

348. O. Hinsberg: Ueber Methylhydroxytoluchinoxalin und die Constitution der aus α -Oxysäuren und Orthodiaminen entstehenden Verbindungen.

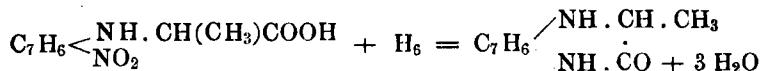
(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor einiger Zeit theilten Autenrieth und Hinsberg¹⁾ der Gesellschaft in einer kleinen Abhandlung ihre Beobachtungen über die Einwirkung von Mandelsäure auf Orthotoluyldiamin mit. Die Verfasser kamen zu dem Schlusse, dass durch Vereinigung der beiden Substanzen unter Wasseraustritt kein Chinoxalinderivat entsteht. Bald darauf (diese Berichte XXV, 952) ist Herr Georgescu zu einer ganz anderen Anschauung gelangt; er nimmt an, dass die bei der Condensation von aromatischen Orthodiaminen mit Mandelsäure und anderen α -Oxysäuren entstehenden Substanzen Derivate des Tetrahydroketochinoxalins sind. Einen Beweis für die Constitution derselben als Chinoxalinderivate bringt Herr Georgescu jedoch nicht, ebensowenig wie Autenrieth und Hinsberg in der oben citirten Abhandlung einen Beweis für ihre gegentheilige Behauptung geführt haben.

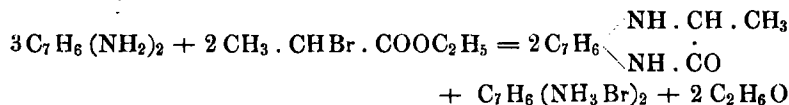
Ich habe mich bemüht, diesen noch ausstehenden Beweis, wie folgt, zu erbringen.

Bei der Einwirkung von Milchsäure auf *o*-Toluyldiamin bei 130° entsteht eine Substanz $C_{10}H_{12}N_2O$, welcher Herr Georgescu die Formel $C_7H_6 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ giebt. Eine Verbindung von dieser

Constitution wird nun auch erhalten, wenn man die Nitroverbindung $C_7H_6 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} \end{matrix}$ mit Zinn und Salzsäure reducirt.



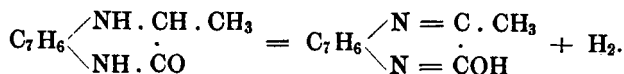
oder wenn man α -Brompropionsäureester auf *o*-Toluyldiamin einwirken lässt.



Ich habe die beiden zuletzt angeführten Reactionen genauer studirt und nachgewiesen, dass das Reactionsproduct sicher ein ächtes Chin-

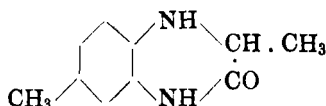
¹⁾ Diese Berichte XXV, 604. Auf dem Correcturbogen unserer Abhandlung hatten wir unsere ursprüngliche Bemerkung, dass die aus Mandelsäure und Toluyldiamin darstellbare Verbindung nicht krystallisirt, durch die Angabe, jene Verbindung sei krystallisirt erhalten worden, ersetzt. Die Aenderung ist aus Versehen nicht zum Abdruck gelangt. Hinsberg.

oxalinderivat von der angegebenen Constitution ist, denn es geht schon durch schwache Oxydationsmittel unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das Methoxytoluchinoxalin mit tertiärem Ring über:



Da nun die von Hrn. Georgescu aus Milchsäure und Toluylendiamin erhaltene Substanz völlig andere Eigenschaften besitzt, hat sie sicher nicht die von ihrem Darsteller angegebene Constitution. Sie ist, da ihre Bildungsweise eine andere Formulierung des Sechsringes unmöglich macht, überhaupt nicht als Chinoxalinderivat zu betrachten, sondern gehört sehr wahrscheinlich zu der Klasse der Hübner'schen Anhydrobasen. Dasselbe gilt für die übrigen aus α -Oxysäuren und *ar.*-Orthodiaminen darstellbaren Verbindungen; auch sie sind als Derivate der Anhydrobase $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{N} \rangle \text{CH}$ zu betrachten.

m-Methyl- α -Oxy- β -methylhydrochinoxalin aus *o*-Nitrotolualanin,



Zur Herstellung des Ausgangsmaterials, des Nitrotolualanins bringt man 2 Mol. Nitrotoluidin (Schmp. 114°) mit einem Mol. Brompropionsäure in einem trocknen Kölbchen zusammen und erhitzt im Oelbade einige Stunden lang vorsichtig auf 115—120°. Das Reactionsproduct, welches nach Verlauf dieser Zeit theilweise krystallinisch erstarrt ist, wird mit verdünnter Natronlauge erwärmt; die erhaltene gelbrothe Lösung wird zunächst durch Filtration, dann durch Ausschütteln mit Aether von unverändertem Nitrotoluidin getrennt.

Versetzt man die alkalische Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure, so fällt das nitrirte Tolualanin als gelbrothes bald erstarrendes Oel aus. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen; sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und ertheilt den Lösungen eine intensiv rothgelbe Farbe. Schmp. 148°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$
N 12.4	12.5 pCt.

Die Reduction des Nitrokörpers vollzieht sich sehr glatt, wenn man Zinn und mässig concentrirte Salzsäure auf ihn einwirken lässt.

Nach dem Einengen der nahezu farblosen Reductionsflüssigkeit krystallisirt ein grosser Theil des Reductionsproductes in Form des Zinndoppelsalzes in farblosen oder schwach gelblichen Nadelchen aus. Dieselben werden abfiltrirt, in wenig heissem Wasser unter Zusatz von Weinsäure gelöst und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Das ausfallende Hydrooxymethyltoluchinoxalin ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein.

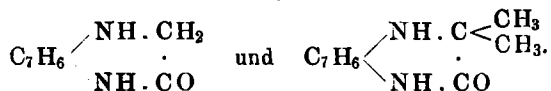
Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in schneeweissen Blättchen vom Schmp. 157°; sie ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim längeren Liegen an der Luft verändert sie sich leicht etwas, der Schmp. wird dann um einige Grade heruntergedrückt. Bei der Verbrennung mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat wurden für die Formel $C_{10}H_{12}N_2O$ stimmende Zahlen erhalten, dagegen fiel der Kohlenstoffgehalt bei der Verbrennung mit reinem Bleichromat stets 0.6—0.7 pCt. zu hoch aus.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	68.18	68.8	68.8	68.22 pCt.
H	6.81	7.17	7.4	7.02 »

Das hydrirte Oxymethyltoluchinoxalin löst sich in verdünnten Mineralsäuren farblos auf; von Kali- oder Natronlauge wird es zwar in der Wärme auch reichlich gelöst, beim Abkühlen der Lösung krystallisirt aber ein Theil der Verbindung unverändert aus und kann durch Aether aufgenommen werden. Die sauren Eigenschaften des Körpers sind demnach schwächer wie diejenigen des homologen

Hydroxytoluchinoxalins, $C_7H_6 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \cdot \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$, welches ein gut charakterisirtes Natronsalz giebt; es ist dies dem Eintritt der positiven Methylgruppe in das Molecül der Verbindung zuzuschreiben.

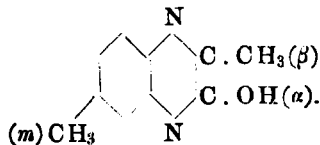
In Bezug auf ihre Oxydationsfähigkeit steht die Substanz in der Mitte zwischen den Verbindungen



Erstere wird schon durch den Sauerstoff der Luft verändert und in das tertiäre Chinoxalinderivat übergeführt; letztere ist nur noch gegen stärkere Oxydationsmittel z. B. Silbernitrat empfindlich und geht mit diesen nicht mehr in ein gut charakterisirtes um 2 Wasser-

1) Die Analysen I und II wurde mit Bleichromat; III mit dem Gemisch von Bleichromat und Kupferoxyd ausgeführt. Dasselbe gilt für die weiter unten angeführten Analysen des Methylhydroxytoluchinoxalins.

stoffatome ärmeres Oxydationsproduct über¹⁾. Der in Rede stehende Körper ist nun gegen den Sauerstoff der Luft z. B. beim Durchleiten von Luft durch eine alkalische oder saure Lösung nahezu beständig²⁾; durch Jod und Sodalösung oder durch Silbernitrat und Ammoniak wird er aber glatt in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Methyloxyluchinoxalin vom Schmelzpunkt 237° übergeführt, welches schon früher als secundäres Product der Einwirkung von Brompropionsäureester auf *o*-Toluyldiamin dargestellt wurde. Der Körper hat gemäss seiner Entstehung aus dem Nitrotolualanin die Constitution:



Charakteristisch für die hydrirte Verbindung ist ihr Verhalten gegen Natriumnitrit in verdünnter saurer Lösung³⁾, es entsteht ein voluminöser Niederschlag feiner weisser Nadelchen, welche aus dem

Nitrosamin der Hydroverbindung: C_7H_6 $\begin{matrix} \text{NO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{---} \quad \text{CH} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{matrix}$ bestehen.

Dasselbe löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird es zersetzt, ebenso beim raschen Erhitzen auf ungefähr 220°. Mit Phenol und Schwefelsäure tritt die Liebermann'sche Reaction ein. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_2$
N	20.0	20.4 pCt.

Hydromethyloxyluchinoxalin aus Toluyldiamin und α -Brompropionsäureäther.

Die Reaction ist schon bei einer früheren Gelegenheit studirt worden⁴⁾, ohne dass es jedoch gelang, das erste Product derselben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 71.

²⁾ Bei Gegenwart anderer leicht oxydirbarer Stoffe z. B. Toluyldiamin wird die Substanz allerdings auch durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. (Ann. Chem. Pharm. 248, 78).

³⁾ Auch Hydrooxyluchinoxalin giebt mit Salzsäure und Natriumnitrit ein charakteristisches Nitrosamin. Die frühere Angabe (Ann. Chem. Pharm., 248, 75), dass salpetrige Säure lediglich oxydirend wirkt ist dahin zu berichtigen.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 71.

in reinem Zustande darzustellen. Dies wird nun wenigstens annähernd erreicht, wenn man mit ganz reinen Materialien arbeitet, d. h. wenn man 3 Mol.-Gew. völlig reines Toluylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Brompropionsäureäthyläther eine halbe Stunde lang im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade erwärmt. Man löst die entstandene Schmelze in Wasser und schüttelt mit Aether aus, welcher den grösseren Theil des hydrirten Oxytoluchinoxalins, sowie etwas Harz aufnimmt. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgekocht; schliesslich werden die aus der wässrigen Lösung ausfallenden Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	68.18	68.7	68.9	68.2 pCt.
H	6.81	7.15	7.3	6.9 »
N	15.91	15.4	15.7	— »

Ihre Eigenschaften sind im Allgemeinen diejenigen des eben beschriebenen *m*-Methyl- α -oxykörpers, nur ist die Löslichkeit in Wasser und Alkohol etwas grösser wie bei jener Verbindung und ferner liegt der Schmelzpunkt etwas niedriger; er wurde statt bei 157° bei 148 bis 151° gefunden. Bei der Oxydation entsteht, wie ich früher gezeigt habe, das um 2 Wasserstoffatome ärmere tertiäre Chinoxalinderivat¹⁾, dessen Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisiren bei 238° liegt; dies ist, wie wir eben gesehen haben, der Schmelzpunkt des *m*-Methyl- α -oxy- β -methylchinoxalins.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass bei der Einwirkung von Brompropionsäureester auf Toluylendiamin wesentlich *m*-Methyl- α -oxy- β -methylhydrochinoxalin entsteht²⁾, vermischt mit einer Substanz, welche die Eigenschaften etwas modificirt. Dass diese Substanz das *p*-Methyl- α -oxy- β -methylhydrochinoxalin ist, scheint wahrscheinlich, denn beide Isomere können bei der Einwirkung des Säureesters auf Orthodiamin gleichzeitig entstehen; ich habe dieses zweite Isomere jedoch bis jetzt nicht in reinem Zustande fassen können.

Zum Schlusse gebe ich eine Zusammenstellung der Eigenschaften des hydrirten Oxychinoxalins und des Georgescu'schen Körpers, aus welcher die völlige Verschiedenheit beider Verbindungen evident hervorgeht:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 78.

²⁾ Auch bei der Einwirkung von Chloressigester auf Toluylendiamin entsteht wesentlich die *m*-Methyl- α -oxyverbindung.

	<i>m</i> -Methyl- α -oxy- β -methylhydrochin- oxalin	Anhydrobase aus Mandelsäure und Toluyldiamin
Löslich in Aether	leicht	schwer
HCl + NaNO ₂	Nitrosamin	kein Nitrosamin
AgNO ₃	Oxydation	unverändert
Schmelzpunkt	157°	176 — 77°

Freiburg i/Br. Universitätslaboratorium von Prof. Baumann.

349. L. Rügheimer: Ueber die Producte der Condensation zwischen Aldehyden und Benzoylpiperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer vor etwa Jahresfrist erschienenen vorläufigen Notiz¹⁾ theilte ich mit, dass es mir gelungen sei, Benzoylpiperidin mit Aldehyden unter Wasserabspaltung zu condensiren, und beschrieb einen Körper, den ich aus Benzoylpiperidin und Benzaldehyd darstellen konnte. Es erschien mir wünschenswerth, zunächst die Constitution dieses leicht zugänglichen Körpers aufzuklären, um die Resultate für eine rationelle Gestaltung der Methode verwerthen zu können, ehe ich dazu überging, die Reaction auf ihre Ausdehnbarkeit weiter zu prüfen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche, über welche im Nachstehenden berichtet werden soll, haben zu gänzlich unerwarteten, interessanten Resultaten geführt. Ehe ich mich denselben jedoch zuwende, sei einiges Nähere über die Darstellung jenes Körpers gegeben.

6 Theile Benzaldehyd werden mit 5 Theilen Benzoylpiperidin in geschlossenen Röhren erhitzt. Bereits über 200° wirken die Körper auf einander ein, jedoch thut man gut, die Temperatur höher zu wählen. Nach 6stündigem Erhitzen auf 240—250° ist der Röhreninhalt, in ein dickes, fluorescirendes Oel verwandelt, in welchem sich Wassertropfen befinden. Die Röhren öffnen sich ohne oder doch mit sehr geringem Druck. Der Inhalt wird in Aether aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Diese entzieht derselben Benzoëssäure, die sich bei der Reaction in Folge der Abspaltung der

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2186.