

351. O. Hinsberg: Notiz über Oxy-chinoxaline.

(Eingegangen am 9. Juni 1908.)

Unter den Namen Dioxy-äthylenphenylendiamin, Dioxy-chinoxalin und Phenylen-oxamid sind fünf Verbindungen $C_8H_6N_2O_2$ beschrieben worden, welche nach der Art ihrer Entstehung dieselbe Strukturformel haben sollten.

1. Dioxy-chinoxalin (Bladin, diese Berichte **18**, 674 [1885]): Erhitzen von *o*-Phenylendiamin-cyanamid mit Salzsäure im Rohr auf 150°.

2. Dioxy-äthylenphenylendiamin (Aschan, diese Berichte **18**, 2939 [1885]): Erhitzen von *o*-Nitro-oxanilsäure mit Zinn und Salzsäure.

3. Dioxy-chinoxalin (Hinsberg und Pollak, diese Berichte **29**, 784 [1896]): Schmelzen von *o*-Phenylendiamin mit Oxalsäure bei 160°.

4. Phenylen-oxamid (R. Meyer und Seeliger, diese Berichte **29**, 2641 [1896]): Erhitzen von *o*-Phenylendiamin mit Oxalsäureester.

5. Phenylen-oxamid (Motylowski, diese Berichte **41**, 804 [1908]): Oxydation von Dihydro-oxychinoxalin mit Permanganat.

Die Identität ist aber bisher nicht in allen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen worden¹⁾, wie schon die Fragezeichen beweisen, die diesbezüglich in Beilsteins Handbuch angebracht sind. Der beifolgende Beitrag zur Klärung dieser Frage wird daher nicht unwillkommen sein.

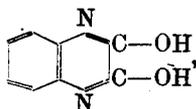
Hinsberg und Pollak haben²⁾ angegeben, daß das nach der allgemeinen Methode der Oxalsäure-Schmelze von Orthodiaminen dargestellte Dioxychinoxalin identisch sei mit der nach 1 erhaltenen Verbindung. Dabei wurde aber übersehen, daß letztere nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 1 Mol. Krystallwasser enthält, welches über Schwefelsäure entweicht. Eine nachträgliche Prüfung des Präparates von Hinsberg und Pollak hat nun ergeben, daß dieses überhaupt kein Krystallwasser enthält; auch bei 140° wird kein solches abgegeben. Die damals gemachte Angabe muß also zurückgenommen werden.

Dagegen sind die nach 3, 4 und 5 hergestellten Präparate sicher identisch, denn 4 und 5 sind von Motylowski direkt verglichen worden, und 3 und 5 geben mit Phosphorpentachlorid das gleiche

¹⁾ Wohl zum Teil wegen Fehlens von Schmelzpunktsangaben; der Schmelzpunkt des Dioxychinoxalins liegt so hoch (nach Motylowski bei 410°), daß er sich mit den gewöhnlichen Laboratoriumsthermometern nicht mehr genau bestimmen läßt.

²⁾ loc. cit.

Dichlorchinoxalin¹⁾. Die Identität von 3 und 4 ist auch schon von R. Meyer anerkannt worden. Daß 2 mit 3 übereinstimmt, geht daraus hervor, daß, wie ich früher nachgewiesen habe²⁾, die Oxalsäure-Schmelze eines Orthodiamins dasselbe Produkt liefert, wie die Reduktion der entsprechenden *o*-Nitro-oxanilsäure. Über die Konstitution der nach 2—5 erhaltbaren Verbindung herrscht kein Zweifel; sie ist, wie sich aus der Betrachtung ihrer chemischen Eigenschaften (Leichtlöslichkeit in verdünntem Alkali, Bildung von Dichlor-chinoxalin) ergibt, als Dioxy-chinoxalin,



zu bezeichnen.

Welche Formel die von Bladin hergestellte Verbindung hat, muß vorläufig unentschieden gelassen werden.

Oxy-chinoxaline.

In seiner bereits zitierten Abhandlung nimmt Motylowski auf eine frühere Arbeit³⁾ von mir wie folgt Bezug:

Eine ähnliche gelbe Verbindung erhielt auch Hinsberg 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.

Ich muß gestehen, daß mir die Bemerkung nicht ganz verständlich geworden ist. Sie muß auf einem Mißverständnis beruhen, denn das beim Erhitzen des Oxy-toludihydrochinoxalins entstehende Oxytoluchinoxalin vom Schmp. 264° wird in der von Motylowski zitierten Stelle (S. 363) als Verbindung geschildert, welche sich von dem ortsisomeren Oxytoluchinoxalin vom Schmp. 241° in ihren physikalischen Eigenschaften (außer dem Schmelzpunkt) kaum unterscheidet. Dieses krystallisiert aber (nach S. 357) in farblosen Nadeln.

Auch von einer Verschiebung der Methylgruppe ist in meiner Abhandlung keine Rede, sondern von einem Wechsel der Stellung der im Stickstoffkern befindlichen Hydroxylgruppe zu der Methylgruppe

¹⁾ Hinsberg und Pollak, loc. cit. Motylowski, loc. cit.

²⁾ Bei der Reduktion von Nitrooxalytoluidsäure und der Oxalsäure-Schmelze von Toluylendiamin entsteht dasselbe Dioxytoluchinoxalin. Ann. d. Chem. 237, 357.

³⁾ Ann. d. Chem. 237, 361.

des Benzolkerns, und zwar dient diese Bemerkung zur Verdeutlichung der Art der Ortsisomerie der beiden Oxy-toluchinoxaline; ein tatsächlicher Vorgang (wie Hr. Motylowski anzunehmen scheint) ist damit nicht gemeint.

Das von Motylowski beschriebene Oxydationsprodukt des Oxy-dihydrochinoxalins vom Schmp. 269° ist, worauf ich noch aufmerksam mache, sehr wahrscheinlich identisch mit dem 2-Oxy-chinoxalin vom Schmp. 265°, welches ich Ann. d. Chem. 292, 248 beschrieben habe.

Freiburg i. B.

352. D. Vorländer: Über durchsichtig klare, krystallinische Flüssigkeiten.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 11. Mai 1908.)

Seit der ersten Entdeckung einer doppelbrechenden, krystallinischen Flüssigkeit am Benzoylcholesterin durch F. Reinitzer und O. Lehmann hat das trübe Aussehen dieser Flüssigkeiten Anlaß zu Bedenken und zu Einwänden gegen die krystallinische Beschaffenheit gegeben. Die Annahme Tammanns, daß die Doppelbrechung der Flüssigkeiten durch Suspension von fein verteilten Beimengungen bzw. durch Verunreinigungen der Substanzen verursacht werde (ältere Emulsionshypothese), konnte zwar R. Schenck endgültig widerlegen, aber die Einwände fanden fortgesetzt neue Nahrung, da auch die in jüngster Zeit gefundenen zahlreichen krystallinischen Flüssigkeiten stets eine Trübung zeigen, welche Tammann und Nernst durch eine Emulsion oder ein Gemisch von Isomeren unbekannter Art zu deuten versuchen (neuere Emulsionshypothese).

Infolge der Darlegungen Nernsts in der letzten Auflage des »Lehrbuches der theoretischen Chemie« (1906—1907) ist besonders E. Bose hervorgetreten mit Arbeiten über die »sogenannten« krystallinischen Flüssigkeiten, Abhandlungen, in denen hinter dem Worte »sogenannt« die Emulsionshypothesen verborgen sind. Man kann indessen nicht sagen, daß die Gegner mit ihren Einwänden vom Glück begünstigt würden; denn erstens ist die krystallinische Beschaffenheit der Flüssigkeiten auf Grund der übereinstimmenden Ergebnisse physikalischer, physikalisch-chemischer und chemischer Forschungen einwandfrei bewiesen, und zweitens bedarf das trübe Aussehen der doppelbrechenden Flüssigkeiten keiner besonderen Hypothese. Der Chemiker kommt oft in die Lage, zu beobachten, wie eine Schmelze