

107. O. Hinsberg: Ueber Chinoxaline (IV).

[Aus dem unorganischen Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Kenntniss des Dihydroxytoluchinoxalins.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte brachte Hr. Plöchl eine Abhandlung über die Reductionsproducte der Orthonitroglycine¹⁾, in welcher unter Anderem eine durch Reduction des Orthonitrotoluglycins entstandene Substanz beschrieben wird. Dieselbe müsste ihrer Entstehung nach mit dem von mir dargestellten Dihydroxytoluchinoxalin²⁾, welches sich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Chloressigester auf 3 Molekülen Toluylendiamin bildet, identisch sein, unterscheidet sich aber in einem Punkte wesentlich von demselben.

Während nämlich mein Präparat schon bei niederer Temperatur schmilzt, geht die von Hrn. Plöchl dargestellte Verbindung erst bei ca. 265° in den flüssigen Zustand über.

Ich habe mich seither nicht mehr mit dem in Rede stehenden Körper beschäftigt, habe aber nun, veranlasst durch die erwähnten widersprechenden Angaben, das Dihydroxytoluchinoxalin nach der schon früher angewendeten Methode von Neuem dargestellt und kann die damals gemachten Angaben über die Eigenschaften desselben im Wesentlichen bestätigen.

Der Schmelzpunkt der frisch dargestellten Substanz scheint noch niedriger zu liegen, als ich früher angab, nämlich bei ca. 95°; doch lässt die leichte Veränderlichkeit des Körpers eine bestimmte Schmelzpunktangabe kaum zu; man kann nur allgemein sagen, dass er, frisch dargestellt und 2 — 3 Tage lang unter dem Exsiccator getrocknet³⁾, zwischen 90 und 120° schmilzt.

Bezüglich der Ursache der Schmelzpunktänderung des Dihydroxytoluchinoxalins habe ich neuerdings einige Beobachtungen gemacht, welche ich kurz mittheilen will. Der dihydrierte Körper geht beim längeren Liegen an der Luft, offenbar durch Oxydation, in eine bei 264° schmelzende Substanz über, welche die Zusammensetzung eines Oxytoluchinoxalins hat.

Man kann diesen allmählichen Uebergang leicht an dem mit der Zeit stetig steigenden Schmelzpunkte erkennen. So zeigte z. B. ein frisch dargestelltes Präparat von Dihydroxytoluchinoxalin, welches 2 Tage unter dem Exsiccator gelegen hatte, den Schmelzp. 95°.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 6.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2870.

³⁾ Die Substanz ist dann frei von Krystallwasser.

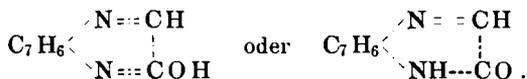
Nachdem der Körper 8 Tage lang über Schwefelsäure und noch kurze Zeit an der Luft gelegen hatte, war der Schmelzpunkt auf 160° gestiegen; nach weiterem zweitägigen Verweilen an der Luft stieg der Verflüssigungspunkt auf eine über 200° liegende Temperatur.

Als die Substanz in diesem Stadium mit wenig heissem Wasser behandelt wurde, ging nur ein Theil in Lösung; der Rückstand schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 264° und veränderte diesen Schmelzpunkt bei weiterer Krystallisation nicht.

Das so erhaltene Umwandlungsproduct des Dihydroxytoluchinoxalins hat, wie schon erwähnt, die Zusammensetzung eines Oxytoluchinoxalins:

	Ber. für C ₉ H ₇ N ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	67.5	67.51	67.0 pCt.
H	5.00	5.16	4.92 »

Nach seiner Entstehung durch Oxydation des Dihydroxytoluchinoxalins ist auch nicht daran zu zweifeln, dass ihm eine der beiden nachstehenden Constitutionsformeln zukommt:



Der Körper ist schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in Mineralsäuren ist gelb gefärbt und an der Luft beständig; das Natronsalz ist farblos und leicht löslich in überschüssiger Lauge.

Ausser auf dem angeführten Wege entsteht die Substanz auch, wenn man das Natriumsalz des Dihydroxytoluchinoxalins einige Zeit lang auf 100—110° erhitzt. Die Reaction verläuft dann anscheinend ganz glatt nach der Gleichung:



d. h. es entweichen ausser den beiden Molekülen Krystallwasser des Natronsalzes noch 2 Wasserstoffatome. Die analytischen Resultate stimmen ziemlich gut zu dieser Auffassung. So betrug der Gewichtsverlust des im Exsiccator getrockneten Natriumsalzes nach dem Erhitzen auf 100° in zwei Versuchen 17.3 und 17.9 pCt.; für den Verlust von 2H₂O + H₂ berechnen sich 17.27 pCt., während die blosse Abgabe zweier Moleküle Krystallwasser einen Gewichtsverlust von 16.36 pCt. bedingen würde. Ob die beiden Wasserstoffatome als solche oder, durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, in Form von Wasser austreten, habe ich bisher nicht festgestellt.

Auch dann entsteht das Oxytoluchinoxalin vom Schmelzpunkt 264°, wenn man durch eine wässrige Lösung des Natriumsalzes des hydrirten Körpers längere Zeit Luft leitet und das ausfallende Product durch Umkrystallisiren reinigt.

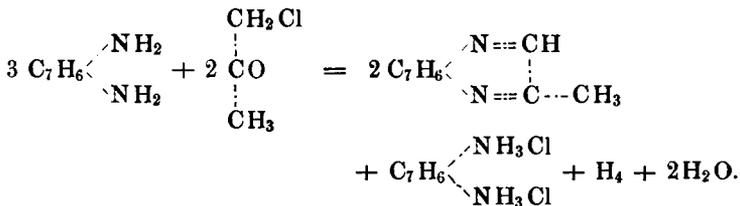
Wenn man sich vergegenwärtigt, dass der Schmelzpunkt des bisher bekannten Oxytoluchinoxalins ¹⁾, welches mit dem hier beschriebenen die grösste Aehnlichkeit besitzt, bei 241° liegen soll, kommt man leicht zu der Vermuthung, dieser Schmelzpunkt sei durch eine anhaftende Verunreinigung heruntergedrückt. Es ist mir jedoch bisher nicht gelungen, den Schmelzpunkt 241° durch Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol und Wasser zu erhöhen; auch nach viermaliger Krystallisation blieb er unverändert. Die beiden Oxytoluchinoxaline, welche aus der Oxycarbonsäure des Toluchinoxalins und aus dem Dihydroxytoluchinoxalin entstehen, scheinen demnach nicht identisch zu sein.

Meine frühere Beobachtung, dass durch Sublimation des Dihydroxytoluchinoxalins oder des nicht weiter gereinigten Oxydationsproductes desselben das bei 241° schmelzende Oxytoluchinoxalin entsteht, weist darauf hin, dass der höher schmelzende Körper durch den Einfluss der Wärme in den niedriger schmelzenden übergeht. Der Versuch bedarf jedoch einer eingehenden Wiederholung, um festzustellen, ob die Erniedrigung des Schmelzpunktes nicht durch Nebenproducte der Sublimation herbeigeführt ist. Einige vorläufige Versuche haben ergeben, dass das reine, bei 264° schmelzende Oxytoluchinoxalin seinen Schmelzpunkt bei der Sublimation nicht wesentlich ändert.

Das von Hrn. Plöchl beschriebene Dihydroxytoluchinoxalin vom Schmelzpunkt 265° dürfte nach dem Angeführten wohl keine einheitliche Substanz sein.



Der glatte Verlauf der Reaction zwischen Chloressigester und *m-p*-Toluyldiamin liess erwarten, dass auch α -Chlorketone auf das Diamin unter Chinoxalinbildung einwirken würden. Diese Erwartung hat sich beim Monochloraceton bestätigt. Die Reaction desselben mit dem Toluyldiamin verläuft wesentlich nach folgender Gleichung:



Ausserdem werden aber auch anscheinend geringe Mengen einer wasserstoffreicheren Base gebildet.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1228.

Bei der Ausführung der Reaction lässt man das Chloraceton (2 Moleküle) langsam zu der circa 60° warmen, wässrigen Lösung des Diamins (3 Moleküle) zutropfen und sorgt durch häufiges Schütteln der Flüssigkeit für eine innige Mischung der Componenten. Die Reaction ist vollendet, wenn der Geruch des Chloracetons nahezu verschwunden ist.

Zur Trennung der gebildeten Chinoxalinbase von unverändertem Toluylendiamin bedient man sich der Oxalsäure. Schüttelt man die auf gewöhnliche Weise gewonnene ätherische Lösung des Basengemenges mit einer wässrigen Oxalsäurelösung, so wird alsbald oxalsaures Toluylendiamin in der wässrigen Schicht in Form eines schwer löslichen Niederschlages abgeschieden, während das Oxalat der Chinoxalinbase in der ätherischen Lösung bleibt.

Die Aetherlösung wird abgehoben, durch Schütteln mit Kalilauge von Oxalsäure befreit, über Aetzkali getrocknet und sodann der Destillation unterworfen. Bei 265—270° geht die neue Base in nahezu reinem Zustande über, während geringe Mengen eines Oeles im Rückstande bleiben.

Zur vollständigen Reinigung erwärmt man den Körper mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumnitrit, wodurch geringe Mengen einer Beimengung (wahrscheinlich secundäre Basen) in Form von Flocken abgeschieden werden. Aus der abfiltrirten Lösung lässt sich die Base dann leicht in ganz reinem Zustande isoliren.

Sie bildet weisse Krystalle, welche beim längeren Liegen an der Luft eine rothe Farbe annehmen, von chinoxalinähnlichem Geruch und brennendem Geschmack.

Der Siedepunkt liegt bei 267—269° (uncorr.), der Schmelzpunkt bei 54°.

In kaltem Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. ist sie in jedem Verhältnisse löslich; beim Erwärmen der wässrigen Lösung wird sie zum grossen Theile abgeschieden. Sie zeigt also ganz das Verhalten des Chinoxalins. Auch in ihren Reactionen gleicht sie dieser Base vollkommen, so erhält man durch Quecksilberchlorid in wässriger Lösung einen weissen Niederschlag, während Brom in Chloroformlösung ein schön krystallisirtes Perbromid erzeugt. ¹⁾

Die Vermuthung, dass ein Homologes des Chinoxalins vorliegt, wird durch die Analyse bestätigt.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₂	Gefunden
C	75.95	75.42 pCt.
H	6.33	6.9 >
N	17.72	17.5 >

¹⁾ Chinoxalin und Toluchinoxalin geben ebenfalls Perbromide von der Formel C₈H₆N₂Br₂ und C₉H₈N₂Br₂.

Zwar ist die für den Wasserstoff gefundene Zahl etwas hoch, doch macht das Verhalten der Base gegen Essigsäureanhydrid und salpetrige Säure, von welchen Reagentien sie auch beim Kochen nicht angegriffen wird, es unzweifelhaft, dass eine tertiäre Base vorliegt.

Bringt man Chloraceton (2 Mol.) und Toluylendiamin (3 Mol.) ohne Lösungsmittel zusammen, so wird die Ausbeute an Chinoxalinbase durch Bildung theerartiger Producte wesentlich verschlechtert. Man erhält in diesem Falle neben dem festen Dimethylchinoxalin noch kleine Mengen einer flüssigen, bei 278—282° (uncorr.) siedenden Base, welche bei der Analyse Zahlen gab, die annähernd für ein hydrirtes Chinoxalinderivat stimmen. Leider liess die geringe Menge des Materials eine genauere Untersuchung nicht zu.

Von den Salzen des Dimethylchinoxalins wurde das Chlorplatinat untersucht; dasselbe bildet gelbe Nadelchen von der Zusammensetzung $2C_{10}H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.81	26.40 pCt.

Die hier angeführte Reaction erinnert an die Chinaldinbildung durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilin bei Gegenwart von Salzsäure¹⁾. In beiden Fällen entstehen statt der zu erwartenden dihydrirten Basen, welche anscheinend wenig beständig sind, wesentlich die um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindungen, welche den normalen Chinolin- resp. Chinoxalinring enthalten.

Die Untersuchung des Dimethylchinoxalins stammt theilweise noch aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.

Isatyentoluchinoxalin, $C_{13}H_{11}N_3$.

Isatin und Toluylendiamin wirken leicht auf einander ein, wenn man gleiche Moleküle der beiden Substanzen in einem Kölbchen einige Zeit über freier Flamme erhitzt.

Man erhält alsdann eine braungefärbte Schmelze, aus der sich das eine Reactionsproduct durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, erhalten lässt.

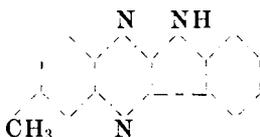
Das Isatyentoluchinoxalin bildet ein voluminöses Haufwerk gelber Nadelchen. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Concentrirte Säuren nehmen es mit braunrother Farbe auf, lassen es aber beim

¹⁾ Döbner und v. Miller, diese Berichte XVI, 1664.

Zusatz von Wasser wieder fallen. Ferner ist es schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Aether und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt über 290°. Nach den Ergebnissen der Analyse entsteht die Base durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus einem Molekül Isatin und einem Molekül Toluyldiamin:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3$	Gefunden
C	77.25	76.83 pCt.
H	4.72	4.73 »
N	18.00	17.7 »

Ihre Constitution wird wahrscheinlich durch das folgende Schema ausgedrückt:



Der Körper ist als ein Verwandter des Carbazols zu betrachten.

Das Isatin verhält sich demnach dem Toluyldiamin gegenüber ähnlich wie ein sog. Orthochinon, wie z. B. das β -Naphtochinon und Phenanthrenchinon, mit welchen Körpern es ja auch in einigen physikalischen Eigenschaften, z. B. der Färbung, eine gewisse Aehnlichkeit hat.

Die vorstehende Mittheilung war der Redaction dieser Zeitschrift bereits eingesandt, als ich Kenntniss von der Abhandlung O. N. Witt's in dem vierten Hefte der Berichte erhielt. Ich bemerke mit Bezug auf dieselbe, dass ich mir das Recht des ungestörten Weiterarbeitens auf dem Gebiete der Chinoxaline, soweit dieselben nach den von mir angegebenen allgemeinen Reactionen entstehen, noch für einige Zeit wahren möchte.

Aachen, den 4. März 1886.