

268. O. Hinsberg: Ueber *p*-Amidochinoxalin.

(Mittheilung aus dem unorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 14. Mai.)

Das *p*-Amidochinoxalin entsteht mit derselben Leichtigkeit, wie die bisher beschriebenen Chinoxalinderivate, durch Einwirkung von (1, 2, 4) Triamidobenzol auf Glyoxal resp. dessen Sulfitverbindung.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung der Chinoxalinbase selbst übergehe, will ich zunächst einige, bei der Darstellung des Triamidobenzols gemachte Beobachtungen mittheilen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Verbindung diente das (2, 4), Dinitroacetanilid, welches man leicht durch Nitriren von Acetanilid nach der Vorschrift von Ladenburg erhält. Die Verseifung dieser Acetoverbindung geht sehr glatt vor sich, wenn dieselbe mit verdünntem Alkohol und überschüssiger fester Soda einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wird; man erhält so nahezu quantitative Ausbeute an Dinitranilin.

Auch die Reduction des Dinitranilins verläuft sehr glatt, wenn man dieselbe mit Zinn und mässig verdünnter Salzsäure (2 Volum concentrirter Salzsäure auf 1 Volum Wasser) auf dem Wasserbade vornimmt. Behufs Isolirung des salzsauren Triamidobenzols aus der in der Regel dunkelgrün gefärbten Reductionslauge wurde dieselbe auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallbildung eingedampft und dann mit etwas concentrirter Salzsäure und dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; es schied sich das Chlorhydrat des Triamidobenzols als bräunlich oder grün gefärbte krystallinische Masse ab. Dieses Salz ist schon zur weiteren Verarbeitung auf Chinoxalinbase geeignet.

Will man es rein erhalten, so löst man es in wenig Wasser und fällt mit Alkohol und etwas Salzsäure; eventuell wiederholt man diese Operation.

Ein auf solche Weise dargestelltes Präparat bildete etwas grau gefärbte Nadelchen, welche an der Luft beständig waren. Es hatte nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung:  $C_6H_9N_3$ , 2HCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	36.2	35.9 pCt.

Ein anderes Präparat, durch einen hartnäckig anhaftenden rothen Farbstoff verunreinigt, ergab einen etwas zu niedrigen Chlorgehalt: Gefunden Cl = 35.5 anstatt 36.2 pCt.

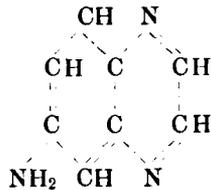
Das salzsaure Triamidobenzol (1, 2, 4) ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und concentrirter Salzsäure; mit Eisenchlorid giebt es, analog dem *o*-Phenyl- und Toluylendiamin eine intensiv rothe Färbung.

Das freie Triamin lässt sich aus diesem Chlorhydrate gewinnen, wenn man das trockene Salz mit concentrirter Kalilauge übergiesst und die entstandene noch etwas warme Lösung mit einer Mischung von Chloroform und Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Triamin in der Regel als amorphe, bräunliche Masse; in einem Falle erhielt ich es jedoch beim Erkalten der noch etwas warmen Chloroform-Aetherlösung in ziemlich grossen farblosen, glänzenden Krystallblättchen. Dieselben färbten sich nach dem Abfiltriren an der Luft sofort intensiv roth und schmolzen schon unter 100°.

Das Triamidobenzol ist sehr leicht löslich in Wasser, man kann es z. B. einer ätherischen Lösung durch Schütteln derselben mit Wasser entziehen. Die wässrigen Lösungen sind in der Regel stark grün gefärbt, durch Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid oder anderer schwacher Oxydationsmittel geht die Farbe sofort in Roth über.

Ich erwähnte vorhin, dass das rohe salzsaure Phenyltriamin sich bereits zur Darstellung des Amidochinoxalins eigne. Man verfährt dabei in der Weise, dass man das Chlorhydrat in Wasser löst und mit Magnesia versetzt. Dann erwärmt man gelinde und fügt einen geringen Ueberschuss der Mononatriumsulfitverbindung des Glyoxals hinzu; die Bildung der Chinoxalinbase erfolgt fast momentan. — Dieselbe wird durch wiederholtes Ausschütteln des stark alkalisch gemachten Reactionsgemisches mit Chloroform isolirt und durch Umkrystallisiren aus Aether oder wenig Wasser gereinigt.

Dem Amidochinoxalin kommt nach seiner Entstehung die Formel



zu. Es krystallisirt aus Aether in gelben Nadelchen, aus Wasser in mehreren Millimeter grossen kompakten Krystallen, die anscheinend Krystallwasser enthalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 158—159°. Vom Wasser, Alkohol und Chloroform wird es sehr leicht, weniger leicht von Aether und Benzol aufgenommen. Die ätherische sowie die Chloroformlösung fluoresciren gelbgrün, eine Beobachtung, die N. O. Witt bereits mitgetheilt hat.<sup>1)</sup> Es sublimirt nahezu unzersetzt. Eine Stickstoff-Bestimmung der Base ergab:

	Berechnet	Geunden
N	28.7	28.96 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 446.

Die Lösung des Amidochinoxalins in concentrirten Mineralsäuren ist intensiv violett gefärbt, beim Verdünnen der Lösung geht die Farbe in braunroth über. Von concentrirter Essigsäure wird die Base mit braunrother Farbe aufgenommen.

Die bisher dargestellten Salze enthalten alle nur ein Molekül einbasischer Säure auf ein Molekül Base.

Salzsaures Amidochinoxalin erhielt ich durch Eindampfen einer Lösung der Amidobase in Salzsäure bis zur Krystallisation, Auflösen der Krystalle in Alkohol und Ausfällen mit Aether; es entstanden auf diese Weise braune, grün schimmernde Blättchen von der Zusammensetzung  $C_8H_7N_3, HCl$ .<sup>1)</sup>

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.27	19.12 pCt.

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei etwa 215°.

Das Chlorplatinat, auf bekannte Weise dargestellt, wird in ziegelrothen schwerlöslichen Nadelchen erhalten, es hat die Formel  $(C_8H_7N_3)_2H_2PtCl_6$ .

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.7	27.7 pCt.

Amidochinoxalinsulfat  $(C_8H_7N_3)_2H_2SO_4$  wird als ziegelrothes Krystallpulver beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer concentrirten wässrigen Lösung der Amidobase erhalten. Es ist ziemlich schwerlöslich in Wasser und Alkohol.

	Berechnet	Gefunden
$H_2SO_4$	25.26	25.8 pCt.

Erwähnenswerth ist noch, dass das Amidochinoxalin in wässriger Lösung gelb gefärbte Niederschläge mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid giebt, welche sich in Salpetersäure resp. Salzsäure auflösen. Versetzt man eine Lösung der Base in Chloroform mit Brom, so findet die Bildung rother Kryställchen, vielleicht eines Perbromides, statt. Beim Zusatz von Salzsäure und Kaliumnitrit zu einer Lösung der Base in Wasser, wird ein braunrother schwerlöslicher Farbstoff gebildet.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auf die letzte Aeusserung des Hrn. O. N. Witt in diesen Berichten<sup>2)</sup> zurückzukommen.

Hr. Witt thut mir Unrecht, wenn er behauptet, ich wolle das Gebiet der Chinoxaline monopolisiren. Ich schrieb an der diesbezüglichen Stelle<sup>3)</sup> ausdrücklich, dass ich mir das Recht des ungestörten Weiterarbeitens auf dem Gebiete der Chinoxalinbasen »so-

<sup>1)</sup> Das Salz wurde, bei 100°, ebenso wie die folgenden, getrocknet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 914.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 488.

weit dieselben nach den von mir angegebenen allgemeinen Reactionen entstehen«, zu wahren wünsche.

Ich wurde zu dieser Bemerkung veranlasst durch die vorläufigen Angaben N. O. Witt's über die Condensation von Triamidobenzol mit Glyoxal und einigen anderen  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen, welche die Vermuthung aufkommen liessen, es beabsichtige Hr. Witt einen Eingriff in das bisher von mir bearbeitete Gebiet der Condensation von Orthodiaminen mit  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen. Die anderweitigen Untersuchungen Witt's stören zu wollen, lag mir selbstredend fern.

Zu jenem Proteste aber glaube ich berechtigt zu sein, denn es ist wohl eine allgemeine Sitte, dass man einem Chemiker die Ausarbeitung einer von ihm angegebenen allgemeinen Reaction für einige Zeit überlässt, sofern er die Absicht kund giebt, auf dem betr. Gebiete weiter zu arbeiten und sofern er durch die That zeigt, dass er auf dem betr. Gebiete weiter arbeitet. Gelegentliche Anwendungen der Reaction zu Constitutionsbestimmungen u. s. w. sind natürlich ausgenommen. Ohne diesen Grundsatz würde ja kein Chemiker im Stande sein, eine grössere Arbeit auszuführen, da er auf Schritt und Tritt in seinen Untersuchungen gestört werden könnte.

Uebrigens hat Hr. Witt selbst nach dem Grundsätze gehandelt, als er sich das weitere Studium der Eurhodine<sup>1)</sup> vorbehielt.

Aachen, den 14. Mai 1886.

---

**269. J. Plöchl: Bemerkung zu Hrn. Rebuffat's Abhandlung  
»Ueber die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden.«**

(Eingegangen am 14. Mai.)

In dem soeben erschienenen Heft No. 7 dieser Berichte (Abthlg. f. Referate S. 251) ist das Excerpt einer Abhandlung des Hrn. Rebuffat »Ueber die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden« enthalten, welche mich zu folgender Reclamation bestimmt.

Bekanntlich habe ich vor ein paar Jahren die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden aufgefunden und am Schluss meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte XVI, 2825) an die Fachgenossen die Bitte gerichtet, mir die weitere Ausarbeitung dieser Reaction, welche einer sehr allgemeinen Anwendung fähig ist, zu überlassen.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 448.