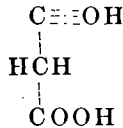


Die wässrige bromwasserstoffsäure Lösung, von der vorstehend beschriebenes, bromhaltiges Oel getrennt worden war, lässt auf Zusatz von Natronlauge Bromoform fallen, welches durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron von kleinen Mengen bromhaltigen Ketons getrennt werden muss.

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 Pyrotritisäure, welche oben erwähnt wurde, so ergeben sich die beschriebenen Resultate von selbst: Die Pyrotritisäure muss Kohlensäure und entweder zwei Moleküle¹⁾ $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{Br}$ oder statt letzterer ein Molekül $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$, und ein Molekül Bromal, resp. Bromoform und Kohlensäure liefern.

Was die Bildung der Uvinsäure (Pyrotritisäure) 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.

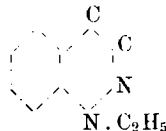
86. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline.

[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.

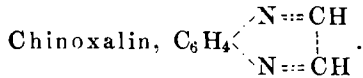
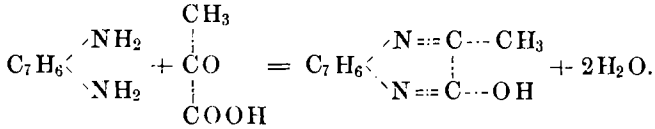
Es gehört dahin zunächst das Aethylchinazol von E. Fischer und Kuzel²⁾, welches folgenden Stickstoffkohlenstoffring enthält:



¹⁾ Ich sehe hier von bromreicheren Verbindungen ab.

²⁾ Diese Berichte XVI, 653.

in wässriger Lösung die Verbindung $C_7H_6 \cdot N_2 \cdot C_2(CH_3) \cdot (OH)$, welche ich als Methyloxyltoluchinoxalin betrachte:



Die Base entsteht aus *o*-Phenylendiamin und Glyoxal in wässriger 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 $C_6H_4 \cdot N_2C_2H_2$	Gefunden
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, wässrigen Lösungen wird sie beim Erwärmen in Oeltröpfchen abgeschieden; dasselbe bewirkt concentrirte Alkalilauge in der verdünnten, wässrigen Lösung.

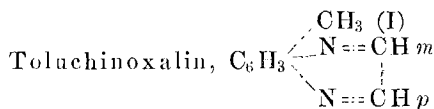
Die Lösung der freien Base giebt mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge; aus der salzsauren Lösung fällt Ferrocyankalium rothbraune, Platinchlorid gelbe Nadelchen.

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 Nadelchen 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 Zinnchlorür und Salzsäure entsteht zunächst ein unbeständiger, in Eisessig mit blauer Farbe löslicher Farbstoff.

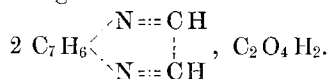


Die Base entsteht aus *m-p*-Toluyldiamin und Glyoxal unter den gleichen Bedingungen wie das Chinoxalin. In reinem Zustande bildet sie eine schwach gelbe Flüssigkeit, welche bei 243—244° (uncorrigirt) siedet und bei —10° noch nicht erstarrt. Sie färbt sich an der Luft allmählich dunkler; ihr Geruch ist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

	Ber. für $C_7H_6N_2C_2H_2$	Gefunden
C	75.00	74.87 pCt.
H	5.55	5.58 >
N	19.45	19.74 >

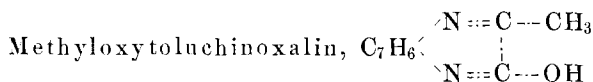
Die Base löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und kaltem Wasser in jedem Verhältniss. Auch aus verdünnten, kalten, wässrigen Lösungen wird sie beim Erwärmen, sowie beim Zusatz von Alkali zum grössten Theile als schweres, in Wasser untersinkendes Oel abgeschieden. Gegen Reagentien verhält sie sich ganz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

Die Salze mit den Mineralsäuren sind sehr leicht löslich in Wasser. Das Oxalat, welches beim Zusatz von überschüssiger Oxalsäure zu einer wässrigen 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 wässrigen 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:



	Berechnet	Gefunden
C	63.49	63.53 pCt.
H	4.76	4.78 >
N	14.81	14.58 >

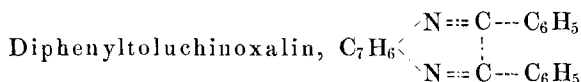
Durch salpetrige Säure wird das Toluchinoxalin nicht verändert. Oxydationsmitteln gegenüber ist die Base nicht so beständig wie das Chinoxalin, wahrscheinlich wegen des Vorhandenseins der Methylgruppe. Zinn oder Zink und Salzsäure reduzieren sie rasch; es tritt dabei aber leicht die Bildung theerartiger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



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

Ber. für $C_7H_6 \cdot N_2C_2 \cdot CH_3 \cdot OH$	Gefunden
C 68.97	68.86 pCt.
H 5.75	6.08 »

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.

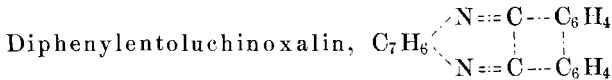


Erwärmt man gleiche Moleküle Benzol und *m-p*-Toluyldiamin in concentrirter, alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich das Condensationsprodukt beim Erkalten in schwach bräunlich gefärbten, silberglänzenden Blättchen ab. Für die Analyse wurde dieselbe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

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

Die Base destillirt unzersetzt und wird auf diese Weise farblos erhalten. Sie schmilzt bei 111°. 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*-Toluylen-diamin in eine erwärmte Lösung der berechneten Menge Phenanthren-chinon in Eisessig scheidet sich diese Verbindung sofort aus. Sie bildet hellgelbe, haarförmige Kryställchen, welche bei 212—213° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{21}H_{14}N_2$	Gefunden
C 85.71	85.46 pCt.
H 4.76	4.91 »
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 Re-aktion 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. Fittig¹⁾ 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 $C_5H_6O_4$, die er als Vinylmalonsäure anspricht. Diese Säure addirt weder Brom noch Wasserstoff, verbindet

¹⁾ Diese Berichte XVI, 372.