Hierauf wird im Vacuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig Aceton angerieben. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf Thon abgesaugt und aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umgelöst. Lange, gelbe Nadeln, Schmp. 166°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin, Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe.

0.2175 g Sbst.: 0.4834 g CO<sub>2</sub>, 0.1024 g H<sub>2</sub>O. — 0.1074 g Sbst.: 18.2 ccm N (26°, 758 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 60.83, H 5.07, N 19.36.  
 Gef. » 60.61, » 5.27, » 19.32.

Beim Kochen der Verbindung mit Alkalilauge entsteht  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -keto- $\alpha, \beta$ -dihydrochinoxalin- $\gamma$ -carbonsäure (Schmp. 174°).

Dasselbe Methylamid entsteht, wenn die absolut-alkoholische Lösung von 3 g Methyl-*o*-phenylen diamin und 5.0 g Dimethyl-alloxan gekocht wird. Die Isolirung geschieht in der oben beschriebenen Weise. Das Product zeigt den Schmp. 166°, eine Mischprobe mit dem aus Monomethylalloxan erhaltenen Product schmilzt bei derselben Temperatur.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

---

**195. Oskar Blank und Hermann Finkenbeiner:  
 Methylalkohol-Bestimmung in Formaldehyd-Lösungen mittels  
 Chromsäure.**

(Eingegangen am 22. März 1906.)

Die im Handel vorkommenden Formaldehyd-Lösungen von etwa 40 pCt. enthalten meist 12—18 pCt. Methylalkohol, welcher aus der Fabrication stammt und den Zweck hat, die Lösungen namentlich in Winterkälte klar zu erhalten und Ausscheidung zu verhüten. Allerdings werden Formaldehyd-Lösungen von etwa 40 pCt. selbst mit einem Gehalt von etwa 18 pCt. Methylalkohol bei andauernder, strenger