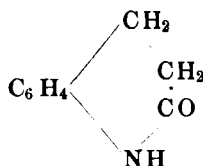


3. R. Leuckart und A. Hermann: Ueber Nitrotolylglycin und Oxydihydrotoluchinoxalin.

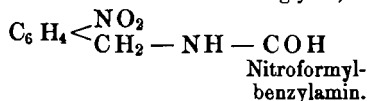
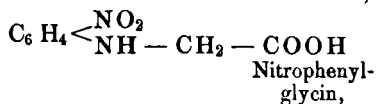
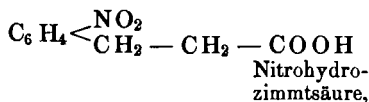
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 22. December.)

Nach den Beobachtungen von Glaser und Buchanan¹⁾ ist von den drei isomeren Nitrosubstitutionsderivaten der Hydrozimmersäure das Orthoderivat den Isomeren gegenüber insofern durch ein abweichendes Verhalten charakterisirt, als dasselbe bei der Reduction nicht die entsprechende Amidoverbindung, vielmehr das um die Bestandtheile eines Moleküles Wasser ärmerere »Hydrocarbostyryl« liefert. A. von Baeyer²⁾ erkannte bekanntlich später dieses eigenthümliche Reduktionsproduct als Derivat des Chinolins



und lieferte somit auch den experimentellen Beweis für die jetzt wohl allgemein angenommene Formel dieser Verbindung selbst. Bei der allgemeinen Bedeutung des Chinolins bezw. chinolinartiger Körper schien es nicht ohne Interesse, anschliessend an diese Beobachtungen, der Orthonitrohydrozimmersäure analog constituirte Verbindungen auf ihre Fähigkeit hydrocarbostyrylartige Verbindungen zu liefern, einer Prüfung zu unterziehen, welche wir zunächst auf Verbindungen auszudehnen gedachten, welche an Stelle einer der beiden Methylengruppen der Hydrozimmersäure die gleichwerthige Imidgruppe substituirt enthalten, Verbindungen, wie sie durch orthonitrirte Derivate des Phenylglycines bez. orthonitrirte Derivate des Benzylamines repräsentirt werden.



¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1869, 194.

²⁾ Diese Berichte XII, 1320.

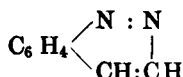
Diese Verbindungen konnten in Analogie mit der Hydrocarbostyryl-bildung bei der Reduction



Derivate der chinolinartigen Körper



bilden, wie nach den Beobachtungen von E. Fischer und H. Kugel¹⁾ bzw. von V. von Richter²⁾ Derivate einer isomeren Verbindung Cinnolin



bereits bekannt waren.

Während uns diese Versuche beschäftigten, veröffentlichten W. Körner³⁾ ebenso wie O. Hinsberg⁴⁾ eine Methode, welche die Synthese nicht nur der Muttersubstanz der aus den Glycinen zu erwartenden Körper »Chinoxalin«, sondern auch einer grossen Anzahl analog constituirter Chinoxalinderivate ermöglicht, und auch die Existenz der zweiten Art von Verbindungen ist unterdessen von Weddige⁵⁾ nachgewiesen.

Wir haben trotzdem unsere Versuche weitergeführt und halten auch nicht für überflüssig, über dieselben zu berichten, da einerseits unsere Beobachtungen nicht völlig mit denen von Hinsberg übereinstimmen, wir andererseits aber auch durch eine ausführliche Untersuchung des Nitrotolylglycines dessen völlig analoges Verhalten mit der Hydrozimmersäure und somit die Unabhängigkeit des chemischen Verhaltens beider Verbindungen von der Art der componirenden Bestandtheile nachgewiesen haben; Resultate, über welche wir bereits früher⁶⁾ kurz berichteten, nachdem fast gleichzeitig mit uns Herr J. Plöchl⁷⁾ ebenfalls zu denselben gelangt war.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 352.

²⁾ Diese Berichte XIV, 682.

³⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 572.

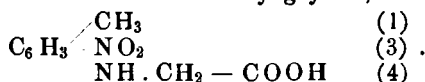
⁴⁾ Diese Berichte XVII, 318; XVIII, 1228, 2870; XIX, 483, 1253.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. XXXI, 124.

⁶⁾ Diese Berichte XIX, 174.

⁷⁾ Diese Berichte XIX, 6.

Orthonitrotolylglycin,

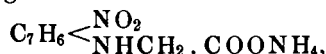


Den Angaben, welche Hr. Plöchl über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung macht, haben wir nichts hinzuzufügen, ihre Zusammensetzung erhellt aus der Analyse, indem

0.5425 g bei der Verbrennung 1.0310 g CO_2 entsprechend 0.2811 C = 51.81 pCt. und 0.2510 g H_2O entsprechend 0.0277 g H = 5.1 pCt. lieferten. 0.2870 g ergaben ferner 32 ccm Stickstoff, bei 10° und 754 mm = 0.0379 g N = 13.25 pCt. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	51.42	51.81 pCt.
H	4.76	5.1 „
N	13.33	13.25 „

Wie ebenfalls Hr. Plöchl bereits hervorhebt, hat das Glycin den Charakter einer starken einbasischen Säure, löst sich in kaustischen und kohlensauen Alkalien und bildet beständige, schön krystallisirende, meist roth gefärbte Salze. Das Ammoniumsalz

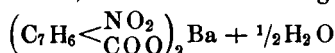


welches wir zur Darstellung des freien Glycines benutzten, krystallisirt wasserfrei in schönen rothen Nadeln, welche leicht löslich sind.

0.1538 g ergaben bei 20° und 752 mm 25.4 ccm Stickstoff entsprechend 0.0287 g Stickstoff = 18.68 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	18.5	18.68 pCt.

Das Baryumsalz durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, bildet cochenillerothe Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, die Zusammensetzung

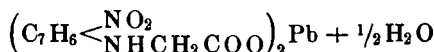


besitzen,

indem 0.3045 g lufttrockener Substanz bei 100° 0.0060 g Wasser = 1.97 pCt. verloren, 0.2980 g wasserfreies Salz 0.1230 g BaSO_4 lieferten, entsprechend 0.0723 g Ba = 24.26 pCt.

	Berechnet	Gefunden
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1.59	1.97 pCt.
Ba	24.68	24.26 „

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit neutralen Lösungen der meisten Metallsalze unlösliche gelbbraun bis roth gefärbte Fällungen. So resultirt beim Versetzen mit Bleiacetat das Bleisalz



in purpurrothen Nadelchen, welche in kaltem Wasser unlöslich, sich beim Erhitzen leichter lösen.

0.7200 g des Salzes verloren bei 100° 0.115 g Wasser = 1.59 pCt. und 0.2560 g dieses wasserfreien Salzes lieferten 0.1225 g PbSO_4 = 0.0836 g Blei = 32.66 pCt.

	Berechnet	Gefunden
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1.42	1.59 pCt.
Pb	33.12	32.67 »

Der Aethyläther wurde bei der Aetherification mit Salzsäuregas erhalten und bildet aus Alkohol krystallisirt, breite gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 65°, leicht löslich in Benzol, Ligroin u. s. w. Gemäss der Formel



lieferten 0.1468 g 15.4 ccm Stickstoff, gemessen bei 21° und 752 mm, entsprechend 0.0173 g Stickstoff = 11.81 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	11.76	11.81 pCt.

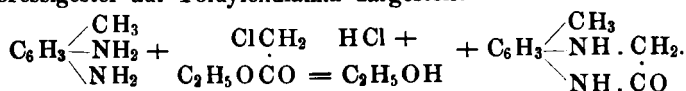
Oxydihydrotoluchinoxalin.

Orthonitrotolyglycin ebenso wie sein Aethyläther, letzterer unter gleichzeitiger Verseifung, liefern bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Verbindung, welche in reinem Zustande bei 265 bis 266° schmilzt. Sie wird leicht durch Krystallisation aus heissem Wasser oder Alkohol in kleinen farblosen Blättchen erhalten, eventuell ist sie durch ihre Fähigkeit, unzersetzt zu sublimiren, zu reinigen. Gemäss der Analyse hat dieses Reductionsproduct die Zusammensetzung: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$,

indem 0.2525 g derselben 0.6160 g Kohlensäure = 0.1680 Kohlenstoff = 66.53 pCt. und 0.1378 g Wasser = 0.0154 Wasserstoff = 6.17 pCt., ferner 0.1417 g bei 10° und 737 mm 20.9 ccm Stickstoff = 0.0246 g = 17.12 pCt. lieferten.

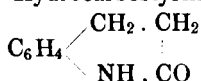
	Berechnet		Gefunden
	für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	
C	67.5	66.66	66.53 pCt.
H	5.0	6.17	6.17 »
N	17.5	17.28	17.12 »

Orthonitrotolyglycin verhält sich demnach entsprechend der analog constituirten Nitrohydrozimmtsäure, indem es bei der Reduction unter spontaner Wasserabspaltung die Anhydroverbindung, nach der Nomenclatur Hinsberg's Oxydihydrotoluchinoxalin liefert. Dieselbe Verbindung ist bereits früher von Hinsberg¹⁾ durch Einwirkung von Chloressigester auf Toluyldiamin dargestellt worden.

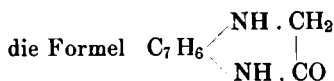


¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1228; XIX, 483.

Der Schmelzpunkt dieser so erhaltenen Verbindung soll jedoch bei 124° bez. 95° liegen, dieselbe ferner durch die Eigenthümlichkeit ausgezeichnet sein, beim Liegen an der Luft durch Oxydation das um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxytoluchinoxalin vom Schmelzpunkt 263° zu liefern, welches demnach mit der von uns erhaltenen Verbindung zu identificiren wäre. Dem gegenüber können wir indess entsprechend den Beobachtungen von Plöchl¹⁾ mittheilen, dass die von uns erhaltene Substanz absolut luftbeständig ist, eine völlig einheitliche Substanz darstellt und gemäss der Analyse der freien Substanz sowohl als mehrerer Derivate wirklich das Dihydrotoluchinoxalin darstellt. Ob die Wasserabspaltung im Sinne der Laktam- oder Laktimbildung indess vor sich gegangen ist, lässt sich nicht endgültig entscheiden; wenn uns auch einige Beobachtungen dafür zu sprechen scheinen, dass der Verbindung in Analogie mit der Constitution der Hydrocarbostyrils



Hydrocarbostyril



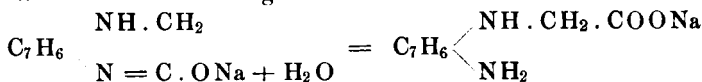
Oxydihydrochinoxalin

zukommen dürfte.

Oxydihydrotoluchinoxalin hat schwach basische ebenso auch schwach saure Eigenschaften. Die Salze, welche mit concentrirten Mineralsäuren entstehen, dissociiren bei Zusatz von Wasser, bei höherer Temperatur bildeten sich rothviolett gefärbte Substanzen.

Mit concentrirten kaustischen Alkalien entstehen wohl charakterisirte Alkalisalze, welche durch Kohlensäure bereits unter Bildung der freien Verbindung zersetzt werden, kohlen saure Alkalien lösen dem entsprechend die Base nicht.

Die Natriumverbindung



erhält man beim Behandeln der Base mit überschüssigem Natriumhydroxyd in kleinen Blättchen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind; aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt,

verloren: 0.2140 g des Salzes auf 180° erhitzt 0.1930 g $\text{H}_2\text{O} = 9.01$ pCt., während 0.3722 g wasserfreier Substanz 0.1490 g Na_2SO_4 lieferten, entsprechend 0.0482 g Na = 12.96 pCt.

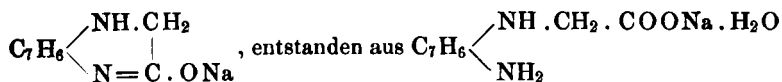
	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.86	9.01 pCt
Na	12.5	12.96 »

Es erscheint uns bemerkenswerth, dass die Alkalisalze dieses Chinoxalinderivates, ebenso wie diejenigen einiger analoger Verbin-

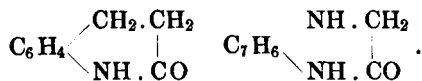
¹⁾ Diese Berichte XIX, 6, 895.

dungen (vergl. Plöchl, bezw. Hinsberg loc. cit.) mit Wasser krystallisiren, andererseits aber auch, dass dieses Krystallwasser in unserem Falle wenigstens bei relativ hoher Temperatur erst völlig abgegeben wird.

Hiernach scheint uns die Annahme nicht ausgeschlossen, dass bei der Bildung dieser Salze eine Sprengung des Chinoxalinringes, ebenso, wie dies für den Laktonring bestimmt nachgewiesen, stattgefunden hat, unter Bildung der Alkalisalze des Amidoglycines. Bei Gegenwart freier Säuren oder bei höherer Temperatur sind jedoch derartige Glycinderivate unbeständig und die Chinoxalinbindung tritt wieder ein. Das wasserfreie Salz muss dann ein Derivat der Lactimverbindung

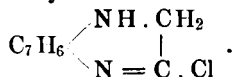


darstellen, während im freien Zustande dem Oxydihydrochinoxalin entsprechend dem Hydrocarbostyryl die Lactimformel zukommt.



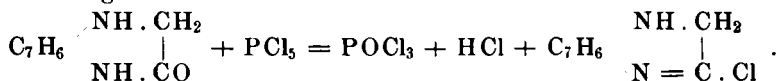
In dieser Annahme werden wir durch den Umstand bestärkt, dass es uns nicht gelang, auch, ausgehend von diesen Alkaliverbindungen, alkylirte, bezw. acetylirte Derivate der Verbindung darzustellen; das Lactam lässt entsprechend dem Verhalten der Säureamide das Imidwasserstoffatom nur schwierig substituiren, und aus den Alkalisalzen wird bei höherer Temperatur sowohl als auch bei Gegenwart von Essigsäure bezw. Essigsäureanhydrid freies Lactam abgeschieden. Selbst eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erwies sich als nutzlos. Andererseits gelang es uns leicht, die Alkylverbindungen der pseudomeren Lactimmodification darzustellen und zwar ausgehend von einem

Chlordihydrotoluchinoxalin,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid innig verrieben und einige Stunden im Oelbade auf 140—150° erhitzt. Es tritt allmählich Lösung unter Salzsäureentwicklung auf; ist diese beendet, so giesst man das Gemisch auf Eis und destillirt mit Wasserdampf. Hierbei geht ein farbloses, bald zu Krystallen erstarrendes Oel über; durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol werden dieselben völlig rein erhalten, der Schmelzpunkt liegt dann bei 77°. Die Verbindung besitzt einen charakteristischen, an Chinolin erinnernden

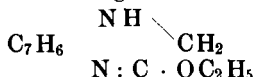
den Geruch, ist in Wasser unlöslich, äusserst leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn und wird in langen Nadeln krystallisirt erhalten. Sie besitzt ferner schwach basische Eigenschaften, indem sie mit concentrirten Säuren Salze bildet, welche durch Wasser wieder zersetzt werden. Die Analyse charakterisirte sie als Monochlordihydrotoluchinoxalin, entstanden gemäss der Gleichung:



0.2139 g der Substanz lieferten nämlich 0.1687 g AgCl = 0.0417 g Cl = 19.51 pCt.; ferner 0.2193 g bei 27° und 751 mm Druck 31 ccm N entsprechend 0.0109 g = 15.41 pCt. N.

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.68	19.51 pCt.
N	16.51	15.41 »

Das Halogenatom dieser Verbindung zeigt nun ähnliche Function, wie sie ihm in dem α -Chlorchinolin, entstanden aus Carbostryl, resp. anderen α -Halogenderivaten der Chinolinkörper, zukommt; beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge tritt leicht ein Austausch gegen die Aethoxylgruppe, unter Bildung des Lactimäthers, ein.

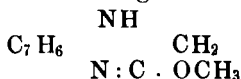


Derselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol oder Ligroïn, krystallisirt in zarten, seideglänzenden Nadeln, welche bei 67° schmelzen. In concentrirten Säuren löst sich auch diese Verbindung, indess werden die Salze beim Verdünnen mit Wasser wieder zersetzt. Die Analyse bestätigt die Formel.

0.2110 g gaben 0.5355 g CO₂ = 0.1460 g C = 69.22 pCt. und 0.1495 g H₂O = 0.0166 g H = 7.87 pCt.

	Berechnet	Gefunden
C	69.47	69.22 pCt.
H	7.37	7.87 »

Entsprechend dieser Verbindung liess sich der Methyläther



aus der Chlorverbindung beim Erhitzen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung gewinnen; er ist völlig entsprechend in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften der Aethylverbindung; der Schmelzpunkt liegt bei 71°.

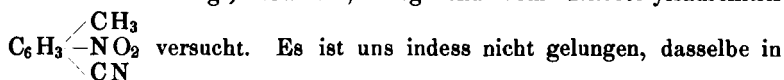
0.2074 g der Substanz lieferten bei 20° und 742 mm Druck 29.3 ccm N = 0.0111 g N = 15.77 pCt.

Berechnet
N 15.90

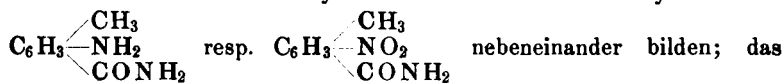
Gefunden
15.77 pCt.

Schliesslich bemerken wir, dass wir einige Versuche angestellt haben, die erhaltene Chlorverbindung in Dihydrotoluchinoxalin überzuführen. Nach der Angabe von A. von Baeyer haben wir dieselbe mit einer Eisessiglösung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf 240° erhitzt; nach dem Erkalten entfärbten wir mit schwefliger Säure und erhielten beim Destilliren der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf einige Tropfen eines nach Chinolin riechenden Oeles, dessen Menge indess nicht mehr zu einer weiteren Untersuchung genügte; höchst wahrscheinlich stellt das Oel Dihydrotoluchinoxalin dar, und somit zeigt sich auch hierin die Uebereinstimmung mit dem Hydrocarbostyryl.

Die Darstellung der zweiten Art chinolinartiger Substanzen hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Holzborn, wie in der kurzen Mittheilung¹⁾ erwähnt, ausgehend vom Nitrotolylsäurenitril



Benzylaminderivate überzuführen; bei der Reduction entstehen zunächst in saurer Lösung Salze des Amidocyanides, welche sich nicht weiter reduciren lassen; in alkalischer Lösung tritt sehr bald Verharzen der Substanz ein, da das freie Amidocyanid äusserst leicht zersetzlich ist. Ebenso wenig gelang es uns, aus dem Nitril ein entsprechendes Thiamid mittelst Schwefelwasserstoff zu erhalten, indem sich bei dieser Reaction Amidotolylsäureamid bezw. Nitrotolylsäureamid



Verhalten dieser Verbindungen gegen Säurechloride haben wir jedoch nicht weiter untersucht, um nicht in das Arbeitsgebiet des Herrn Weddige einzugreifen. Wir haben daher diese Versuche vorläufig aufgegeben, zumal auch von anderer Seite die Bearbeitung dieses Gebietes in Angriff genommen ist²⁾, werden indess über die hier angedeuteten Verbindungen demnächst im Zusammenhange berichten.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 174.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1604.

Göttingen, den 20. December 1886.