Die wässerige bromwasserstoffsaure Lösung, von der vorstehend beschriebenes, bromhaltiges Oel getrennt worden war, lässt auf Zusatz von Natronlauge Bromoform fallen, welches durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron von kleinen Mengen bromhaltigen Ketons getrennt werden muss.

Handelt es sich um die Gewinnung des Bromoforms und des bromhaltigen Ketons aus der Uvinsäure, so muss man diese in Wasser suspendiren, zuerst Brom und hernach Natronlauge eintragen.

Wirft man einen Blick auf die Formel der Pyrotritarsäure, welche oben erwähnt wurde, so ergeben sich die beschriebenen Resultate von selbst: Die Pyrotritarsäure muss Kohlensäure und entweder zwei Moleküle¹) CH₃---CO--CH₂Br oder statt letzterer ein Molekül CH₃---CO---CH₂---CH₂Br, und ein Molekül Bromal, resp. Bromoform und Kohlensäure liefern.

Was die Bildung der Uvinsäure (Pyrotritarsäure) aus Brenztraubensäure anlangt, so ist diese verständlich, wenn man den bekannten Erlenmeyer'schen Satz umdreht, d. h. annimmt, dass ein Keton wie die Brenztraubensäure reagiren könne im Sinne folgender Formel:



Worms a./Rh., 12. Februar 1884.

86. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium Erlangen.] (Eingegangen am 13. Februar.)

Chinolinähnliche Basen, welche statt des Pyridinringes einen aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Ring enthalten, sind bisher nur aus Zimmtsäurederivaten dargestellt worden.

Es gehört dahin zunächst das Aethylchinazol von E. Fischer und Kuzel²), welches folgenden Stickstoffkohlenstoffring enthält:

$$C$$
 N
 N
 C_2H_5

¹⁾ Ich sehe hier von bromreicheren Verbindungen ab.

²⁾ Diese Berichte XVI, 653.

In naher Beziehung zu dieser Base steht das von v. Richter aus Diazopropiolsäure dargestellte Oxycinnolin¹), dessen Reduktion zu einer sauerstofffreien Base indessen bis jetzt nicht verwirklicht ist.

Wesentlich verschieden von diesen zwei Verbindungen, aber doch zum Chinolin in ähnlicher Beziehung stehend, ist das Condensationsprodukt, welches ich vor Kurzem aus Oxalsäure und m-p-Toluylendiamin erhielt²), und welchem nach seinem Verhalten wahrscheinlich die Constitution

$$C_7 H_6 \left\{ \begin{array}{c} N = C - O H \\ \vdots \\ N = C - O H \end{array} \right.$$

zukommt. Durch Reduktion dieses Körpers oder des daraus entstehenden Chlorids hoffte ich die sauerstofffreie Base zu gewinnen; die Versuche sind jedoch resultatlos geblieben. Inzwischen ist es mir gelungen, eine andere synthetische Methode aufzufinden, welche direkt jene Base und ihre Homologen in glatter Weise liefert. Diese Körper entstehen nämlich überraschend leicht aus den aromatischen Diaminen und dem Glyoxal. Als Beispiel wähle ich die Wechselwirkung zwischen Phenylendiamin und Glyoxal:

$$C_6H_4\langle \begin{matrix} NH_2 & COH \\ + \end{matrix} \begin{matrix} + COH \\ OH \end{matrix} = C_6H_4\langle \begin{matrix} N = -CH \\ + 2H_2O. \end{matrix}$$

Ebenso wie das Glyoxal wirken seine Abkönmlinge, z. B. das Benzil, das Phenanthrenchinon und. wie es scheint, alle Diketone, welche die Gruppen --- CO--- CO--- enthalten. Ich schlage für diese Basen den Namen Chinoxaline vor, welcher an ihre Aehnlichkeit mit dem Chinolin und an ihre Entstehung aus dem Glyoxal erinnern soll. Die einfachste dieser Verbindungen, welche aus Phenylendiamin und Glyoxal entsteht, nenne ich demgemäss Chinoxalin, das entsprechende Derivat des Benzils Diphenylchinoxalin und die aus m-p-Toluylendiamin entstehende Base nach dem Vorgange von Skraup Toluchinoxalin. Als Derivat der letzteren Verbindung ist das oben erwähnte, von mir früher als Anhydroamidooxalyltoluidsäure beschriebene Condensationsprodukt von Oxalsäure und Toluylendiamin zu betrachten; ich bezeichne dieselbe jetzt als Dioxytoluchinoxalin. Aehnlich dem Glyoxal resp. der Oxalsäure vereinigen sich auch Ketonsäuren, welche Carboxyl und Carbonyl benachbart enthalten, mit den Orthodiaminen; dabei entstehen Monooxyderivate der Chinoxaline; so erhielt ich z. B. aus Toluylendiamin und Brenztraubensäure schon beim Erwärmen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 677.

²⁾ Diese Berichte XV, 2690.

in wässeriger Lösung die Verbindung C_7H_6 . N_2 . $C_2(CH_3)$. (OH), welche ich als Methyloxytoluchinoxalin betrachte:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ C_7H_6 \stackrel{?}{\swarrow} H_2 \stackrel{?}{\downarrow} \\ + CO = C_7H_6 \stackrel{?}{\swarrow} H_2 \stackrel{?}{\downarrow} \\ NH_2 \stackrel{?}{\downarrow} \\ COOH \end{array} + 2H_2O.$$

Chinoxalin,
$$C_6H_4 < \begin{array}{c} N = CH \\ \downarrow \\ N = CH \end{array}$$

Die Base entsteht aus o-Phenylendiamin und Glyoxal in wässeriger Lösung; statt des letzteren kann man auch seine Mononatriumsulfitverbindung anwenden. Trägt man die Sulfitverbindung in die auf 50-60° erwärmte Lösung des Diamins ein, so löst sie sich bald auf und bildet gleichzeitig Chinoxalin. Dieses ist in Wasser leicht löslich, kann aber daraus durch starke Kalilauge abgeschieden werden. Zur vollständigen Reinigung wurde die in etwas Aether gelöste Base über festem Aetzkali getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Sie wurde so als ein hellgelbes, bei 220-223° (uncorrigirt) siedendes Oel erhalten, welches beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 27°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für C ₆ H ₄ . N ₂ C ₂ H ₂		Gefunden
\mathbf{C}	73.84	73.53 pCt.
H	4.62	5.07 »
N	21.54	21.59 »

Der Geruch erinnert mehr an die Piperidinabkömmlinge wie an das Chinolin. Die Base ist in Aether, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse löslich, ebenso in kaltem Wasser. Aus den concentrirten, wässerigen Lösungen wird sie beim Erwärmen in Oeltröpfchen abgeschieden; dasselbe bewirkt concentrirte Alkalilauge in der verdünnten, wässerigen Lösung.

Die Lösung der freien Base giebt mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge; aus der salzsauren Lösung fällt Ferrocyankalium rothbraune, Platinchlorid gelbe Nädelchen.

Die Salze mit Mineralsäuren sind alle in Wasser leicht löslich; das Oxalat ist dagegen in Wasser schwer löslich und krystallisirt in weissen, verfilzten Nadeln.

Salpetrige Säure ist ohne Wirkung auf die Base, woraus man wohl den Schluss ziehen darf, dass beide Stickstoffatome tertiär gebunden sind.

Gegen Oxydationsmittel ist die Base sehr beständig. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht eine aus Kalilauge in gelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, welche ähnlich wie die Base riecht und wahrscheinlich ein einfaches Nitroderivat ist. Verdünnte Schwefelsäure und Kaliumbichromat wirken auch beim längeren Kochen kaum auf sie ein. Durch Zinn oder Zink wird die Base in saurer Lösung leicht reducirt. Beim Kochen mit Zinnehlorür und Salzsäure entsteht zunächst ein unbeständiger, in Eisessig mit blauer Farbe löslicher Farbstoff.

Toluchinoxalin,
$$C_6H_3$$
 (I) $N = CHm$
 $N = CHp$

Die Base entsteht aus m-p-Toluylendiamin und Glyoxal unter den gleichen Bedingungen wie das Chinoxalin. In reinem Zustande bildet sie eine schwach gelbe Flüssigkeit, welche bei 243-244° (uncorrigirt) siedet und bei -- 10° noch nicht erstarrt. Sie färbt sich an der Luft allmählich dunkler; ihr Geruch ist dem des Chinoxalins ähnlich, jedoch leicht davon zu unterscheiden. Die Analyse ergab:

Ber.	für $C_7H_6N_2C_2H_2$	Gefunden
\mathbf{C}	75.00	74.87 pCt.
H	5.55	5.58 →
N	19.45	$19.74 \rightarrow$

Die Base löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und kaltem Wasser in jedem Verhältniss. Auch aus verdünnten, kalten, wässerigen Lösungen wird sie beim Erwärmen, sowie beim Zusatz von Alkali zum grössten Theile als schweres, in Wasser untersinkendes Oel abgeschieden. Gegen Reagentien verhält sie sich ganz wie die nicht methylirte Base.

Die Salze mit den Mineralsäuren sind sehr leicht löslich in Wasser. Das Oxalat, welches beim Zusatz von überschüssiger Oxalsäure zu einer wässerigen Lösung der Base entsteht, ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser sehr hübsch in weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 135—136°. Beim längeren Erhitzen auf diese Temperatur tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung dissociirt das Salz, dabei scheidet sich die Base in Oeltröpfchen ab, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit in die Krystalle des Oxalats verwandeln. Im Exsiccator getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung:

	=:= C H	
2 C ₇ H ₆ \ N	;	$C_2 O_4 H_2$.
N.	=:= CH	
Berechnet		Gefun

	Berechnet	Gefunden
\mathbf{C}	63.49	63.53 pCt.
П	4.76	4.78 »
\mathbf{N}	14.81	14.58 ×

Durch salpetrige Säure wird das Toluchinoxalin nicht verändert. Oxydationsmitteln gegenüber ist die Base nicht so beständig wie das Chinoxalin, wahrscheinlich wegen des Vorhandenseins der Methylgruppe. Zinn oder Zink und Salzsäure reduziren sie rasch; es tritt dabei aber leicht die Bildung theerartiger Produkte ein.

$$\begin{array}{c} N := C -- CH_3 \\ \text{Methyloxytoluchinoxalin, } C_7H_6 (\begin{array}{c} \vdots \\ N := C -- OH \end{array} \end{array}$$

Dieses Produkt entsteht ebenso leicht wie die vorigen beim Zusammenbringen von m-p-Toluylendiamin mit Brenztraubensäure in erwärmter, wässeriger Lösung. Es scheidet sich dabei als gelber Niederschlag ab, welcher aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nädelchen krystallisirt. Die gelbe Farbe ist der Verbindung nicht eigenthümlich; durch vorsichtige Sublimation erhält man sie in absolut farblosen Nädelchen, welche ungefähr bei 220° unter Braunfärbung schmelzen. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Der Körper ist in Wasser schwer, in Aether, Benzol und Chloroform etwas leichter löslich; in Alkohol löst er sich sehr leicht. Er
hat die Eigenschaften einer schwachen Base und einer schwachen
Säure. In Alkalien löst er sich leicht mit weisser Farbe, ebenso in
Mineralsäuren mit gelber Farbe; in Ammoniak und verdünnter Essigsäure ist er dagegen schwer löslich. Mit Chlorbaryum und Ammoniak,
sowie mit Silbernitrat und Ammoniak erhält man weisse Niederschläge.

Diphenyltoluchinoxalin,
$$C_7H_6$$
 $N == C -- C_6H_5$ $N == C -- C_6H_5$

Erwärmt man gleiche Moleküle Benzol und m-p-Toluylendiamin in concentrirter, alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich das Condensationsprodukt beim Erkalten in schwach bräunlich gefärbten, silberglänzenden Blättchen ab. Für die Analyse wurde dieselbe nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für (${ m C_7H_6N_2C_2(C_6H_5)_2}$	Gefunden
\mathbf{C}	85.13	85.13 pCt.
\mathbf{H}	5.40	5.15 »
\mathbf{N}	9.46	9.35 »

Die Base destillirt unzersetzt und wird auf diese Weise farblos erhalten. Sie schmilzt bei 111⁹. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol dagegen leicht löslich.

Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften; in concentrirten Mineralsäuren löst sie sich zwar leicht mit rothgelber Farbe, wird aber daraus durch Wasser wieder gefällt.

Beim Eingiessen einer alkoholischen Lösung von m-p-Toluylendiamin in eine erwärmte Lösung der berechneten Menge Phenanthrenchinon in Eisessig scheidet sich diese Verbindung sofort aus. Sie bildet hellgelbe, haarförmige Kryställchen, welche bei 212—2130 schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet	für C_{21} H_{14} N_{2}	Gefunden
\mathbf{C}	85.71	85.46 pCt.
\mathbf{H}	4.76	4.91 »
${f N}$	9.53	9.57 »

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether, unlöslich in Wasser. Uebergiesst man sie mit concentrirten Mineralsäuren, so entstehen tiefroth gefärbte, sehr schwer lösliche Salze, welche durch Wasser zerlegt werden.

Die weitere Ausführung der hier angedeuteten, allgemeinen Reaktion behalte ich mir vor.

Erlangen, 11. Februar 1884.

87. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Existenz des Trimethylenringes.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. zu München.] (Eingegangen am 14. Februar.)

Friedrich Roeder hat auf Veranlassung von Prof. Fittig ¹) die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther untersucht und die Resultate seiner Arbeit in einer auch im Buchhandel erschienenen Dissertation unter dem Titel »Synthese einer neuen mit der Itaconsäure isomeren Säure« veröffentlicht. Roeder kocht 1 Molekül Natriummalonat mit 1 Molekül Aethylenbromid, verseift den dabei erhaltenen Aether, und gewinnt so neben Malonsäure eine neue Säure von der Zusammensetzung C₅H₆O₄, die er als Vinylmalonsäure anspricht. Diese Säure addirt weder Brom noch Wasserstoff, verbindet

¹⁾ Diese Berichte XVI, 372.