

91. W. Autenrieth und O. Hinsberg: Ueber einige
Derivate des *o*-Toluyldiamins.

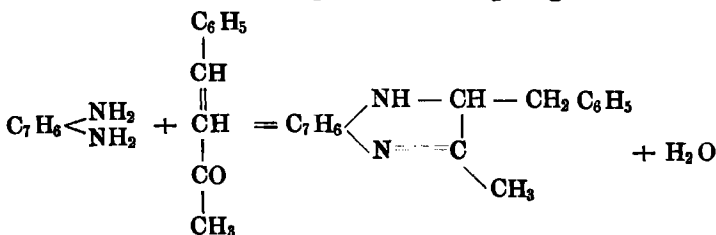
(Eingegangen am 18. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Sauerstoff-, oder Halogen- und Sauerstoff in α -Stellung enthaltenden Verbindungen, welche mit Orthodiaminen unter Bildung von Chinoxalinen und Azinen reagiren, wurden von dem Einen von uns¹⁾ in fünf Klassen eingetheilt, nämlich α -Diketone (Glyoxal), α -Ketonsäuren (Oxalsäure), α -Halogenketone, α -Halogen-carbonsäuren und Orthochinone.

Dieses Schema ist in neuerer Zeit in verschiedenen Richtungen erweitert worden. Witt²⁾ wies nach, dass auch monoalkyirte Orthodiamine von der Formel $C_x H_g < \begin{smallmatrix} NHR \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ mit α -Diketonen und Orthochinonen reagiren und zwar unter Bildung von Azoniumbasen. Dagegen scheinen die symmetrisch dialkyirten Orthodiamine von der Formel $C_x H_g < \begin{smallmatrix} NHR \\ NHR \end{smallmatrix}$, nicht mehr zur Azinbildung geeignet zu sein.³⁾

Ferner zeigte Otto Fischer,⁴⁾ dass α -Oxyketone zur Bildung von Azinen und Chinoxalinen befähigt sind, während Nietzki und Kehrmann⁵⁾ denselben Nachweis für α -Oxy-Parachinone führten. v. Pechmann⁶⁾ erwähnt schliesslich in seiner Abhandlung über α -Isonitrosoketone, dass auch Vertreter dieser Körperklasse mit Orthodiaminen unter Chinoxalinbildung reagiren können.

Die vorliegende Abhandlung bringt einige Versuche mit Substanzen, welche neuen Körperklassen angehören, bezüglich ihrer Fähigkeit Chinoxaline zu bilden. Es ergab sich, dass die Mandelsäure, eine α -Oxysäure, anscheinend nicht im Stande ist, sich mit Toluyldiamin zu dem Hydrooxyphenyltoluchinoxalin zu condensiren. Auch das Benzalaceton, das nach folgender Gleichung reagiren könnte:



erfüllte die gehegten Erwartungen nicht. Einige weitere Versuche mit

1) O. Hinsberg: Ann. Chem. Pharm. 237, 328.

2) O. N. Witt, diese Berichte XX, 1183.

3) O. Hinsberg: Ann. Chem. Pharm. 265, 192.

4) O. Fischer, diese Berichte XXIV, 719 und 1870.

5) Nietzki und Kehrmann, diese Berichte XX, 3150.

6) v. Pechmann, diese Berichte XX, 2544.

Oxalessigester aus der Klasse der α -Ketonsäuren und mit Chloracetessigester, der sowohl als α -Chlorketon wie als α -Chlorcarbonsäure reagiren könnte, ergaben, dass der erstere Körper in normaler Weise reagirt, während der zweite eigenthümlicher Weise nicht in ein Chinoxalinderivat überzuführen war.

Mandelsäure und Toluylendiamin.

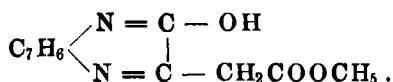
Schmilzt man äquivalente Mengen der beiden Substanzen längere Zeit bei 100°, so resultirt eine Schmelze, welche sich in Säuren auflöst, ein Beweis dafür, dass ein basischer Körper gebildet worden ist. Derselbe wird durch Natronlauge in amorphen Flocken gefällt, welche durch Auflösen in Alkohol nicht in krystallinische Form gebracht werden konnten. Das ganze Verhalten der Substanz zeigt, dass sie nicht zu der Klasse der hydrirten Chinoxaline gehört, denn sie lässt sich weder durch Kaliumbichromat, noch durch Eisenchlorid oder salpetrige Säure in das schon bekannte Oxyphenyltoluchinoxalin überführen. Eine weitere Untersuchung des Körpers haben wir, als nicht in den Plan unserer Untersuchung gehörend, bisher nicht vorgenommen.

Toluylendiamin und Benzalaceton.

Aequivalente Mengen der beiden Substanzen vereinigen sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur (230°), wie auch beim Kochen mit Eisessig. Das Reactionsproduct ist in beiden Fällen ein braunes halbfestes Harz. Salzsäure entzieht demselben etwas unverändertes Diamin, sowie grössere Mengen von Benzenyltoluylendiamin (Schmp. 240°). Der zurückbleibende, in Salzsäure unlösliche Theil ist harzartig und nicht krystallisirbar. Der Verlauf der Reaction ist hiernach sehr complicirt und von dem theilweisen Zerfall des Moleküls des Benzalacetons begleitet, wie das Auftreten der Benzenylbase beweist. Chinoxalinderivate entstehen, wie schon erwähnt, bei der Reaction nicht.

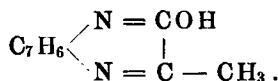
Toluylendiamin und Oxalessigester.

Die Vereinigung der beiden Substanzen geht schon in der Kälte, am besten in essigsaurer Lösung, vor sich. Das entstehende Product ist gelb gefärbt und hat den Schmelzpunkt 172—73°; seine Analysen stimmen für die Formel des Oxytoluchinoxalinessigsäureesters



	Gefunden	Berechnet
C	63.51	63.41 pCt.
H	5.96	5.69 „

Die Substanz ist in Wasser kaum, in Alkohol und Eisessig mässig löslich; von Aether wird sie nur in geringem Maasse aufgenommen. Sie zeigt das Verhalten eines Phenols, da sie von verdünnter kalter Natronlauge, und zwar farblos, aufgenommen wird, während Sodalösung in der Kälte nicht einwirkt. Beim längeren Kochen mit Natronlauge wird nicht nur Alkohol, sondern auch Kohlendioxyd abgespalten und es resultirt eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Oxymethyltoluchinoxalins



	Gefunden	Berechnet
C	68.61	68.96 pCt.
H	5.96	5.75 »

Unser Präparat zeigte den Schmelzpunkt $217-18^\circ$, während für ein, durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Toluyldiamin entstehendes Product früher der Schmelzpunkt 220° angegeben wurde.¹⁾ Da Letzteres wahrscheinlich ein Gemenge der beiden Isomeren: *m*-Methyl- α -Oxy- β -Methylchinoxalin und *p*-Methyl- α -Oxy- β -Methylchinoxalin ist,²⁾ muss man annehmen, dass auch die Einwirkung des Oxalessigesters auf Toluyldiamin unter Bildung der beiden möglichen Isomeren verläuft, dass also das eben beschriebene Product vom Schmelzpunkt $172-73^\circ$ ein zusammenkrystallisirendes Gemenge derselben darstellt.

Toluyldiamin und Chloracetessigester.

Die beiden Substanzen vereinigen sich unter Wasseraustritt zu einem Condensationsproducte, welches leicht erhaltbar ist, wenn man moleculare Mengen in kaltem Alkohol auflöst und die Mischung ruhig stehen lässt. Die Flüssigkeit erfüllt sich dann ziemlich rasch mit farblosen Nadeln der neuen Verbindung, welche nach dem Auswaschen mit Alkohol analysenrein sind:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$
	I.	II.	
C	58.76	—	58.11 pCt.
H	7.07	—	6.33 »
N	10.66	10.4	10.43 »

In den Mutterlauge findet sich etwas salzsaures Toluyldiamin, wenig Aethenyltoluyldiamin, sowie eine weitere Menge des Condensationsproductes.³⁾

¹⁾ Hinsberg: Ann. Chem. Pharm. 327, 351.

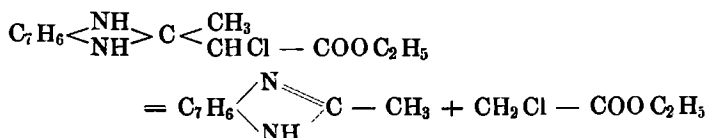
²⁾ Hinsberg: Ann. Chem. Pharm. 248, 79.

³⁾ Ausserdem ist noch eine rothgefärbte harzige Substanz vorhanden.

Dasselbe schmilzt beim raschen Erhitzen auf 110° zu einer farblosen Flüssigkeit; es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in heissem Alkohol, sowie in Aether. Durch Mineralsäuren wird die Substanz in Chloracetessigäther und ein Salz des Toluylendiamins gespalten. Alkalien rufen dieselbe Zersetzung hervor, doch ist hier der Chloracetessigäther, da er weiter verändert wird, nicht nachweisbar. Diese leichte Spaltbarkeit der Substanz, sowie die Ergebnisse der Analyse machen es sehr wahrscheinlich, dass ihre Constitution die folgende ist:



dass sie also analog dem Condensationsproduct aus Acetessigester und Toluylendiamin zusammengesetzt ist.¹⁾ In der That können beide Körper auch sehr leicht in dasselbe Umsetzungsproduct, Aethenyltoluylendiamin, übergeführt werden. Bei der Acetessigester Verbindung gelingt dies nach Ladenburg und Rügheimer durch Schmelzen bei 108° , bei dem Chloracetessigestertoluylendiamin dagegen schon durch Kochen der verdünnt alkoholischer Lösung. Die Zersetzung ist in letzterem Falle offenbar zunächst die folgende:



Der bei der Reaction gebildete Chloressigester macht sich auch leicht durch den Geruch bemerkbar. Da aber die Aethenylbase theilweise in Form des Chlorhydrates in der alkoholischen Lösung vorhanden ist, muss ein Theil des Esters unter Abspaltung von Salzsäure weiter verändert worden sein.

Dieselben Producte, nämlich Aethenyltoluylendiamin, Salzsäure, Chloressigester und ausserdem unverändertes Toluylendiamin lassen sich leicht nachweisen, wenn man Toluylendiamin (3 Mal) mit Chloracetessigester (2 Mal) für sich oder bei Gegenwart von Alkohol einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Ueberführung des Condensationsproductes in ein Chinoxalinderivat ist bisher nicht gelungen; es scheint, dass die Bildung eines Sechsrings nicht mehr möglich ist, wenn einmal die Atomgruppierung des Fünfringes vorhanden ist.

Freiburg i. Brsg. Prof. Baumann's Laboratorium.

¹⁾ Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte XII, 953.