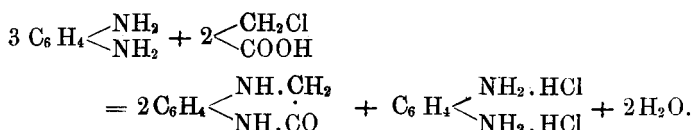


140. Sigmund Motylewski: Dihydro-oxy-chinoxalin und seine Derivate.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 10. Januar 1908.]

(Eingegangen am 22. Februar 1908.)

Dihydrooxychinoxalin hatte zuerst Plöchl durch Reduktion des *o*-Nitrophenylglycins erhalten, dasselbe jedoch nur wenig untersucht und von seinen Derivaten nur das Natriumsalz dargestellt. Es hatte deshalb Hinsberg versucht, zum Dihydrooxychinoxalin durch Einwirkung von Monochloressigsäureester auf Phenylendiamin, d. h. mittels einer Reaktion, welche bei Anwendung von Toluylendiamin ihn zur Darstellung des Toludihydrooxychinoxalins geführt hatte, zu gelangen, was ihm jedoch nicht glückte. In der Annahme, daß das Phenylendiamin mit Monochloressigsäure unter geeigneten Bedingungen zu Dihydrooxychinoxalin sich doch kondensieren läßt, habe ich versucht, das *o*-Phenylendiamin auf die freie Monochloressigsäure und nicht auf ihren Ester bei Gegenwart von Zinkstaub reagieren zu lassen. Die Reaktion verlief dann in der Tat in der vorgedachten Richtung:



Zur Darstellung des Dihydrooxychinoxalins nach dieser Methode, wurden 50 g (1 Mol.) *o*-Phenylendiamin mit 44 g (ca. 1 Mol.) Monochlor- (oder Monobrom-) essigsäure fein verrieben und in einen Kolben gebracht. Nachdem nun zu diesem Gemenge 15—16 g Zinkstaub zugesetzt waren, wurde der Kolben bis zum einheitlichen Aussehen des Gemisches geschüttelt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit (7—20 Minuten) begann die Reaktion mit einer heftigen Entwicklung von Essigsäuredämpfen. Um eine gute Ausbeute an Dihydrooxychinoxalin zu erzielen, soll man diese stürmische Reaktion mässigen, was sich sehr leicht durch Umschwenken des Kolbens und Verbreiten des Kolbeninhalts auf seinen Wänden durchführen läßt. Zur Vollendung der Reaktion wurde der Kolben eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann die fast farblose zähe Masse — welche mit überschüssigem Zinkstaub verunreinigt war — mit heißem Wasser dreimal ausgezogen. Das Filtrat setzte nach dem Abkühlen anfangs ein öliges hellgrünes Produkt ab, welches nach einiger Zeit erstarrte. Nach vollständigem Erkalten der Lösung, schieden sich die weißen, warzenförmigen Krystalle des rohen Dihydrooxychinoxalins aus ¹⁾).

¹⁾ Dieses rohe Dihydrooxychinoxalin, enthält Zink und Chlor, die sich schwer durch Krystallisation entfernen lassen. Viermal aus Wasser umkrystallisierte Substanz enthielt 0.04 % Chlor und 1.16 % Zink.

Von dem erwähnten Nebenprodukte ließ das Dihydrooxychinoxalin sich leicht trennen, worauf es durch Ausziehen mit Benzol und nach der Wiedergewinnung aus dieser Lösung durch Krystallisation aus Wasser gereinigt wurde.

Feine, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 96—97°. Die Ausbeute beträgt ca. 17 g, d. h. ca. 34 % des angewandten *o*-Phenylendiamins.

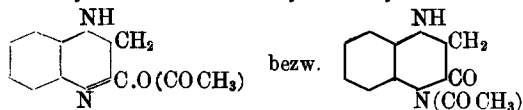
Das so erhaltene, an der Luft getrocknete Dihydro-oxy-chinoxalin enthielt 1 Mol. Krystallwasser, welches es leicht im Exsiccator über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 50° oder endlich auch durch zweimalige Krystallisation aus trockenem Benzol, verlor. Das wasserfreie Dihydrooxychinoxalin schmolz bei 132—133°. Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung hatten seine monomolekulare Formel bestätigt.

Dihydrooxychinoxalin ist in heißem Wasser, Benzol, Chloroform, Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in Äther, am wenigsten in Ligroin. Gegen Lackmus oder Eisenchlorid verhält es sich neutral. Es ist leicht löslich sowohl in Alkalien, wie auch in organischen und Mineralsäuren, worin es den Charakter einerseits einer Base, anderseits einer Säure kundgibt. Die Metallsalze sind ziemlich beständig die Säuresalze dagegen ziemlich leicht zersetzlich. Mit den Salzen der Edelmetalle (AuCl_3 , PtCl_4 , AgNO_3) bildet es stark mit freien Metallen verunreinigte Verbindungen. Mit Kali geschmolzen, zerfällt es in Essigsäure und ein Indolderivat, dessen Ausbeute aber so gering war, daß es nicht näher untersucht werden konnte.

Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$. Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von 1 Mol. Ferrocyankalium, welches in verdünntem Alkohol gelöst wurde, auf eine Auflösung des Dihydrooxychinoxalins in verdünnter Salzsäure gewonnen. Nach 3—4-maligem Umkrystallisieren wurden silberglänzende harte Blättchen erhalten, deren Zusammensetzung der obigen Formel entsprach:

0.2034 g Subst. hinterläßt nach dem Ausglühen: 0.0450 g Fe_2O_3 , was 59.73 % $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ entspricht; ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 59.34 %.

Acetylderivat des Dihydro-oxy-chinoxalins.



Zur Darstellung dieser Verbindung, wurde reines Dihydrooxychinoxalin mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einige Minuten gekocht, dann mit Methylalkohol ca. 24 Stunden stehen gelassen, das Ganze zur Trockne abgedampft, mit Benzol extrahiert, letzteres abdestilliert und der

Rückstand aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 166°.

0.2065 g Sbst.: 0.4750 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.2006 g Sbst.: 27.5 ccm N (20°, 728 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂. Ber. C 63.15, H 5.26, N 14.73.

Gef. » 62.73, » 5.41, » 15.00.

Salzsäure löste diese Verbindung klar auf; nach einigen Tagen wird jedoch diese Lösung infolge der Verseifung und Einwirkung der Salzsäure auf das freigewordene Dihydroxychinoxalin rot gefärbt.

Benzoylderivat, C₈H₇N₂O.(CO.C₆H₅).

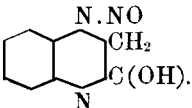
Reines Dihydroxychinoxalin wurde in Benzol gelöst und mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat versetzt. Nach 15 Minuten langem Kochen gibt man einige Kubikzentimeter absoluten Alkohol zu und kocht noch eine halbe Stunde. Nach dem Abfiltrieren, schieden sich weiße mikroskopische Nadeln aus, welche aus Benzol umkrystallisiert wurden. Schmp. 210—211°.

0.2042 g Sbst.: 0.5380 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.2033 g Sbst.: 21 ccm N (24°, 721 mm).

C₁₅H₁₂O₂N₂. Ber. C 71.42, H 4.76, N 11.11.

Gef. » 71.85, » 4.96, » 10.95.

Nitrosoderivat.

4-(N)-Nitroso-2-oxy-3.4-dihydrochinoxalin, C(OH).

0.6 g Natriumnitrit wurden in 40 ccm Wasser gelöst; zu dieser Lösung setzte ich 0.5 g fein verriebenes Dihydroxychinoxalin und unter stetigem Umrühren 5 ccm verdünnter (1:5) Salzsäure zu. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde nach 1 Stunde mit lauwarmem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe, prismatische Nadeln, die bei 164° zu einer weißen Masse, teilweise unter Zersetzung, schmelzen. Bei 210° wird die Schmelze klar.

0.2010 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.2030 g Sbst.: 40.5 ccm N (17.5°, 748 mm).

C₈H₇O₂N₃. Ber. C 54.23, H 3.95, N 23.72.

Gef. » 54.71, » 4.12, » 24.05.

In konzentrierter Schwefelsäure ist diese Verbindung mit gelber Farbe löslich. Versetzt man diese Lösung mit Kalilauge, so färbt sie sich vorübergehend rot.

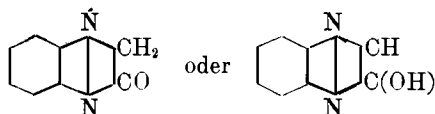
Oxydationsprodukte des Dihydro-oxy-chinoxalins.

Wurde wasserhaltiges Dihydro-oxy-chinoxalin einige Stunden auf 125° erhitzt, so verlor es bald sein Krystallwasser und dann auch zwei Atome Wasserstoff, indem es in ein gelbes, amorphes Produkt vom Schmp. 264° (unter Zersetzung) übergang. Aus organischen Lösungsmitteln ließ sich diese Verbindung nicht krystallisieren.

0.2012 g Sbst.: 0.4854 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1977 g Sbst.: 34 ccm N (21°, 722 mm).

C₈H₆ON₂. Ber. C 65.75, H 4.11, N 19.17.
Gef. » 65.73, » 4.97, » 18.84.

Acetylierung, Oximierung, Einwirkung von salpetriger Säure, Phenylhydrazin oder dessen Derivaten gaben nur negative Resultate. Die in Essigsäure vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung wies die monomolekulare Formel hin, die etwa der Konstitution



entsprechen würde¹⁾.

Bei stärkerem Erhitzen (auf ca. 170°) zersetzte sich dieses Produkt unter Bildung eines weißen, krystallinischen Anflugs (Nadeln).

Oxydierte man Dihydro-oxy-chinoxalin mit Kaliumpermanganatlösung, so schieden sich nach dem Abfiltrieren der heißen Lösung farblose Nadeln ab, die man aus Wasser umkrystallisieren konnte. Schmp. 269°. In kalten und heißen Lösungsmitteln, sogar in siedendem Nitrobenzol ist diese Verbindung schwer löslich. Die Analyse dieses Oxydationsproduktes zeigte, daß es mit dem vorher beschriebenen gelben isomer war, d. h. ebenfalls 2 Atome Wasserstoff weniger als seine Muttersubstanz enthielt.

0.2032 g Sbst.: 0.4889 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.2023 g Sbst.: 35.5 ccm N (24°, 739 mm).

C₈H₆ON₂. Ber. C 65.75, H 4.10, N 19.17.
Gef. » 65.61, » 4.44, » 19.09.

Dieselbe Verbindung entstand auch bei rascher Destillation des Dihydro-oxy-chinoxalins oder bei längerem Kochen des letzteren mit Alkohol und Tierkohle. Es fiel nämlich aus einer solchen Lösung nach dem Erkalten eine kleine Menge gelber Krystalle vom Schmp. 223—230°, welche, nach der Entfernung des beigemengten Dihydro-oxy-chinoxalins mit warmen Benzol, beim weiteren Kochen mit Wasser, Alkohol oder Benzol in das genannte Oxydationsprodukt vom Schmp. 269° übergingen. Die Ausbeute daran war aber in diesem Fall sehr gering.

¹⁾ Eine ähnliche gelbe Verbindung erhielt auch Hinsberg (Ann. d. Chem. **237**, 361) beim Erhitzen des Toluoxydihydrochinoxalins; er vermutete, daß ihre Entstehung auf der Verschiebung der Methylgruppe beruht. Da im Dihydrooxychinoxalin aber keine Methylgruppe enthalten ist, ist die Annahme von Hinsberg nicht wahrscheinlich.

In Alkalien und Säuren ist dieses Produkt löslich. Die Lösung in den letzteren ist gelb gefärbt, sie scheint ein sehr leicht dissoziierbares Salz zu enthalten, weil sie beim Austrocknen im Exsiccator wieder das freie Oxydationsprodukt hinterläßt.

Setzt man zu einer heißen, wäßrigen Lösung dieses Produktes ammoniakalische Silbernitratlösung hinzu, so scheidet sich ein weißer, amorpher Niederschlag des Silbersalzes von der Formel $C_{16}H_{10}AgN_4O_4 \cdot Ag_2O$, welches in Ammoniak fast unlöslich ist.

0.2022 g Sbst.: 0.1133 g Ag.

Ber. Ag 55.87. Gef. Ag 55.88.

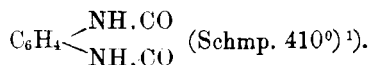
In ähnlicher Weise läßt sich auch mittels Kupferacetat das grüne Kupfersalz von der Formel $C_{16}H_{10}Cu_3N_4O_2 \cdot 2CuO$ ausfällen.

0.1218 g Sbst.: 0.0752 g Cu_2S .

Ber. Cu_2S 49.13. Gef. Cu_2S 49.92.

In der Hitze ist das Salz teilweise unzersetzt flüchtig. Ammoniak oder Säuren lösen es leicht auf. Mit Wasser erhitzt, zersetzt es sich in Kupferoxyd und seine Muttersubstanz.

Oxydiert man mit Wasser angerührtes Dihydro-oxy-chinoxalin mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so wird *o*-Phenylenoxamid abgeschieden, welches aus heißem Wasser in farblosen Nadeln krystallisiert.



0.2037 g Sbst.: 0.4459 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1948 g Sbst.: 28.5 ccm N (14.5°, 732 mm).

$C_8H_6O_2N_2$. Ber. C 59.25, H 3.70, N 17.28.

Gef. » 59.70, » 3.80, » 16.70.

Wird das so erhaltene *o*-Phenylenoxamid mit Ammoniak übergossen und im Exsiccator getrocknet, so nehmen seine Krystalle eine milchweiße Farbe an, ohne Änderung der Zusammensetzung.

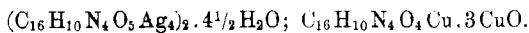
0.2017 g Sbst.: 0.4382 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.1808 g Sbst.: 28 ccm N (19°, 724 mm).

Gef. C 59.25, H 3.91, N 17.25.

o-Phenylenoxamid kann man auch durch Einwirkung von salpêtriger Säure oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Oxydationsprodukt des Dihydro-oxy-chinoxalins erhalten.

¹⁾ Diese Verbindung wurde schon früher (diese Berichte **29**, 2641 [1896]) von Seeliger und R. Meyer durch Kochen von *o*-Phenylendiamin mit Oxalester erhalten. Da diese Autoren mit der Angabe sich begnügten, daß ihre Verbindung nicht unter 250° schmolz, so habe ich behufs Identifizierung meines Produktes das Präparat auch nach ihrer Methode dargestellt. Ich fand, daß das nach dieser Methode gewonnene Phenylenoxamid ebenfalls bei 410° schmolz.

Mit ammoniakalischem Silbernitrat oder Kupferacetat gab das Phenyloxamid Salze von der Formel



0.2242 g Subst. (über Schwefelsäure getrocknet): 0.1252 g Ag.

Ber. Ag 55.87. Gef. Ag 55.88.

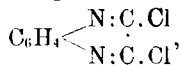
0.2002 g Subst. (bei 75° über Schwefelsäure getrocknet): 0.0102 g H₂O.

Ber. H₂O 5.02. Gef. H₂O 5.09.

0.2034 g Subst.: 0.1018 g Cu₂S.

Ber. Cu 40.51. Gef. Cu 39.91.

Wurde das *o*-Phenyloxamid oder das mittels Kaliumpermanganat erhaltene Oxydationsprodukt mit Phosphorpentachlorid erhitzt und das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, so entstand eine aus Benzol oder aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 149—150°, deren Chlorgehalt dem 2,3-Dichlor-chinoxalin,



entsprach.

0.2037 g Subst.: 0.2893 g AgCl.

C₈H₄N₂Cl₂. Ber. Cl 35.67. Gef. Cl 35.50.

141. C. Paal und Josef Gerum:

Über das flüssige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. Februar 1908.)

Vor 3 Jahren wurde in der 2. Mitteilung »über kolloidale Metalle der Platingruppe« von Paal und Amberger¹⁾ die Darstellung von kolloidalem Palladiumwasserstoff in fester Form beschrieben. Er wurde durch Einwirkung gasförmigen Wasserstoffs auf kolloidale Palladiumpräparate gewonnen, die sich infolge ihres Gehalts an adsorbiertem, protalbinsaurem Natrium durch hervorragende Beständigkeit auch in festem Zustande auszeichnen und auf Temperaturen über 100° erhitzt werden können, ohne ihre kolloidale Löslichkeit in Wasser einzubüßen. Durch Erhitzen der festen Palladiumwasserstoffhydrosole auf 130—140° war es möglich, den adsorbierten Wasserstoff bis auf einen geringen Rest auszutreiben und ihn volumetrisch zu bestimmen. In obiger Mitteilung wurde auch nachgewiesen, daß die festen, kolloidalen Palladiumpräparate, wie sie nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ durch Einwirkung gas-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1398 [1905].

²⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1401 [1905].