

398. Otto Fischer und Fritz Römer: Zur Synthese der Phenyl-chinoxaline.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. Juni 1908.)

Im Januar dieses Jahres haben O. Fischer und E. Schindler¹⁾ die Mitteilung gemacht, daß die beiden α, β -Naphthazine sich zu α - und β -Phenyl-naphthochinoxalin über die Diketoprodukte abbauen lassen. Diese Vorgänge bilden eine Parallele zu der Überführung des Naphthophenazins in Phenylchinoxalin²⁾. Da die beiden Phenyl-naphthochinoxaline, von denen das β -Produkt in Alkohol bedeutend schwerer löslich ist als das α -Derivat, vorher noch unbekannt waren, schien es zweckmäßig, sie durch andere Bildungsweisen sicher zu stellen, zumal da das von Feist und Arnstein³⁾ aus β -Naphthochinon und Phenyl-äthylendiamin beschriebene und als Phenyl-naphthochinoxalin angesehene Produkt ganz abweichende Eigenschaften besitzt. Letzteres wird als ein in schwarzgrünen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmp. 187° beschrieben, während unsere beiden Phenyl-naphthochinoxaline nahezu farblose Prismen vom Schmp. 153° und 163° bilden. Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, dürfte das Produkt von Feist und Arnstein ein durch hydro- resp. chinhydronartige Substanzen stark verunreinigter Körper gewesen sein.

Wir wandten uns dann dem von O. Hinsberg beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Phenylchinoxalinen aus Bromacetophenon und Orthodiaminen zu und ließen die Bromverbindung auf α, β -Naphthylendiamin in alkoholischer Lösung einwirken. Hierbei erhält man auch die beiden von O. Fischer und Schindler gewonnenen Phenyl-naphthochinoxaline, jedoch in ungenügender Ausbeute, da viele harzige, gefärbte Nebenprodukte entstehen. Bei weitem bessere Resultate wurden gewonnen, als wir das Bromacetophenon durch das leicht zugängliche Isonitroso-acetophenon ($C_6H_5.CO.CH:NOH$) ersetzen, das überraschend glatt mit Orthodiaminen zu Phenylchinoxalinen kondensiert wird.

Experimenteller Teil.

Isonitrosoacetophenon und *o*-Phenylendiamin wurden in molekularem Verhältnis kurze Zeit in alkoholischer Lösung gekocht. Beim Abkühlen schied sich in reichlicher Menge das β -Phenyl-chinoxalin ab, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt,

¹⁾ Diese Berichte **41**, 390 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2238 [1906].

³⁾ Diese Berichte **28**, 3174 [1895].

bei 78° schmolz. Es erwies sich als identisch mit dem zuerst von O. Hinsberg¹⁾, später von O. Fischer und E. Schindler²⁾ auf anderem Wege gewonnenen Produkt.

Isonitroso-acetophenon und α, β -Naphthylendiamin.

Äquimolekulare Mengen dieser Substanzen, (wenn man salzsaures Naphthylendiamin nimmt, setzt man die äquivalente Menge Natriumacetat zu) wurden in methylalkoholischer Lösung kurze Zeit gekocht. Beim Abkühlen schied sich eine bräunlich gefärbte Krystallmasse in guter Ausbeute ab. Man saugte sie ab und wusch sie mit verdünntem Alkohol und etwas Essigsäure. Kochte man nun die in Alkohol gelöste Masse mit Tierkohle, so schied die Lösung fast farblose Prismen ab, die zwischen 120—135° schmolzen und sich unschwer als ein Gemisch ergaben. Dieses durch fraktionierte Krystallisation zu trennen ist mühsam und zeitraubend; viel besser gelingt die Trennung durch die salzsauren Salze. Versetzt man nämlich die heiße, konzentrierte Lösung des Gemisches in Alkohol mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure, so scheidet die rote Lösung nach längerem Stehen das salzsaure α -Phenyl-naphthochinoxalin in gelben Prismen ab, während das β -Salz gelöst bleibt. Das abgeschiedene und mit alkoholischer Salzsäure gewaschene Produkt wurde mit kochendem Wasser dissoziiert und aus Methylalkohol in nahezu farblosen Prismen vom Schmp. 153° gewonnen.

Durch Vergleich mit dem früher beschriebenen Produkte (diese Berichte 41, 393 [1908]) wurde die Identität beider Präparate bewiesen, wobei jedoch zu bemerken ist, daß das frühere Produkt in hellgelben Nadeln gewonnen wurde. Es wurde nun gefunden, daß auch dieses Präparat nach Verwandlung in das schwer lösliche Hydrochlorid neuerdings fast vollkommen weiß gewonnen wurde.

0.1540 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 729 mm).

$C_{18}H_{12}N_2$. Ber. N 10.9. Gef. N 10.9.

Die rote Mutterlauge des schwer löslichen, salzsauren β -Phenyl-naphthochinoxalins schied beim Erwärmen mit Wasser und Natriumacetat den zweiten Körper in gelblichen, undeutlichen Krystallen ab. Letztere löste man in Alkohol oder Methylalkohol, kochte kurze Zeit mit Tierkohle und gewann so nahezu farblose, kurze Prismen vom Schmp. 163°. Sie wurden mit dem früher beschriebenen β -Phenyl-naphthochinoxalin durch Vergleich identifiziert.

0.1088 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 728 mm).

¹⁾ Ann. d. Chem. 292, 246 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 39, 2238 [1906].

$C_{18}H_{12}N_2$. Ber. C 84.3, H 4.8, N 10.9.

Gef. » 84.1, » 5.1, » 11.2.

Von den Eigenschaften dieser beiden Chinoxaline sei noch hinzugefügt, daß sie sich gegen Zinkstaub in saurer Lösung (Essigsäure) gleich verhalten, indem zunächst intensive Rottfärbung, erst später Entfärbung eintritt, sowie daß beide Körper mit überhitztem Wasserdampf, wenn auch schwer, flüchtig sind.

Bemerkenswert ist ferner, daß, wenn man Naphthylendiamin und Isonitrosoacetophenon in Äthylalkohol statt Holzgeist kocht, neben den beiden Azinen einige Prozente roter, sehr schwer löslicher Substanzen entstehen, die beim Auskochen mit absolutem Alkohol zurückbleiben und aus Pyridin krystallisiert erhalten wurden. Sie zeigen ein ganz anderes Verhalten als die obigen Phenyl-chinoxaline, indem die schwer löslichen Anteile sich in konzentrierter Schwefelsäure blau, die etwas leichter löslichen darin grün auflösen. Wir haben diese roten Substanzen wegen geringer Ausbeute nicht weiter untersucht, bemerken nur noch, daß ihre Bildung unterbleibt, wenn man dem Reaktionsgemisch von Naphthylendiamin und Isonitrosoacetophenon etwas salzsaures Hydroxylamin zusetzt.

β -Naphthochinon und Phenyl-äthylendiamin. Nach der Vorschrift von Feist und Arnstein wurden gleiche Moleküle dieser Substanzen in alkoholischer Lösung gemischt, worauf alsbald Reaktion unter Dunkelfärbung eintrat. Nachdem man dann etwa 1 Stunde zum Sieden erhitzt hatte, war bereits in der heißen Masse ein schwer löslicher grünlichbrauner, teilweise krystallinischer, Niederschlag abgeschieden, der sich beim Abkühlen der Lösung noch vermehrte. Der Niederschlag löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutziggelber Farbe. Durch Auskochen mit heißem Alkohol wurde nur etwas Harz gewonnen, während die Hauptmasse ungelöst blieb. Hieraus eine Substanz von einheitlichem Charakter zu gewinnen, gelang nicht. Da wir aber vermuteten, daß ein Gemisch von Hydroverbindungen resp. chinhydrontartigen Substanzen vorliege, kochten wir mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und leiteten stark überhitzten Wasserdampf durch. Hierbei gingen nur kleine Mengen eines krystallinischen Destillats über, das sich unschwer als ein Gemisch der beiden Phenyl-naphthochinoxaline entwirren ließ (s. o.). Die von den HHrn. Feist und Arnstein erhaltene Substanz ist daher sicher kein reines Produkt gewesen, zumal kein einziges der bisher bekannten Chinoxaline schwarzgrün gefärbt erhalten wurde.

Bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf β -Naphthochinon geht die Chinoxalinbildung leichter vor sich, indem die zuerst ge-

bildete Dihydroverbindung viel rascher oxydabel ist¹⁾. 1 Teil Äthylendiaminchlorhydrat und 1 Teil β -Naphthochinon wurden unter Zusatz von Soda in alkoholischer Lösung etwa 2 Stunden gekocht. Die stark dunkel gefärbte Masse säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure an und verjagte den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf; nun machte man alkalisch und leitete abermals Wasserdampf durch und erhielt so ein alsbald zu blättrigen Krystallen erstarrendes, hell gefärbtes Öl. Aus verdünntem Alkohol gewann man farblose Prismen vom Schmp. 62°. Ein Vergleich mit dem von O. Hinsberg²⁾ aus Glyoxal und Naphthylendiamin gewonnenen Naphthochinoxalin ergab vollkommene Identität. Was die Ausbeute anlangt, so ist in diesem Falle die Hinsbergsche Methode bedeutend ergiebiger. Analysiert wurde noch das schön krystallisierende Pikrat, das, sowohl aus dem nach Hinsberg dargestellten, wie auch nach dem obigen Verfahren erhaltenen Naphthochinoxalin aus Alkohol in schwer löslichen, gelben Nadeln vom Schmp. 171° gewonnen wurde.

0.1868 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3617 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

C₁₈H₁₁N₅O₇. Ber. C 52.8, H 2.8.

Gef. » 52.8, » 3.1.

399. Br. Pawlewski: Charakteristische Reaktion der Anthranilsäure.

(Eingegangen am 24. Juni 1908).

Die Arbeit von Hrn. W. Suida: »Zur Kenntnis der Pikrate«³⁾ veranlaßt mich zu folgender Mitteilung.

E. Mohr und F. Köhler⁴⁾ geben an, daß die Überführung von Anthranilsäure in Acetylanthranil ein sehr bequemes Verfahren zur Identifizierung von Anthranilsäure ist. Schon vor drei Jahren habe ich⁵⁾ eine noch einfachere und bequemere Reaktion zur Identifizierung dieser Säure vorgeschlagen. Diese Reaktion beruht auf der Bildung eines charakteristischen, hochroten Additionsproduktes von Anthranilsäure mit dem *p*-Dimethylamidobenzaldehyd von der Formel:



¹⁾ Vergl. auch: diese Berichte **19**, 112 [1886] und **20**, 268 [1887].

²⁾ Diese Berichte **23**, 1394 [1890].

³⁾ Diese Berichte **41**, 1909 [1908]. ⁴⁾ Diese Berichte **40**, 998 [1907].

⁵⁾ Chemik Polski **5**, 397 [1905].