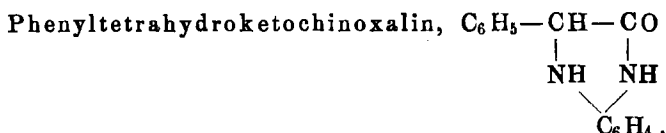


140. M. Georgescu: Ueber einige Tetrahydroketo-chinoxaline.

(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.

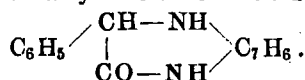


Ich verfuhr für die Darstellung des Condensationsproductes von Ortho-Phenylendiamin und Mandelsäure so, dass ich gleiche Moleküle Ortho-Phenylendiaminchlorhydrat und Mandelsäure in concentrirter wässriger Lösung 16—20 Stunden am Rückflüsskühler kochte. Wird diese Lösung nach dem Erkalten mit Sodalösung 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,



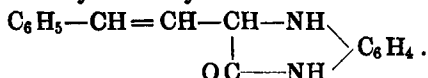
Benutzt man in dem vorstehenden Versuch statt des salzsauren Phenylendiamins das salzsaure Ortho-Toluyldiamin, so erhält man das

¹⁾ Diese Berichte Heft 4.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}ON_2$
C	75.85	76.19 pCt.
H	6.79	6.35 >
N	11.63	11.11 >

Die Verbindung ist in heissem Alkohol schwer löslich, unlöslich in Wasser und Aether, und bleibt beim Kochen mit Kalilauge oder alkoholischem Kali unverändert. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 240° .

Cinnamyltetrahydroketochoinoxalin,

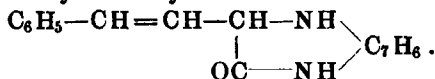


Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine wässrige Lösung gleicher Moleküle salzsauren Phenylendiamins und Phenyl- α -oxycrotonsäure in zugeschmolzenem Rohr auf $130-140^{\circ}$ erhitzt. Nach 14stündigem Erhitzen ist die Phenyl-oxycrotonsäure verschwunden, während im Rohr ein dickes und schweres Oel unter dem Wasser sich befindet. Durch Decantiren wurde das Oel von der wässrigen Lösung getrennt. Der Luft ausgesetzt, erhärtete es nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche in heissem Alkohol und heissem Wasser löslich war. Die im Rohr enthaltene wässrige Schicht enthält noch etwas derselben Substanz, die auf Zusatz von Ammoniak oder Sodalösung als flockiger Niederschlag fällt. Beide bilden nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol und Entfärbung durch Thierkohle schöne schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt $223-224^{\circ}$ liefert.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_2$
C	76.53	76.80 pCt.
H	6.01	5.40 >
N	11.42	11.20 >

Die Verbindung ist in siedendem Wasser und in Kalilauge unlöslich, löslich in heissem Alkohol.

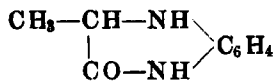
Cinnamyltetrahydroketo-toluchinoxalin,



Salzsaures Ortho-Toluyldiamin wirkt ganz ebenso auf Phenyl- α -oxycrotonsäure ein; es giebt die entsprechende Verbindung, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol fast farblose Krystalle bildet, die bei $185-186^{\circ}$ schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}ON_2$
C	77.11	77.27 pCt.
H	6.18	6.06 >
N	10.69	10.60 >

Das entsprechende Methyltetrahydroketo-chinoxalin,



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.