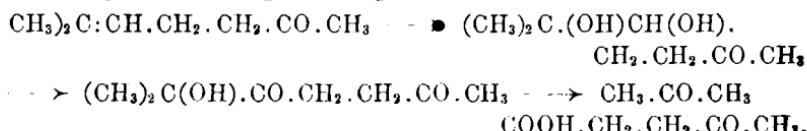


die darin enthalten war, völlig zu entfernen. Der Rückstand wurde in der Kälte mit Wasser aufgenommen, wobei eine braune harzartige Masse als unlöslich zurückblieb.

Die erhaltene Lösung mußte die Lävulinsäure enthalten: mit Phenylhydrazin erhielten wir indessen eine ölige Fällung, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Die wäßrige Lösung wurde daher auf dem Wasserbad eingedampft und der schließlich zurückgebliebene Sirup zweimal hintereinander im *vacuo* destilliert. So bekamen wir ein Öl, das bei 13 mm zwischen 144—146° überging. Mit Phenylhydrazin gab es nun sofort eine krystallinische Fällung, die, nach dem Auswaschen aus Wasser umkrystallisiert, licht gelb gefärbte, bei 108° schmelzende Blätter lieferte. Nach E. Fischer¹⁾ ist dies der Schmelzpunkt des Lävulinsäure-phenylhydrazons:



Die Autoxydation des Methyl-heptenons im Licht verläuft also der Hauptsache nach gemäß folgendem Schema:



Die Essig- und Ameisensäure, vielleicht auch die Kohlensäure, stammen wahrscheinlich her von einer teilweisen weiteren Oxydation des Acetons.

Bei diesen Untersuchungen, die verschiedene Male unterbrochen wurden, sind wir nach einander von den DDr. Hugo v. Pestalozza, Fedro Pirani und G. B. Bernardis unterstützt worden.

Bologna, 27. Juni 1913.

404. K. A. Böttcher: Übergang von der Chinoxalin-
zur Pyrazin-Reihe.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

Im Anschluß an die unter gleichem Titel erschienene Arbeit von S. Gabriel und A. Sonn²⁾ habe ich einige Versuche mit dem bisher noch unbekannten 2-Methyl-chinoxalin angestellt, die ich im Folgenden kurz beschreibe.

¹⁾ A. 236, 146.

²⁾ B. 40, 4850 [1907].



Die genannte Base dürfte sich voraussichtlich aus *o*-Phenyldiamin und Methylglyoxal gemäß dem Schema $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + \text{CH}_3\text{COCHO} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$ bilden. Ich habe für den gleichen Zweck statt des Methylglyoxals sein bequemer zugängliches Monoxim, d. i. Iso-nitroso-aceton $\text{CH}_3\text{COCH:N.OH}$, angewandt, und zwar verfuhr ich folgendermaßen:

5 g *o*-Phenyldiamin wurden mit 5.6 g Eisessig, 100 ccm Wasser und 4 g Isonitroso-aceton auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erwärmt. Aus dem alsdann stark alkalisch gemachten Gemisch ging bei der Wasserdampfdestillation das Methyl-chinoxalin vollständig über, wurde daraus mit Alkali in gelben Öltröpfchen abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdampfen und Trocknen mit Kali destilliert es bei 245—247°. Die beste Ausbeute betrug 42% der Theorie.

0.1998 g Sbst.: 0.5458 g CO_2 , 0.1060 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$. Ber. C 75.0, H 5.6.

Gef. » 74.5, » 5.9.

Die Base ist mit Wasser mischbar und erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch. Ihre wässrige Lösung reagiert neutral. Beim Eindampfen ihrer salzauren Lösung trat unter gleichzeitiger Dunkelfärbung Zersetzung ein. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, aus dem Wasserdampf-Destillat durch Eindampfen mit Salzsäure die Base als Chlorhydrat zu gewinnen. Durch Sonnenlicht geht die gelbe Farbe der Base selbst im zugeschmolzenen Glasrohr nach einigen Tagen in ein fast undurchsichtiges Braunschwarz über; im Dunkeln erfolgt die Verfärbung viel langsamer.

Das Platinsalz $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ fällt als gelbe Nadelbüschel aus der schwach salzauren Lösung der Base; da es sehr unbeständig ist, muß es nach dem Absaugen sofort auf Ton gebracht und dann bei 100° getrocknet werden. Es färbt sich dunkel bei 130° und schmilzt bei 250° noch nicht.

0.3062 g Sbst : 0.0856 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 28.0. Gef. Pt 28.0.

Das Goldsalz scheidet sich als hellgelbe, blättrige, sehr veränderliche Krystalle aus. Es sintert bei 122°, schwärzt sich dabei und schmilzt bei 135° unter geringem Schäumen.

Das Pikrat $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ wird in schwefelgelben, rhombischen Krystallen mittels alkoholischer Prikritsäurelösung erhalten. Beim Erhitzen verfärbt es sich, bei 200° ist es vollständig schwarz und schmilzt bei 215°.

0.1944 g Sbst. 32.6 ccm N (20°, 760 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. N 18.8. Gef. N 19.1.

Oxydation des 2-Methyl-chinoxalins.

5 g Methylchinoxalin wurden in 500 ccm Wasser gelöst, mit 35 ccm n-Kali und einer Lösung von 32.5 g Kaliumpermanganat in 1.5 l Wasser versetzt und auf dem Wasserbad ca. 1 Stunde, d. h. bis zum Verschwinden der Färbung erwärmt. Nun wurde vom Manganschlamm abfiltriert und das Filtrat auf etwa 250 ccm eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure gab man zur siedenden Flüssigkeit einen Überschuß von Bariumchlorid. Das dabei ausfallende, flockige Bariumsalz wurde ausgewaschen, dann in Wasser aufgeschlämmt und durch die eben nötige Menge Schwefelsäure die Säure in Freiheit gesetzt. Da sie sich aber als nicht einheitlich erwies, wurde die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung mit Ammoniak neutralisiert und mit Calciumchlorid-Lösung versetzt. Das Calciumsalz der Säure blieb in Lösung, während die Verunreinigungen, zum größten Teil wahrscheinlich Oxalsäure, ausgefällt wurden. Das Filtrat vom Calcium-Niederschlag lieferte mit Bariumchlorid-Lösung eine weiße Fällung. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde sie durch Schwefelsäure vom Barium befreit und im Vakuum eingedampft. Aus dem mit wenig Wasser aufgenommenen Rückstand krystallisierte die



in schönen, farblosen Rhomboedern.

0.1507 g Sbst.: 0.2532 g CO₂, 0.0529 g H₂O.

C₇H₆N₂O₄. Ber. C 46.25, H 3.3.

Gef. » 45.8, » 3.9.

Sie schmilzt bei 196° und ist leicht in Wasser löslich.

Das Kupfersalz, C₅H₄N₂(CO₂)₂Cu + H₂O, scheidet sich aus, wenn das Ammoniumsalz mit Kupfernitratlösung auf dem Wasserbad erwärmt wird, in büschelartig angeordneten, hellblauen Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

0.3073 g Sbst.: 0.0950 g CuO. — 0.2578 g Sbst.: 0.0672 g CuO.

C₇H₄N₂O₄Cu + H₂O. Ber. Cu 24.3. Gef. Cu 24.7, 24.7.

Das Silbersalz, C₅H₄N₂(CO₂)₂Ag₂, fällt als flockiger, weißer Niederschlag, der sich in der Hitze als schweres, hellbraunes, krystallinisches Pulver absetzt.

0.3491 g Sbst.: 0.1910 g Ag.

C₇H₄N₂O₄Ag₂. Ber. Ag 54.5. Gef. Ag 54.7.

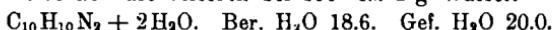
Die Ausbeuten bei der Oxydation des Methylchinoxalins waren so gering, daß eine beabsichtigte Weiterverarbeitung der Säure unterblieb.

Zur Ergänzung der eingangs zitierten Arbeit möchte ich noch Folgendes bemerken:

Bei der Darstellung des 2,3-Dimethyl-chinoxalins erzielte ich eine Ausbeute von 70 % der Theorie.

Der Krystallwassergehalt dieser Base beträgt 2 Mol. Wasser.

10 g lufttrockne Base verloren bei 100° ca. 2 g Wasser.



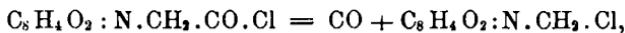
Die durch Oxydation dieser Base erhältliche 2.3-Dimethyl-pyrazin-5.6-dicarbonsäure kann über das Bariumsalz isoliert werden und schmilzt bei 190° (nicht 200°). Der aus ihr mittels Methylalkohol und Salzsäuregas, sowie über das Silbersalz mit Jodmethyl erhältliche Methylester bildete ein Öl und gab, mit methylalkoholischem Ammoniak einige Stunden stehen gelassen, eine geringe, sandige Fällung; das Filtrat davon lieferte, im Vakuum eingedampft, das 2.3-Dimethyl-pyrazin-5.6-dicarbonsäureamid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{N}_2(\text{CO.NH}_2)_2$, in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 227°.

405. Marcel Bachstez: Notiz über Vinyl-phthalimid.

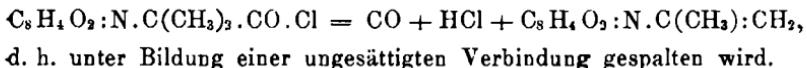
[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

Wie S. Gabriel¹⁾ gezeigt hat, zerfällt Phthalyl-glycylchlorid beim Erhitzen gemäß der Gleichung:



während α -Phthalimido-isobutyrylchlorid²⁾ bei der Vakuumdestillation gemäß dem Schema:



Es war hiernach zu erwarten, daß man, ausgehend vom Phthalyl- α -alanylchlorid³⁾ $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N.CH(CH}_3).\text{COCl}$, in analoger Weise zum Vinyl-phthalimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N.CH:CH}_2$ gelangen würde.

Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt: allerdings sind die Ausbeuten trotz mannigfaltiger Abänderungen nur sehr unbefriedigend geblieben.

Ich verfuhr schließlich wie folgt: 4 g Phthalyl- α -alanylchlorid werden in einem mit Ansatz versehenen Kolben $\frac{3}{4}$ Stdn. im Ölbad auf 190—200° unter 200 mm Druck erhitzt. Hierauf wird die dunkle

¹⁾ B. 41, 242 [1908].

²⁾ B. 44, 3085 [1911]. Auch die Chloride der Phthalimido-diäthyl- resp. -methyl-äthyl-essigsäure verhalten sich ebenso; vergl. P. Freytag, Inaug.-Diss. Berlin 1912.

³⁾ S. Gabriel, B. 41, 248 [1908].