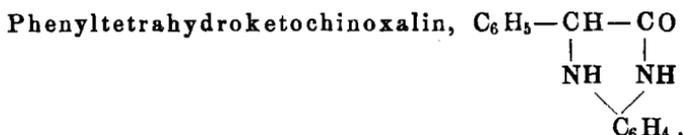


140. M. Georgescu: Ueber einige Tetrahydroketo-chinoxaline.

(Eingegangen am 11. März.)

Im letzten Hefte dieser Berichte theilen die HHrn. Autenrieth und Hinsberg¹⁾ mit, dass sie bei der Einwirkung von Orthodiaminen auf Mandelsäure Hydrochinoxaline nicht hätten erhalten können. Diese Mittheilung nöthigt mich, im Folgenden einige in derselben Richtung von mir angestellte Versuche zu veröffentlichen, welche mich im Gegensatz zu Autenrieth und Hinsberg zu den gesuchten Verbindungen führten.

Der Misserfolg der HHrn. Autenrieth und Hinsberg liegt nämlich lediglich in dem von ihnen benutzten Verfahren, bei dem sie das Gemisch gleicher Moleküle Orthodiamin und Mandelsäure einfach trocken auf 100° erhitzen.

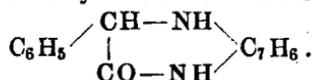


Ich verfuhr für die Darstellung des Condensationsproductes von Ortho-Phenylendiamin und Mandelsäure so, dass ich gleiche Moleküle Ortho-Phenylendiaminchlorhydrat und Mandelsäure in concentrirter wässriger Lösung 16—20 Stunden am Rückflüsskühler kochte. Wird diese Lösung nach dem Erkalten mit Sodalösung versetzt, so fällt die gesuchte Verbindung als flockiger Niederschlag aus. Der so erhaltene Körper mit heissem Wasser ausgewaschen, mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und durch Thierkohle entfärbt, bildet fast farblose Blättchen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₂ ON ₂
C	74.38	75.00 pCt.
H	5.44	5.35 „
N	12.43	12.50 „

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in heissem Wasser, wenig löslich in Aether. Mit Kalilauge gekocht bleibt sie unverändert. Schmp. 201—202°.

Phenyltetrahydroketo-toluchinoxalin,

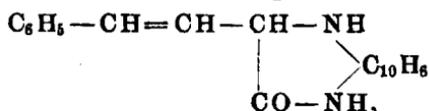


Benutzt man in dem vorstehenden Versuch statt des salzsauren Phenylendiamins das salzsaure Ortho-Toluyldiamin, so erhält man das

¹⁾ Diese Berichte Heft 4.

Ebenso wurde bei Anwendung von *o*-Naphtylendiaminsalz in obiger Reaction:

Cinnamyltetrahydroketonaphtochinoxalin,



erhalten. Schmelzpunkt 174°.

	Gefunden	Ber. für C ₂₀ H ₁₆ ON ₂
N	9.31	9.33 pCt.

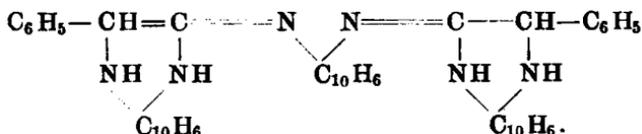
Orthonaphtylendiamin und Mandelsäure.

Verschieden von salzsaurem Phenylendiamin (resp. Tolnylendiamin) verhält sich das salzsaure Naphtylendiamin gegen Mandelsäure und Phenyl-β-milchsäure.

Gleiche Moleküle salzsauren *o*-Naphtylendiamins und Mandelsäure lösten sich vollständig in Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Diese Lösung auf dem Wasserbade einige Stunden am Rückflüsskühler erwärmt, schied nach dem Erkalten eine dunkelrothe Verbindung aus, deren Menge sich nach einigen Tagen noch vermehrt. Die Verbindung wird filtrirt, mit heissem Alkohol gewaschen, auf Porzellan getrocknet und aus siedendem Anilin umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung erhält man mikroskopische schön ziegelrothe Kryställchen, die bei 360° noch nicht schmelzen. Die Analyse ergab:

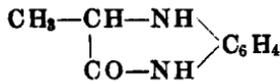
	Gefunden		Ber. für C ₄₆ H ₃₄ N ₆
	I.	II.	
C	82.05	82.00	82,38 pCt.
H	4.83	5.05	5.07 >
N	12.72	—	12.53 >

Der Körper ist wohl als ein weiteres Condensationsproduct von *o*-Naphtylendiamin mit Phenyltetrahydroketonaphtochinoxalin von folgender Constitution aufzufassen:



Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in siedendem Alkohol, Benzol und Xylol; löslich in Phenol und siedendem Anilin. Siedender Eisessig löst dieselbe wenig, mit rauchender Salzsäure bildet sie ein pulverförmiges dunkelviolettes Salz.

Das entsprechende Methyltetrahydroketoquinolin,



erhielt ich nach einigen missglückten Versuchen in derselben Weise mittelst des *o*-Phenylendiaminchlorhydrats. Schmelzpunkt 177°.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₀ ON ₂
N	17.06	17.28 pCt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

141. C. Liebermann und A. Hartmann: Ueber die Condensationen der Zimmt- und Allozimmtsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Unsere vor Kurzem mitgetheilte Untersuchung¹⁾ über die Condensationen, welche die Zimmt- und Allozimmtsäure mit Phenol und Resorcin eingehen, haben wir etwas weiter in der Absicht fortgesetzt, die Ausdehnungsfähigkeit dieser Reaction zu prüfen. Dies sollte namentlich auch in der Richtung geschehen, ob die Zimmtsäuren, ähnlich wie das Styrol in den Versuchen von Krämer und Spilker²⁾ auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirbar seien. Es hat sich herausgestellt, dass auch nach dieser Richtung die Zimmtsäuren eine sehr grosse Reactionsfähigkeit besitzen. Leider wurden die Ergebnisse vielfach durch die geringe Krystallisationsfähigkeit der Reactionsproducte erschwert und beeinträchtigt. Wir begnügen uns daher hier vorläufig mit denjenigen Angaben, welche auf die Vervollständigung des Bildes der Reaction Bezug haben.

Die Condensationen der Zimmtsäure mit Phenolen verlaufen übrigens nicht blos, wie in der vorigen Abhandlung, gegensätzlich zu denen der Allozimmtsäure, angegeben wurde bei erhöhter, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man der Reaction nur die genügende Zeit lässt. Nach mehreren Monaten gaben Zimmtsäure

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2582.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3169 und 3269.