

fügung standen, hier gleichzeitig Ammoniak und Aceton sich bilden, so versteht man leicht, wie neben kleinen unveränderten Acetonmengen die grosse Zahl von Producten, welche Ammoniak aus Aceton erzeugt, entstehen und die Untersuchung der im Destillate enthaltenen einzelnen Verbindungen vereiteln musste.

Ich freue mich, am Schluss dieser Abhandlung Hrn. Dr. Wolfenstein für die Ausdauer, mit welcher er mich bei dieser Untersuchung unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen zu können.

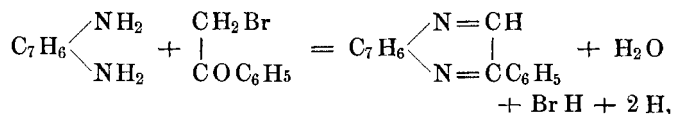
Berlin, im Januar 1890.

**27. Eug. Lellmann und A. Donner: Ueber die Constitution der aus 1-3-4-Toluyldiamin und Bromacetophenon entstehenden Chinoxaline.**

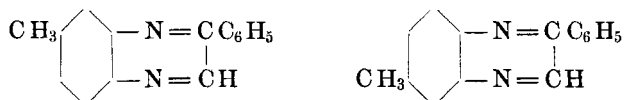
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns (Donner) hat in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Städel im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Darmstadt bisher nicht veröffentlichte Versuche über die Einwirkung von Bromacetophenon auf 1-3-4-Toluyldiamin ( $\text{CH}_3 = 1$ ) ausgeführt und gefunden, dass, wie schon Hinsberg<sup>1)</sup> beobachtet hatte, hierbei folgender Vorgang statthat:



d. h. es entsteht unter Austritt von Wasserstoff, welcher ein anderes Molekül Bromacetophenon zu Acetophenon reducirt, Phenyltoluchinoxalin. Ferner wurde nachgewiesen, dass in Uebereinstimmung mit der Theorie bei dieser Reaction zwei isomere Phenyltoluchinoxaline vom Schmelzpunkt  $136^\circ$  resp.  $79^\circ$  sich bilden, es blieb jedoch unentschieden, durch welche der beiden möglichen Constitutionsformeln:



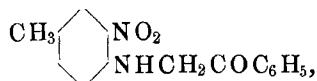
jede dieser Isomeren dargestellt wird.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 370.

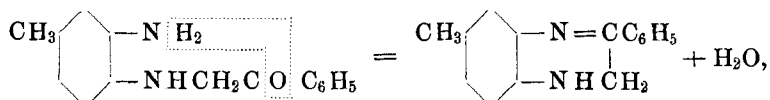
Behufs Lösung dieser Frage haben sich nun die in der Ueberschrift Genannten zu gemeinsamer Arbeit vereinigt.

Da von einem analytischen Vorgehen nicht viel zu hoffen war, so haben wir ein synthetisches Verfahren eingeschlagen und eines der beiden Chinoxaline nach Reactionen, welche keinen Zweifel über die Constitution der resultirenden Base lassen konnten, darzustellen gesucht.

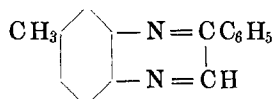
Wir gingen aus von dem Phenacylnitrotoluidin:



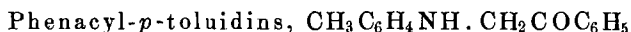
reducirten dieses zum Phenacyltoluyldiamin und gewannen aus diesem durch Austritt von Wasser sogleich ein Dihydrophenyltoluchinoxalin:



welches durch Oxydation in ein Phenyltoluchinoxalin von bekannter Constitution überging:



Behufs Darstellung des oben erwähnten Phenacylnitrotoluidins liessen wir zuerst Bromacetophenon und *m*-Nitroparatoluidin aufeinander wirken, ohne dass wir befriedigende Resultate erzielten. Nur als wir die alkoholische Lösung beider Substanzen *wochenlang* mit gebrannter Magnesia stehen liessen, erhielten wir eine kleine Menge bei 163° schmelzender Nadeln, die offenbar das gesuchte Product darstellten; mittlerweile hatten wir indessen gefunden, dass man durch Nitrirung des



viel leichter zum Ziel gelangt. Diese Substanz bildet sich leicht, wenn kalt gesättigte, alkoholische Lösungen von *p*-Toluidin und Bromacetophenon im Molecularverhältniss von 2 : 1 vereinigt werden; schon nach wenigen Minuten scheiden sich aus der Flüssigkeit unter Wärmeentbindung gelbliche Tafeln aus, welche sich beständig vermehren und den Gefässinhalt schliesslich in einen Krystallbrei verwandeln.

Die so erhaltene Substanz ist noch nicht reines Phenacyl-*p*-toluidin, sondern enthält noch ein Nebenproduct, von welchem es sich sowohl durch Behandeln mit heisser concentrirter Salzsäure als auch mit Alkohol trennen lässt. Im ersteren Falle geht die Base in das salzsaure Filtrat und scheidet sich beim Erkalten aus demselben als salz-

saures Salz in Form weisser Nadeln aus; letztere liefern beim Behandeln mit Natronlauge und Umkrystallisiren des entstandenen gelben amorphen Niederschlages aus Alkohol die freie Base rein und im krystallisirten Zustande.

Ebenso lässt sich die Reindarstellung der Base in der Weise ausführen, dass man das Rohproduct mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, und die Lösung vom ungelösten Theile durch ein in einem Heisswassertrichter befindliches Faltenfilter trennt.

Bei Anwendung der geeigneten Menge Alkohol scheidet sich die Base aus dem Filtrate direct in reinem Zustande aus.

Die Base krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelb gefärbten Tafeln, welche bei  $134^{\circ}$  schmelzen. In Benzol ist die Verbindung leicht löslich, schwerer im Alkohol, Eisessig und erwärmter concentrirter Salzsäure. Das salpetersaure sowie das salzsaure Salz krystallisiren in weissen Nadeln; beide werden schon durch heisses Wasser unter Gelbfärbung zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Base farblos auf; hinreichend verdünnte Salpetersäure löst dieselbe ebenfalls, scheidet sie jedoch bald als salpetersaures Salz wieder aus. Gegen Wärme ist der Körper, vermuthlich wegen seiner Neigung zur Indolbildung, sehr empfindlich; es darf daher beim Trocknen eine Temperatur von  $60^{\circ}$  nicht überschritten werden. Alkoholische Lösungen färben sich beim Erwärmen roth.

0.1730 g lieferten 10 ccm Stickstoff bei  $19^{\circ}$  und 732 mm.

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
N 6.22	6.39 pCt.

Aus dem bei der Extraction der Base aus dem Rohproducte ungelöst bleibenden Theile lässt sich durch Auskochen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Xylol der neben dem Phenacyltoluidin gebildete Körper in reinem Zustande in Form kurzer, weisser Nadeln erhalten. Er schmilzt erst bei  $255^{\circ}$ , ist äusserst schwer löslich in concentrirter Salzsäure, Alkohol und Benzol und wird durch Erwärmen mit Natronlauge nicht verändert. Da die Verbindung sich als stickstoffhaltig erwies, so legten die äusserst schwache Basicität und der hohe Schmelzpunkt derselben die Vermuthung nahe, dass in dem Körper das

Diphenacyl-*p*-toluidin,  $CH_3C_6H_4N(CH_2COC_6H_5)_2$ ,

vorliege. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte diese Annahme.

0.3165 g Substanz lieferten 11.5 ccm Stickstoff bei  $13^{\circ}$  und 734 mm.

Ber. für $C_{23}H_{21}O_2N$	Gefunden
N 4.08	4.15 pCt.

Phenacyl-*m*-nitro-*p*-toluidin,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{3}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{NHCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5}$ .

Das unter verschiedenen Bedingungen geprüfte Verhalten des Phenacyltoluidins gegen Salpetersäure zeigte, dass diese Base äusserst leicht durch letztere angegriffen und in Nitroverbindungen übergeführt wird. Eine 22 procentige wässrige Salpetersäure ist bereits im Stande, die Base in eine Mononitroverbindung umzuwandeln, während eine 65 pCt.  $\text{NO}_3\text{H}$  enthaltende Säure bereits eine Dinitroverbindung erzeugt.

Um erstere darzustellen, brachten wir das Phenacyltoluidin mit der 30fachen Menge einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.138 zusammen.

Die Base nimmt unter dem Einflusse der Säure zunächst in Folge von Nitratbildung eine weisse Farbe an, welche bald in ein immer intensiver werdendes Gelb übergeht, während gleichzeitig ein Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Da die bereits nitrirten Theilchen der Base andere unveränderte leicht umhüllen und vor dem Angriffe der Säure schützen, so ist es zweckmässig, die Base mit der Säure im Mörser zu einer gleichmässigen Mischung anzureiben und während des Stehens die Mischung noch einige Male im Mörser zu verreiben. Nach 48 stündigem Stehen wurde die Mischung in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Substanz getrennt. Das erhaltene Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in Form goldgelber Nadeln erhalten, welche bei  $163-165^\circ$  unter Zersetzung schmolzen.

Bei der Darstellung des Körpers ist besondere Sorgfalt auf eine möglichst vollständige Nitrirung zu legen, da sich aus einem Gemische von Nitroverbindung und Base erstere kaum völlig isoliren lässt.

Eine Stickstoffbestimmung der bei  $60^\circ$  getrockneten Substanz ergab: 0.2040 g Substanz lieferten 18.8 ccm Stickstoff bei  $22^\circ$  und 734 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
N 10.37	10.07 pCt.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Chloroform — aus welch' letzterem sie sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in prismatischen Krystallen ausscheidet —, schwerer in Alkohol.

Durch seinen Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften identificirt sich der Körper mit der aus *m*-Nitro-*p*-toluidin und Bromaceto-phenon gewonnenen Verbindung, sodass über die Stellung der Nitrogruppe kein Zweifel herrschen kann.

Dinitrophenacyl-*p*-toluidin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$ .

Unsere ersten Nitrirungsversuche des Phenacyltoluidins waren mit einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 ausgeführt; in dieser löst sich die Base leicht auf, und aus der Lösung scheidet sich nach

kurzer Zeit das Dinitroderivat als gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Man fügt dann Wasser hinzu, sammelt den Niederschlag und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

Die so erhaltene Verbindung bildet goldgelbe Nadeln, welche bei  $156^{\circ}$  unter lebhafter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Der Körper löst sich schwer in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform; beim Erhitzen mit Natronlauge geht er mit rother Farbe unter Zersetzung in Lösung.

Eine Stickstoffbestimmung der bei  $60^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab: 0.1677 g Substanz lieferten 20.5 ccm Stickstoff bei  $22^{\circ}$  und 736 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_5N_3$	Gefunden
N 13.33	13.39 pCt.

#### Reduction des Phenacyl-*m*-nitro-*p*-toluidins.

Wird das Phenacyl-*m*-nitro-*p*-toluidin mit reducirenden Agentien zusammengebracht, so geht es in die zugehörige Amidoverbindung Phenacyltoluyldiamin über, welche aber nicht beständig ist, sondern sogleich in Wasser und Dihydrophenyltoluchinoxalin zerfällt. Aber auch dieses Dihydroproduct konnte nicht im Zustande der Reinheit dargestellt werden, da es ausserordentlich oxydirbar ist und schon an der Luft schnell in Phenyltoluchinoxalin übergeht.

Zur Ausführung dieser Umsetzungen wurde das fein zerriebene und durch ein feinmaschiges Drahtnetz gesiebte Phenacylnitrotoluidin in eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in concentrirte Salzsäure eingetragen. Unter dem Einflusse des Reduktionsmittels verlor die Nitroverbindung ihre goldgelbe Farbe, so dass nach 24stündigem Stehen ein gelblich-weisser Niederschlag in der Flüssigkeit vorhanden war, welcher, nachdem zuvor die Reaction noch durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt war, auf einem Filter gesammelt wurde.

Beim Auswaschen dieses Niederschlages ging die gelblich-weiße Farbe desselben in Schwarz über; das bisher nur wenig gefärbte Filtrat lief jetzt rothbraun gefärbt ab und begann, eine weiße Substanz auszuschcheiden. Beim Stehen an der Luft ging auch die schwarze Farbe des auf dem Filter verbliebenen Niederschlages mehr und mehr in Weiss über; eine geringe Menge desselben, auf einem Uhrglase in feuchtem Zustande ausgebreitet, war nach 12stündigem Stehen in weiße Nadeln verwandelt. Die Lösung der noch schwarzen Substanz in Alkohol war rothbraun, welche Farbe beim Zusatze oxydirender Mittel — wie Eisenchlorid eines Tropfens starker Salpetersäure, — verschwand und einer Ausscheidung weisser Nadeln Platz machte.

Das auf dem Filter gesammelte, schon theilweise oxydirte Reduktionsproduct wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter Natronlauge versetzt. Die sich beim Stehen der Flüssigkeit ausscheidenden

Nadeln zeigten nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 79°. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz roth, mit concentrirter Salzsäure gelb. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe der rothen schwefelsauren Lösung unter Abscheidung der freien Base. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, sublimirt die Substanz, ohne Zersetzung zu erleiden. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und concentrirten Mineralsäuren, schwer in Wasser. In der salzsauren Lösung rufen Goldchlorid, Platinchlorid und Kaliumbichromat gelbgefärbte krystallinische Niederschläge hervor, in concentrirter Lösung auch Quecksilberchlorid.

0.1205 g lieferten 0.3630 g Kohlendioxyd und 0.0650 g Wasser.

0.1580 g lieferten 18 ccm Stickstoff bei 25° und 734 mm.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$	Gefunden
C 81.81	82.15 pCt.
H 5.45	5.99 »
N 12.72	12.26 »

Besonders charakteristisch ist die durch Versetzen der in Eisessig gelösten Base mit einer Eisessiglösung von Quecksilberchlorid als Niederschlag entstehende Quecksilberverbindung, welche aus Eisessig in fast weissen Nadeln krystallisirt und bei 223° schmilzt.

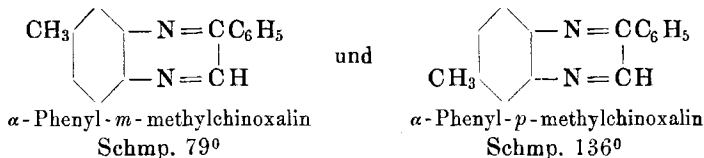
Die Quecksilberbestimmung dieser Verbindung ergab:

I. 0.3710 g Substanz lieferten 0.1740 g Schwefelquecksilber.

II. 0.4350 g Substanz lieferten 0.2035 g Schwefelquecksilber.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HgCl_2$	Gefunden	
	I.	II.
Hg 40.70	40.42	40.34 pCt.

Das hier beschriebene Phenyltoluchinoxalin identificirt sich durch seinen Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften mit dem einen von den aus Toluyldiamin und Bromacetophenon gewonnenen, so dass für das andere nur noch eine Formel übrig bleibt. Wir haben demnach:



wenn wir die Stellung der Methylgruppe auf das dem Phenylreste am nächsten stehende Stickstoffatom beziehen.