

Die Leichtigkeit, mit der eine fluorescirende Verbindung gebildet wird, ist nicht bei allen diesen Phenolen die gleiche; im allgemeinen aber treten die, bei welchen im Benzolkern nur zwei Atome Wasserstoff substituirt sind, leichter in Reaction wie die andern.

Phenol giebt mit Maleïnsäureanhydrid eine Verbindung, welche in Alkohol gelöst eine gelbliche Farbe zeigte und auf Zusatz von Ammoniak in eine rothgelbe Fluorescenz umschlug, Kresol eine braungrüne. Hydrochinon und Pyrogallol liessen sich bei den verschiedensten Versuchsbedingungen mit Maleïnsäureanhydrid nicht in fluorescirende Verbindungen überführen. Das Orcinmaleïnfluoresceïn gab in ammoniakalischer Lösung eine gelb — bis rothgrüne und die Thymolverbindung eine schwach gelbgrüne Fluorescenz.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Lunge.

552. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

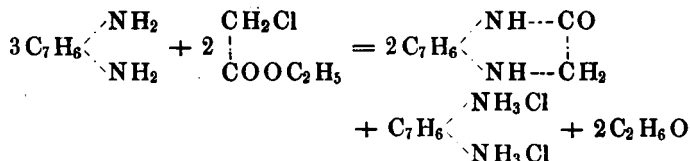
(Eingegangen am 30. October.)

Die bisherigen Mittheilungen über Chinoxaline¹⁾ haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit sich diese Basen aus aromatischen Orthodiaminen und Aldehyden, Säuren und Ketonen, welche die Gruppe $---CO---CO---$ enthalten, bilden.

Aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Monochloressigester auf *m-p*-Toluyldiamin geht nun hervor, dass auch die Gruppe $---CH_2Cl---CO---$ unter Chinoxalinbildung auf Orthodiamine einwirken kann. Während aber bei der Bildung der Chinoxaline aus α -Dicarbonylverbindungen stets ein Molekül der letzteren auf ein Molekül Orthodiamin zur Einwirkung kommt, können hier, je nach den Mengenverhältnissen von Toluyldiamin und Chloressigester ein oder zwei Moleküle des Esters mit einem Moleküle Diamin unter Ringschliessung zusammentreten.

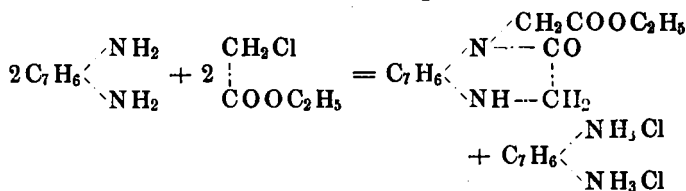
¹⁾ Diese Berichte XVI, 1531; XVII, 318; XVIII, 1228.

Lässt man 2 Moleküle Chloressigester auf 3 Moleküle *m-p*-Toluyldiamin einwirken, so entsteht nach der Gleichung:

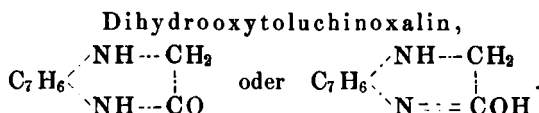


ein Körper, der als Dihydroxytoluchinoxalin (oder dessen Pseudoderivat) bezeichnet werden muss.

Erwärmt man dagegen gleiche Moleküle der beiden Substanzen zusammen, so verläuft die Reaction in folgendem Sinne:



Der entstehende Körper ist wahrscheinlich als Substitutionsproduct des Dihydropseudooxytoluchinoxalins zu betrachten. Die Beweise für diese Ansicht sollen nach Anführung des experimentellen Materiales erbracht werden.



Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmt man 2 Moleküle Chloressigäther mit 3 Molekülen Toluyldiamin in einem kleinen Kölbchen mit Steigerrohr mehrere Tage lang auf dem Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit ist eine braune, dickflüssige Masse entstanden, aus der sich das Chinoxalinderivat leicht vermittelt seines schwer löslichen Natronsalzes isoliren lässt. Versetzt man das Reactionsproduct mit Alkohol und Natronlauge, so entsteht alsbald ein breiiger Niederschlag. Derselbe wird zur Entfernung von Toluyldiamin auf dem Filter mit Alkohol und Aether ausgewaschen und einige Male aus Natronlauge umkrystallisirt. Man erhält so das in farblosen oder schwach gelben Blättchen krystallisirende Natronsalz des Dihydroxytoluchinoxalins in reinem Zustande.

Zur Isolirung der freien Verbindung wird die heisse, wässrige Lösung dieses Salzes mit Essigsäure möglichst genau neutralisirt und durch einige Tropfen Sodalösung die etwa im Ueberschuss zugesetzte Säure weggenommen. Beim Erkalten der Flüssigkeit macht sich zu-

nächst eine milchige Trübung bemerkbar, bald aber beginnt die Abscheidung der neuen Verbindung in ziemlich grossen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	66.66	66.33	65.8 pCt.
H	6.17	6.59	6.39 »

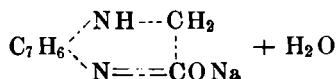
Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Alkalien und Säuren nehmen sie leicht auf; die Lösung in Säuren wird beim Erwärmen sowie beim Stehen an der Luft roth.

In wasserfreier Atmosphäre ist das Dihydroxytoluchinolin beständig, an feuchter Luft verwandelt es sich rasch in eine klebrige Masse, die wieder fest wird, wenn sie unter den Exsiccator kommt.

Diese leichte Veränderlichkeit des Körpers an der Luft, sowie seine leichte Oxydirbarkeit, von der nachher die Rede sein soll, bewirken ein starkes Schwanken des Schmelzpunktes. Das Präparat, welches zur Analyse II diente, hatte den Schmp. 124°.

Das Kalisalz der Dihydroverbindung ist leicht löslich in Wasser und Kalilauge; sehr charakteristisch ist das in glänzenden Blättchen krystallisirende Natronsalz, welches aus seinen wässrigen Lösungen fast vollständig durch Natronlauge ausgefällt wird.

Die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Salzes ergab Zahlen, welche für die Formel



stimmen:

	Berechnet	Gefunden
Na	11.33	11.20 pCt.
H ₂ O	8.91	9.43 » ¹⁾

Ein anderes Präparat, welches durch Ausfällen einer wässrigen Lösung mit Natronlauge, Abpressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen über Schwefelsäure gewonnen worden war, verlor bei 100° annähernd die für 2 Mol. Krystallwasser sich berechnende Wassermenge. Eine Natriumbestimmung der getrockneten Verbindung ergab 13.21 pCt. Natrium, während die Theorie 12.5 pCt. verlangt.

Bemerkenswerth ist die leichte Oxydirbarkeit der Substanz in alkalischer Lösung; schon der Sauerstoff der Luft bewirkt nämlich Uebergang in das Oxytoluchinoxalin. Leitet man in eine erwärmte Lösung des Natronsalzes kohlensäurehaltige Luft, so fällt nach einiger

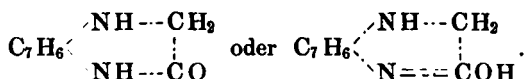
¹⁾ Bei 100° getrocknet.

Zeit ein Körper aus, der über 200° schmilzt und die Fähigkeit, das charakteristische, in Natronlauge schwerlösliche Natronsalz zu bilden, vollständig verloren hat. Durch Sublimation lässt sich derselbe leicht reinigen und durch Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem Oxytoluchinoxalin identificiren.

Die neutralen Lösungen des dihydrirten Körpers sind nicht so empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, dagegen wird hier die Oxydation durch Silbernitrat und andere schwache Oxydationsmittel leicht bewerkstelligt.

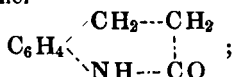
Auch beim Erhitzen an der Luft erhält man ein Sublimat, welches aus reinem Oxytoluchinoxalin besteht, während eine kohlige Masse im Rückstande bleibt.

Aus der Entstehung der Verbindung und aus ihrer nahen Beziehung zum Oxytoluchinoxalin lassen sich die beiden nachstehenden Formeln als wahrscheinlichste Ausdrücke für die Constitution folgern:



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln, welche die Lactim- und Lactamform vorstellen, konnte bisher nicht getroffen werden.

Interessant ist ein Vergleich des Körpers mit dem Dihydrocarbostyryl von der Formel



er zeigt uns, dass die Gruppe NH—CH₂ in diesem Falle weit weniger beständig wie die Gruppe —CH₂—CH₂— ist; es scheint, dass die beiden Gruppen sich in geschlossenen, sechsgliedrigen Ringen oft in ähnlicher Weise von einander unterscheiden.

Verbindung C₁₃H₁₆N₂O₃.

Erwärmt man Toluylendiamin und Chloressigester im Verhältniss der Molekulargewichte mehrere Tage lang auf dem Wasserbade, so erhält man als Reactionsproduct eine feste, von einer schwarzen Flüssigkeit durchsetzte Masse. Zur Isolirung der Verbindung C₁₃H₁₆N₂O₃ wäscht man das Rohproduct öfter mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt dann aus heissem Alkohol um. Man erhält so farblose, glänzende Blättchen, welche bei 147° schmelzen. In Wasser sind dieselben schwerlöslich, in Alkohol ziemlich leichtlöslich und in Aether kaum löslich.

Von concentrirten Mineralsäuren und von starker Essigsäure wird der Körper leicht aufgenommen, die Lösungen färben sich beim längeren Stehen roth.

Alkalien lösen ihn nur beim Erwärmen auf, ein Zeichen dafür, dass eine Aethoxylgruppe vorhanden ist.

Durch Wärme wird die Substanz sehr leicht verändert, schon beim längeren Erhitzen auf 60° sintert sie zu einer gelbgefärbten, nicht mehr krystallinischen Masse zusammen.

Silbernitrat wirkt sofort oxydirend auf den Körper ein, auch durch salpetrige Säure entsteht anscheinend ein Oxydationsproduct vom Schmelzpunkt $247-248^{\circ}$.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
C	62.92	62.51 pCt.
H	6.45	6.74 »
N	11.29	11.53 »

In der Kälte wird die Substanz, wie schon angegeben, durch Alkalien nicht gelöst, in der Wärme dagegen tritt Verseifung ein unter Bildung einer in weissen Nadelchen krystallisirenden Säure, welche schwerlöslich in Wasser ist. Diese Säure wird, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft rasch verändert, indem sie in eine grüengefärbte Substanz von sauren Eigenschaften und intensiv bitterem Geschmack übergeht (die weisse Verbindung ist nahezu geschmacklos). Offenbar findet hierbei Oxydation durch den Sauerstoff der Luft statt. Der Vorgang erinnert an den Uebergang des eben beschriebenen Dihydroxytoluchinoxalins in Oxytoluchinoxalin bei Gegenwart von Luft und lässt auf das Vorhandensein der leicht oxydirbaren Gruppe



in der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ und ihrem Verseifungsproducte schliessen.

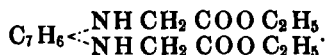
Constitution der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$.

Die Verbindung entsteht, wie schon oben angegeben wurde, durch Vereinigung von einem Molekül Toluyldiamin mit 2 Molekülen Chloressigester unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure und einem Molekül Alkohol.

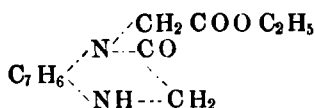
Dieselbe konnte bisher nicht aus dem Dihydroxytoluchinoxalin durch Einwirkung von Chloressigester erhalten werden.

Hieraus lässt sich schliessen, dass das Dihydroxytoluchinoxalin nicht als Zwischenproduct bei der Bildung der Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ auftritt, dass also der Austritt des einen Moleküls Alkohol nicht nach dem Eintritt des ersten Essigsäurerestes, sondern erst nach dem Eintritt der beiden Reste $\text{---CH}_2\text{---COOC}_2\text{H}_5$ in das Diamidotoluol vor sich geht.

Bei dem Eintritt dieser beiden Gruppen in das Toluylendiamin bildet sich nun, wie das von Zimmermann ¹⁾ untersuchte Verhalten der *m*- und *p*-Diamine wahrscheinlich macht, zunächst die Verbindung



Der Austritt des einen Moleküls Alkohol aus diesem Körper erfolgt jedenfalls unter Inanspruchnahme einer Aethoxylgruppe und des Wasserstoffs einer Imidogruppe, so dass der Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ die folgende Constitution zukäme:



Sie wäre demnach als Derivat des Dihydropseudooxytoluchinoxalins aufzufassen; mit dieser Auffassung steht die leichte Oxydirbarkeit des Körpers, sowie der aus ihm entstehenden Säure in vollem Einklange.

Selbstverständlich bedürfen die angeführten Formeln aber noch eines weiteren Beweises, welcher wohl durch den weiteren Abbau der Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ zu erbringen wäre.

¹⁾ Zimmermann, diese Berichte XV, 518.

Nächste Sitzung: Montag, 9. November 1885, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.
