

248. O. Hinsberg: Ueber ein Reagens auf aromatische Orthodiamine.

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei dem Nachweis kleiner Mengen von *m-p*-Toluyldiamin und *o*-Phenylendiamin hat mir das Phenanthrenchinon als Reagens oft gute Dienste geleistet.

Die Reaktion beruht auf der Bildung der schwerlöslichen Diphenylenchinoxaline. Zur Ausführung derselben versetzt man eine alkoholische Lösung der Substanz mit einem Tropfen einer heissen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig und kocht kurze Zeit auf. Ist Orthodiamin vorhanden, so entsteht schon während des Kochens ein voluminöser aus feinen hellgelben Nadelchen bestehender Niederschlag. Behufs weiterer Prüfung kann man denselben abfiltriren und mit concentrirter Salzsäure befeuchten, er muss sich dann tiefroth färben.

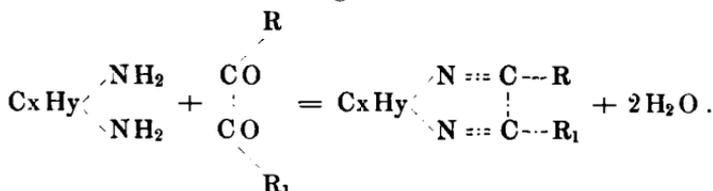
Die Reaktion gelingt schon bei Anwendung sehr kleiner Mengen (ca. $\frac{1}{2}$ mg) Substanz. Auch *p*-Brom-*o*-phenylendiamin reagirt in der angegebenen Weise mit Phenanthrenchinon, der entstehende Niederschlag färbt sich jedoch mit concentrirter Salzsäure nicht roth.

Wahrscheinlich wird sich die Reaktion allgemein zum Nachweis von aromatischen Orthodiaminen eignen.

249. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichtete ich über die Reaktion zwischen *o*-Phenyl- und Toluyldiamin einerseits und einigen Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, welche die Gruppe CO---CO enthalten, andererseits. Ich theilte damals mit, dass sich die genannten Körper unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu sehr beständigen Basen, welche einen Ring von 4 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen enthalten, den Chinoxalinen, vereinigen:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 318.

Um festzustellen, in wie weit diese Reaktion eine allgemeine sei, habe ich einige weitere Dicarboxylderivate, nämlich Phenylglyoxylsäure, β -Naphthochinon, Alloxan, Glyoxylsäure und Dioxyweinsäure in Bezug auf ihr Verhalten gegen *m-p*-Toluyldiamin, den am leichtesten zugänglichen Vertreter der aromatischen Orthodiamine, geprüft und lasse die erhaltenen Resultate hier kurz folgen.



Der Körper bildet sich mit der gleichen Leichtigkeit wie die früher erwähnten Chinoxaline beim Zusammenbringen erwärmter Lösungen von Toluyldiamin und Phenylglyoxylsäure. Er fällt dabei in gelben Flocken aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält ihn alsdann in schwach gelb gefärbten, haarförmigen Nadelchen, welche bei 196—197° schmelzen. Durch Sublimation kann er ganz weiss erhalten werden. Die Analyse des nur durch Umkrystallisiren gereinigten Productes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$
C	76.57	76.27 pCt.
H	5.6	5.09 »

Die Verbindung ähnelt in ihren Eigenschaften sehr dem früher beschriebenen Oxymethyltoluchinoxalin. Sie löst sich farblos in Alkalien und Ammoniak, mit gelber Farbe in concentrirten Mineralsäuren. Wasser zerlegt die durch Säuren entstehenden Salze. Mit Ammoniak und Chlorbaryum oder Silbernitrat entstehen weisse Niederschläge.

β -Naphtylentholuchinoxalin, $C_{17}H_{12}N_2$.

Die Vereinigung von β -Naphthochinon und Toluyldiamin geht lange nicht so glatt vor sich, wie die der bisher erwähnten Verbindungen. Giesst man alkoholische Lösungen von β -Naphthochinon und Diamin zusammen, so entsteht als Reaktionsprodukt ein braunes, amorphes Pulver, aus welchem sich kein krystallisirter Körper gewinnen lässt. Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man in heisser essigsaurer Lösung operirt. Das β -Naphthochinon scheint in diesen Fällen oxydirend auf das Toluyldiamin einzuwirken. Ziemlich glatt geht die Vereinigung vor sich, wenn man die auf 0° abgekühlten Lösungen der beiden Körper in starker Essigsäure zusammenbringt; nach einiger Zeit krystallisirt dann die Chinoxalinbase in kleinen, kugeligen Aggregaten aus. Gereinigt wurde das Rohproduct durch häufiges Umkrystallisiren, zunächst aus starker Essigsäure, dann aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol. Der reine Körper

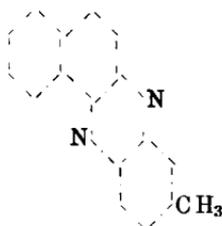
wurde in schwach gelben Krystallen erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2$
C	83.25	83.60 pCt.
H	5.19	4.92 »
N	11.68	11.47 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 139—141°. Der Körper destillirt bei hoher Temperatur fast unzersetzt. In Wasser ist er unlöslich; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die Lösung der Salze in concentrirten Mineralsäuren ist braunroth; verdünnt man eine solche Lösung mit wenig Wasser, so geht die Farbe in Gelb über, beim starken Verdünnen wird die freie Base gefällt.

Zinnchlorür fällt aus der salzsauren Lösung des Naphtyltoluchinoxalins braunschwarz gefärbte Nadelchen eines neuen, schwerlöslichen, salzsauren Salzes, welches sich in heissem Wasser mit violetter Farbe löst. Die aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Base ist sehr leicht veränderlich und geht anscheinend beim längeren Liegen an der Luft wieder in Naphtyltoluchinoxalin über. Das früher beschriebene Diphenyltoluchinoxalin zeigt beiläufig ein ganz ähnliches Verhalten.

Nach seiner Entstehung kann dem Naphtyltoluchinoxalin nur die beifolgende Constitution zukommen:

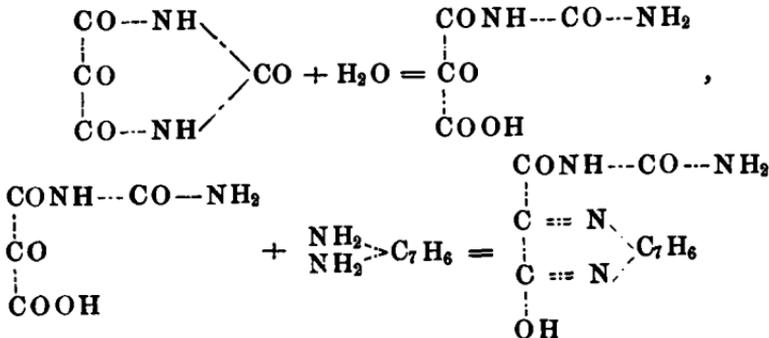


Die Leichtigkeit, mit welcher das β -Naphtochinon in ein Chinoxalinderivat übergeht, ist ein neuer Beweis dafür, dass seine beiden Sauerstoffatome an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ketonartig gebunden hängen.

Alloxan und Toluyldiamin. Ureid des Oxy-carboxytoluchinoxalins, C_7H_6 $\left\{ \begin{array}{l} N \equiv C \text{---} CONHCONH_2 \\ | \\ N \equiv C \text{---} OH \end{array} \right.$

Alloxan und Toluyldiamin (je ein Molekül) vereinigen sich sehr leicht in wässriger Lösung unter Austritt von einem Molekül Wasser. Die entstehende Verbindung entwickelt beim Erwärmen mit Alkali Ammoniak, während das Salz der Carbonsäure des Oxytoluchin-

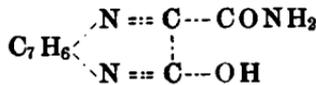
oxalins (neben kohlen saurem Alkali) in Lösung geht. Aus dieser Thatsache, sowie der Entstehungsweise der Verbindung folgt, dass dieselbe als Ureid der eben erwähnten Carbonsäure aufzufassen ist. Das Alloxan geht bei der Reaktion wahrscheinlich zunächst in Alloxansäure über, welche sich weiter mit dem Orthodiamin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vereinigt:



Der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Körper bildet feine Nadelchen von hochgelber Farbe, welche sich bei ca. 250° braun färben und bei 258° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse ergab:

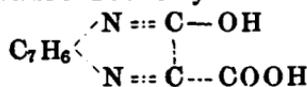
	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₃
C	53.77	53.65 pCt.
H	4.28	4.07 „
N	23.28	22.80 „

In Alkohol und Wasser ist die Verbindung schwerlöslich. Beim Uebergiessen mit concentrirten Mineralsäuren werden schwerlösliche tiefroth gefärbte Salze erzeugt. Beim längeren Kochen mit Eisessig und Salzsäure wird sie verändert; anscheinend entsteht das Amid von der Formel:



Ammoniak löst das Ureid zu einer gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeit; auch in Alkalien löst sich dasselbe in der Kälte ohne Veränderung auf und giebt eine schwach gelbgefärbte Lösung.

Carbonsäure des Oxytoluchinoxalins,



Kocht man das Ureid einige Zeit lang mit Kalilauge und versetzt dann mit Salzsäure, so fällt die schwerlösliche Carbonsäure des Oxytoluchinoxalins in nahezu reinem Zustande aus. Durch Umkrystalli-

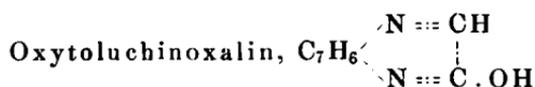
siren aus verdünntem Alkohol kann sie leicht analysenrein erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$
C	58.53	58.82 pCt.
H	4.28	3.93 »
N	13.43	13.72 »

Der Körper krystallisirt in gelben Blättchen oder Nadelchen, welche in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Die Salze mit den starken Mineralsäuren sind roth gefärbt, schwerlöslich und werden durch Wasser zerlegt. Das Ammonium-, Kali- und Natronsalz sind leichtlöslich in Wasser und farblos, durch geringe Verunreinigungen werden sie jedoch leicht schwachgelb gefärbt. Das Baryumsalz erhält man aus dem Ammoniumsalz mit Chlorbaryum als weissen, schwerlöslichen Niederschlag. Auch das Silbersalz ist schwerlöslich in Wasser; es ist in der Wärme beständig und löst sich in überschüssiger Salpetersäure, sowie in Ammoniak.

Mit Eisenchlorid giebt die Carbonsäure in wässriger Lösung eine rothe Färbung, sie zeigt also das Verhalten der Orthooxysäuren.

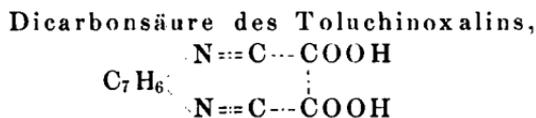
Beim Erhitzen auf 214° wird Kohlendioxyd abgespalten unter Bildung des im Folgenden beschriebenen Oxytoluchinoxalins.



Die durch Sublimation gereinigte Verbindung bildet schöne, weisse Nadelchen, welche bei $241-242^{\circ}$ zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen¹⁾.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2O$
C	67.43	67.50 pCt.
H	4.93	5.00 »
N	17.77	17.50 »

In seinem Verhalten gleicht der Körper sehr dem Oxymethyltoluchinoxalin. Er löst sich in Alkalien farblos, in Säuren mit gelber Farbe. Wasser und Alkohol nehmen ihn in der Wärme ziemlich leicht auf, Benzol und Aether dagegen kaum. Das Ammoniumsalz giebt mit Chlorbaryum und mit Silbernitrat weisse Niederschläge.



Die Carboxytartronsäure oder Dioxyweinsäure ist neuerdings durch die Untersuchungen von Kekulé als ein α -Diketon von der Formel

¹⁾ Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die nur durch Umkrystallisiren gereinigte Verbindung stets etwas höher, bei 247° schmilzt.

COOH---CO---CO---COOH erkannt worden. Sie verhält sich dem Toluyldiamin gegenüber in der That ganz dieser Formel entsprechend, indem sie glatt in ein Chinoxalinderivat übergeführt wird.

Bei der Darstellung dieses Derivates, der Dicarbonsäure des Toluchinoxalins, verfuhr ich wie folgt:

Dioxyweinsaures Natron¹⁾ wurde in eine auf ungefähr 80° erwärmte wässrige Lösung von Toluyldiamin eingetragen, so lange es sich noch löste. Die Lösung wurde kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann mit Salzsäure übersättigt. Nach längerem Stehen (12 Stunden) krystallisirt die Carbonsäure in grossen Prismen oder Nadeln aus.

Sie wurde zur Analyse aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und bei 50° getrocknet; sie enthält dann noch ein halbes Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$
C	54.83	54.77 pCt.
H	3.87	3.77 »
N	11.44	11.62 »

Wasserverlust bei 100°:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.98	3.73 pCt.

Die Säure bildet aus Wasser krystallisirt weisse Nadelchen oder derbe Prismen. Sie ist leichtlöslich in Wasser, zerfliesslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, schwerlöslich in Benzol. Die wasserfreie Säure zersetzt sich im Schmelzröhrchen erhitzt bei 145° unter Kohlensäureabspaltung, während sich die krystallwasserhaltige Verbindung schon bei ungefähr 130° zerlegt. Es tritt dabei schwacher Chinoxalingeruch auf, der Hauptsache nach entsteht aber nicht Toluchinoxalin, sondern eine neue feste Säure, sehr wahrscheinlich die Monocarbonsäure des Toluchinoxalins.

Die Salze der Dicarbonsäure sind beinahe alle leichtlöslich in Wasser. Nur das Silbersalz wurde beim Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung der Säure als schwerlöslicher gallertartiger Niederschlag erhalten, welcher unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak ist.

Zinnchlorür fällt aus wässrigen Lösungen der Dicarbonsäure schon in der Kälte schwarzgrüne Nadelchen eines Reduktionsproduktes, welches schwerlöslich in Wasser ist und sich in Alkali mit gelber Farbe löst. Dasselbe Produkt entsteht auch in kleiner Menge, wenn man dioxyweinsaures Natron mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Toluyldiamin versetzt und dann aufkocht.

¹⁾ Das zu der Reaktion verwendete Präparat verdanke ich der Güte des Herrn Dr. v. Gerichten.

Glyoxylsäure und Toluyldiamin.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen aus Glyoxylsäure und Toluyldiamin das zu erwartende Monooxytoluchinoxalin darzustellen.

Das Diamin wirkt auf freie Glyoxylsäure in erwärmter wässriger Lösung unter Kohlensäureentwicklung ein, die Bildung eines schwerlöslichen Condensationsproduktes wird dabei nicht beobachtet.

Ein solches erhält man dagegen beim Kochen einer wässrigen Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit Toluyldiaminlösung in Form eines voluminösen Niederschlages. Dasselbe stellt das Kalksalz einer Carbonsäure dar, die jedoch wohl nicht als Chinoxalinderivat anzusprechen ist.

Durch Neutralisiren des Kalksalzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren des entstehenden Niederschlages aus verdünntem Alkohol erhält man die freie Säure. Dieselbe bildet weisse, feine Nadelchen, welche sich bei ca. 160° unter Kohlensäureabspaltung zersetzen. Sie ist leichtlöslich in Säuren und Alkalien; Wasser nimmt sie schwer, Alkohol leicht auf.

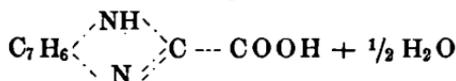
Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	f. $C_7H_6N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$
C	58.29	59.55	—	58.38 pCt.
H	4.84	4.92	—	4.87 „
N	—	—	15.41	15.13 „

Die angeführten Zahlen stimmen, wenn man den Krystallwassergehalt von $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser annimmt für eine Verbindung, welche durch Vereinigung von einem Moleküle Glyoxylsäure mit einem Molekül Toluyldiamin unter Austritt von einem Molekül Wasser und 2 Wasserstoffatomen entsteht. Dieselbe wäre also durch einen Oxydationsprocess entstanden und dem entsprechend ist in der That die Ausbeute eine sehr geringe.

Durch Kohlensäureabspaltung entsteht eine, unter siedendem Wasser schmelzende, leichtlösliche Base, welche durch concentrirte Kalilauge aus ihren wässrigen Lösungen gefällt wird.

Ueber die Constitution der Carbonsäure lässt sich Bestimmtes noch nicht aussagen. Wahrscheinlich ist es wohl, dass sie zu der Klasse der Anhydroverbindungen gehört. Sie hätte alsdann die Formel



und die durch Kohlensäureabspaltung entstehende Base müsste identisch mit dem Anhydroformyldiamidotoluol sein.