

411. O. Hinsberg und F. König: Ueber einige hydrirte Chinoxaline.

(Eingeg. am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Das zu den im Folgenden beschriebenen Reductionsversuchen benutzte Diphenylchinoxalin wurde durch Einwirkung von Benzil auf Orthophenylendiamin in quantitativer Ausbeute erhalten. Die in reinem Zustande farblosen Nadeln sind leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, mässig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser. Der Schmelzpunkt wurde bei 124° (uncorr.) gefunden; Otto Fischer, der die Substanz dargestellt aber nicht analysirt hat, giebt den Schmelzpunkt 126° an. Wir fanden bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{20}N_2H_{14}$.

Procente: N 9.92.

Gef. » » 10.07.

Diphenylchinoxalinchlorhydrat, $C_{20}H_{14}N_2$, HCl, durch Erwärmen der freien Base mit conc. Salzsäure erhalten, bildet gelbliche Nadeln, welche durch viel Wasser zersetzt werden. Das Salz ist schwer löslich in mässig conc. Salzsäure.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_2Cl$.

Procente: C 11.10.

Gef. » » 11.41.

Dihydrodiphenylchinoxalin.

Die Reductionsversuche wurden zunächst unter Anwendung von Schwefelammonium begonnen; es ergab sich aber, dass diese Substanz selbst bei 180° ohne Einwirkung auf Diphenylchinoxalin ist. Bessere Resultate erhielten wir bei Verwendung von Zinnchlorür als Reductionsmittel. Diphenylchinoxalin wurde in einem Kölbchen mit einer salzsäuren Lösung von Zinnchlorür zum Sieden erhitzt¹⁾; es entstand ein grünschwarzer in Schüppchen krystallisirender Körper. Nach dem Erkalten wurde derselbe auf dem Filter gesammelt, mit reiner conc. Salzsäure ausgewaschen, um das überschüssige Zinnchlorür in Lösung zu bringen, und die so gereinigte Krystallmasse über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist ein Zinnchlorürdoppelsalz des Dihydrodiphenylchinoxalins und wird später noch besprochen werden. Zur Darstellung des freien Dihydrochinoxalins behandelt man das Zinndoppelsalz mit warmer verdünnter Natronlauge, trocknet die sich abscheidende braune Masse und behandelt sie im Extractionsapparat mit Ligroin. In den ersten Auszügen finden sich stets ziemliche Mengen von zurückoxydirtem Diphenyl-

¹⁾ Die Reduction mit Zinnchlorür gelingt beim längeren Stehen auch schon in der Kälte.

chinoxalin; aus der späteren krystallisirt der Reductionskörper rein aus und zwar in schönen dunkelgelben Säulen vom Schmelzpunkt 146° (uncorr.).

Der Körper hat sich beim directen Vergleich mit einem uns von Hrn. Otto Fischer freundlichst überlassenen Präparate identisch erwiesen mit dem von jenem Forscher aus *o*-Phenylendiamin und Benzoin dargestellten dihydrierten Diphenylchinoxalin. Die Analyse unseres Präparates ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$.

Procente: C 84.50, H 5.63.

Gef. » » 84.35, » 5.82.

Zinnchlorürdoppelsalz des Dihydrodiphenylchinoxalins. Das Salz, welches wie oben angegeben bei der Reduction des Diphenylchinoxalins entsteht, bildet blauschwarze glänzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, löslich in heisser Salzsäure und in Alkohol sind; beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln tritt übrigens partielle Zersetzung ein. Beim Liegen an der Luft oxydirt sich das Doppelsalz allmählich; am besten hebt man es in einer salzsäurehaltigen Atmosphäre auf, wie sie z. B. entsteht, wenn man das feuchte, mit conc. Salzsäure ausgewaschene Präparat in einen Schwefelsäureexsiccator bringt. Die Analysen sind bei der leichten Veränderlichkeit des Präparates nicht sehr zuverlässig; sie deuten auf die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2, HCl, SnCl_2$.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3Cl \cdot SnCl_2$.

Procente: C 47.10, H 3.49, N 5.49.

Gef. » » 47.27, » 3.48, » 5.55.

Nitrosodihydrodiphenylchinoxalin, $C_{20}H_{15}N_2 \cdot NO$. Die dem Dihydrodiphenylchinoxalin nach seiner Entstehungsweise von seinem Entdecker zugetheilte Formel, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ N = \dot{C} - C_6H_5 \end{array} \right.$, ist um dessen willen nicht einwurfsfrei, weil bei Ringschliessungen, zumal solchen, welche bei höherer Temperatur verlaufen, leicht Wanderungen der Doppelbindungen im Ringe eintreten. Wir haben aus diesem Grunde die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Dihydroproduct studirt und gefunden, dass das dabei entstehende Mononitrosoderivat die Fischer'sche Formel bestätigt, es wird dadurch das Vorhandensein nur einer Imidgruppe bewiesen. Einige Gramm der Dihydrobase werden in Eisessig aufgelöst; dann wird mit Eis gekühlt und mit einer kalten Lösung von überschüssigem Natriumnitrit versetzt. Die sich sofort abscheidende gelbe Masse wird gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen wiederholt mit Ligroin ausgezogen, um eventuell vorhandenes Diphenylchinoxalin zu entfernen; schliesslich wird aus Aether umkrystallisirt. Man erhält so schwach gelbliche Nadelchen, welche bei 138° schmelzen. In Alkohol und Eisessig ist der Körper

ziemlich schwer, in Aether leicht löslich, von Ligoïn wird er kaum aufgenommen; beim längeren Kochen mit diesen Lösungsmitteln wie auch beim schwachen Erwärmen mit Mineralsäure wird die Verbindung zersetzt. Mit conc. Schwefelsäure und Phenol tritt die Liebermann'sche Reaction ein.

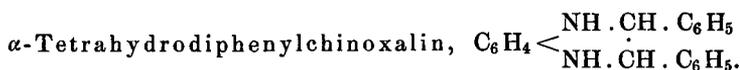
Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_3O$.

Procente: C 76.68, H 4.79, N 13.41.

Gef. » » 77.11, » 5.04, » 13.28.

Tetrahydrochinoxaline.

Bei der Behandlung des Diphenylchinoxalins mit Natrium und Alkohol in der Wärme werden von einem Molekül der Base 4 Wasserstoffatome aufgenommen. Es entsteht aber hierbei nicht ein Körper, vielmehr bilden sich in fast gleicher Menge zwei Hydroproducte, welche sehr wahrscheinlich raumisomer sind und der Fumar- und Maleinsäure oder der Cis- und Trans-Hexahydrophthalsäure entsprechen.



Diphenylchinoxalin wird in einem Kolben in absolutem Alkohol aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Es empfiehlt sich, nicht mehr wie 10—15 g Chinoxalin auf einmal zu verarbeiten, und einen grossen Ueberschuss von Natrium — etwa das 8 fache der Theorie — anzuwenden. Nachdem alles Natrium verbraucht ist, giesst man in viel Wasser und wäscht die sich ausscheidende krümelige Masse gut mit Wasser aus. Beim Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol erhält man als erste Krystallisation eine Substanz, die gegen 135—140° schmilzt und die aus nahezu reinem β -Tetrahydrodiphenylchinoxalin besteht. Die Mutterlaugen hinterlassen beim langsamen Eindunsten eine zweite Krystallisation, welche bedeutend niedriger wie die erste schmilzt und vorwiegend aus dem α -Isomeren besteht. Die letzten Laugen scheiden gewöhnlich noch amorphe Producte ab, welche sich nach dem Reinigen durch das Chlorhydrat als α -Verbindung erweisen.

Das reine α -Tetrahydrodiphenylchinoxalin wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren der eben erwähnten zweiten Krystallisation aus gewöhnlichem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 105 bis 106° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Salpetersäure, sowie von Silbernitrat leicht oxydirt; das letztere Salz färbt eine alkoholische Lösung der Base beim schwachen Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels grün. Mit conc. Schwefelsäure entsteht in der Kälte keine Färbung; in der Wärme tritt Rothfärbung ein. Essigsäure und Natriumnitrit verwandeln die Base in eine leicht veränderliche schwer lösliche Nitrosoverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2$.

Procente: C 83.91, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 83.57, » 6.56, » 10.04.

Chlorhydrat des α -Tetrahydrodiphenylchinoxalins $C_{20}H_{18}N_2 \cdot HCl$. Dasselbe wird durch Zusatz von Salzsäure zu der freien Base in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 225° erhalten. Es ist sowohl in Wasser wie in conc. Salzsäure äusserst schwer löslich; am besten lässt es sich aus einem Gemisch von Eisessig mit etwas conc. Salzsäure umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2 \cdot HCl$.

Procente: C 74.42, H 5.89, Cl 10.97.

Gef. » » 74.58, » 6.35, » 10.78.

α -Diacetyltetrahydrodiphenylchinoxalin, $C_{20}N_{16}N_2(COCH_3)_2$, entsteht beim halbstündigen Erhitzen der Tetrahydroverbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 170° . Silbernitrat wirkt auch in der Wärme nicht oxydirend auf den Körper ein.

Analyse: Ber. Procente: C 77.83, H 5.94.

Gef. » » 77.54, » 6.25.

β -Tetrahydrodiphenylchinoxalin, $C_6H_4 \begin{matrix} NH \cdot CHC_6H_5 \\ NH \cdot CHC_6H_5 \end{matrix}$.

Beim einmaligen Umkrystallisiren des durch Behandlung von Diphenylchinoxalin mit Natrium entstehenden Rohproductes aus Alkohol erhält man — wie oben erwähnt — zunächst eine gegen 135 bis 140° schmelzende Krystallisation. Beim weiteren Umkrystallisiren dieses Productes aus Alkohol entstehen dann vollkommen einheitliche Nadelchen vom constanten Schmp. 142.5° . Die neue Verbindung zeichnet sich vor der isomeren durch grössere Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit aus, so ist sie vor Allem in Alkohol bedeutend weniger löslich wie die α -Verbindung. Die alkoholische Lösung giebt beim Versetzen mit Silbernitrat unter Silberabscheidung eine rothe Färbung. Hierdurch lässt sich die Substanz leicht von dem Isomeren unterscheiden, welches eine Grünfärbung veranlasst. An ihren sonstigen Reactionen zeigen beide Tetrahydrodiphenylchinoxaline grosse Uebereinstimmung, so sind z. B. die beiden Nitrosoverbindungen äusserlich kaum zu unterscheiden.

Analyse: Ber. f. $C_{20}H_{18}N_2$.

Procente: C 83.91, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 84.38, 84.12, » 6.40, 6.39, » 9.78.

β -Tetrahydrodiphenylchinoxalinchlorhydrat, $C_{20}H_{18}N_2 \cdot HCl$, gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften der α -Verbindung sehr. Von dieser unterscheidet sich das β -Chlorhydrat durch seine

Löslichkeit in ganz concentrirter Salzsäure; in verdünnter Salzsäure ist auch das letztere Salz nahezu unlöslich. Schmp. 228°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_2Cl$.

Procenle: Cl 10.97.

Gef. » 11.15.

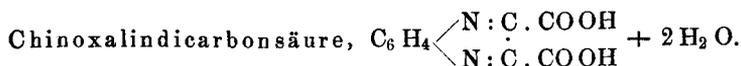
β -Diacetyltetrahydrodiphenylchinoxalin, $C_{20}H_{16}N_2(COCH_3)_2$, krystallisirt in ziemlich grossen, an den Ecken abgestumpften, farblosen Prismen vom Schmp. 192.5°. Mässig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Silbernitrat wirkt nicht oxydirend.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_2O_2$.

Procenle: C 77.83, H 5.94, N 7.56.

Gef. » » 77.57, » 6.26, » 7.83.

Versuche zur Umwandlung der Isomeren. Eigenthümlicherweise sind alle bisherigen Versuche, die α -Verbindung in die β -Verbindung umzuwandeln oder umgekehrt, erfolglos geblieben. Die freien Basen blieben, selbst als sie während einiger Stunden in alkoholischer Lösung auf 180° erhitzt wurden, unverändert. Die Chlorhydrate lassen sich in trockenem Zustande 15 Minuten lang auf ihren Schmelzpunkt erhitzen, ohne sich stark zu zersetzen; auch hierbei tritt keine Umwandlung ein. Ebenso wenig ist eine solche zu constatiren, wenn man die Chlorhydrate mit mässig starker Salzsäure auf 165° erwärmt, nur wird in diesem Falle ein Theil der Substanz unter Bildung harziger Producte, zersetzt. Wir halten trotz dieser Schwierigkeit, die eine Substanz in die andere überzuführen, an der Auffassung fest, dass zwei Raumisomere vorliegen. Die durch geringere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete, niedrighschmelzende α -Verbindung entspricht sehr wahrscheinlich der *cis*-Hexahydrophthalsäure, während die gut krystallisirende schwer lösliche β -Verbindung der *trans*-Hexahydrophthalsäure entspricht. Weitere raumisomere Formen — nach der van't Hoff'schen Theorie sind drei isomere Tetrahydrodiphenylchinoxaline möglich — haben wir trotz eifrigen Suchens nicht unter den Reductionsproducten des Diphenylchinoxalins auffinden können. Die Verhältnisse liegen also hier so, wie sie bisher bei allen hydrirten Ringen beobachtet wurden; es machen sich nur zwei optisch inactive Formen, nach der Bae'yer'schen Nomenclatur die *cis*- und *trans*-Form, bemerkbar.



Das Natronsalz dieser Säure entsteht beim Eintragen der berechneten Menge von dioxyweinsaurem Natron in eine concentrirte auf ca. 60—80° erwärmte wässrige Lösung von Orthophenylendiamin. Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Prismen, welche sich bei ca. 190° unter

Kohlendioxidabgabe zersetzen. Die Dicarbonsäure ist in kaltem Wasser und in Benzol schwer löslich; von heissem Wasser und Alkohol wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Die aus Wasser krystallisirte Verbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 110° entweichen.

Ber. für $C_{10}H_6N_2O_4 + 2 \text{ aq.}$

Procente: H_2O 11.02, N 14.17.

Gef. » » 10.95, » 14.32.

Reduction mit Jodwasserstoffsäure.

Erwärmt man die reine Dicarbonsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, so macht sich bald eine von freiem Jod herrührende intensive Braunfärbung der Lösung bemerkbar. Zur Isolirung des hierbei entstehenden Reductionsproductes entfärbt man mit Natriumbisulfit und verdünnt mit Wasser. Das sich abscheidende blauschwarz gefärbte Product ist in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, es lässt sich aber von anorganischen Beimengungen sowie von unveränderter Chinoxalindicarbonsäure leicht durch wiederholtes Auskochen mit Wasser trennen. Schliesslich hinterbleibt eine in tief blau-schwarzen Nadelchen krystallisirende Substanz, deren Krystallform unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheint¹⁾.

Die mit der Substanz ausgeführten Analysen geben keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung des Reductionsproductes; sie lassen nur so viel erkennen, dass die Dihydrochinoxalindicarbonsäure nicht vorliegt, da der gefundene Wasserstoffgehalt viel niedriger ist wie diese Verbindung es verlangt.

Ber. für $C_{10}H_8N_2O_4$.

Procente: C 54.54, H 3.63.

Gef. » » 54.27, » 3.34.

Um nun genau zu ermitteln, wie viel Wasserstoff beim Uebergang der Dicarbonsäure in ihr blauschwarzes Reductionsproduct aufgenommen wird, haben wir abgewogene Mengen des letzteren in Natriumbicarbonatlösung aufgelöst und hierauf mit Jodlösung bis zum Eintritt der Jodreaction titirt. Hierbei entsteht, wie durch einen besonderen Versuch nachgewiesen wurde, quantitativ Chinoxalindicarbonsäure.

	I.	II.
218 g Säure verbrauchten . . .	57	59 g Jod.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass auf ein Molekül der Dicarbonsäure annähernd $\frac{1}{2}$ Atom Jod kommt oder dass 4 Moleküle Dicarbonsäure bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff aufnehmen. Das blauschwarze Reductionsproduct hat demnach anscheinend die Formel:

¹⁾ Die Substanz entsteht auch in kleiner Menge bei der Reduction der Dicarbonsäure mit Zinnchlorür.

$C_{40}H_{26}N_8O_{16}$, und ist am wahrscheinlichsten aufzufassen als eine chinhydronähnliche Verbindung von 1 Molekül Dihydrochinoxalin-Dicarbonsäure mit 3 Molekülen Chinoxalin-Dicarbonsäure. Zu bemerken ist noch, dass die besprochene Verbindung sich gegen 170° unter Gasentwicklung zersetzt. Sie ist, wie schon aus dem eben angeführten Titirungsversuch hervorgeht, eine starke Säure; ihre gelbe Lösung in Natroulauge wird beim längeren Erwärmen an der Luft zu Dicarbonsäure oxydirt, dagegen ist die Lösung des Natronsalzes bei Gegenwart von überschüssiger Soda in der Kälte beständig.

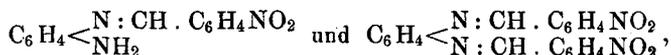
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

412. O. Hinsberg und Fr. Funcke: Ueber die Aldehydin-reaction.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Der Eine von uns zeigte vor einigen Jahren, dass bei der Einwirkung einwerthiger Aldehyde auf aromatische Orthodiamine Phenylamidine oder alkylirte Phenylamidine (nach Ladenburg Aldehydine¹⁾) entstehen. Wir haben die damals ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten durch einige weitere Versuche auf ihre allgemeine Giltigkeit geprüft und geben im Folgenden die erhaltenen Resultate. Als bemerkenswerth mag hier schon hervorgehoben werden, dass es uns gelungen ist, die Einwirkung einiger Aldehyde auf *o*-Phenylendiamin in ihrer ersten Phase festzuhalten. Wir erhielten aus *p*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Phenylendiamin zunächst die beiden dem Benzylidinanilin entsprechenden Substanzen:



welche sich bei Gegenwart schwacher Säuren leicht in die Derivate des Phenylamidins umwandeln.

Acetaldehyd und *o*-Phenylendiamin.

10 g *o*-Phenylendiamin werden in verdünnter Essigsäure gelöst und mit 9 g Acetaldehyd versetzt. Die Flüssigkeit wird sodann auf dem Wasserbade eingeengt und mit Kalilauge übersättigt. Das sich

¹⁾ Ich habe damals (diese Berichte 20, 1586) vorgeschlagen, die Bezeichnung Aldehydine fallen zu lassen, da keine neue Körperklasse damit bezeichnet wird. Es scheint mir nun doch zweckmässig, den kurzen und bequemen Namen so lange beizubehalten, bis die Nomenclatur der Stickstoffringe endgiltig geregelt ist.

Hinsberg.