

Analyse: Ber. für $(C_8H_7N)_4H_2O$.

Procente: C 76.7, H 6.8.

Gef. » » 77.1, » 6.6.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen zusammenfassend, kann man Folgendes schliessen:

Das sogen. »Benzylenimid« hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{28}N_4$. Es enthält 2 Amido- und 2 Imidogruppen. Unter den verschiedensten Bedingungen lagert die Verbindung 1 Mol. Wasser an, wodurch das Vorhandensein einer doppelten (Stilben?) Bindung wahrscheinlich wird. Zwar ist die Anlagerung von Wasser bisher nur beim Diamidotolan und nicht beim Diamidostilben gelungen. Jedoch sind bisher Diamidostilbenderivate, die in der Amidogruppe noch weiter substituirt sind, diesbezüglich nicht untersucht worden. Andererseits erscheint das Vorliegen eines Tolanderivates deshalb unwahrscheinlich, weil wir durch Behandeln des Acetylproductes mit Phenylhydrazin kein Hydrazon eines in diesem Fall vorliegenden substituirt Desoxybenzoins erhielten. Wahrscheinlich stehen die basischen Gruppen in Meta-stellung, denn es gelang nicht, Phenanthrachinon oder Dioxyweinsäure zur Einwirkung zu bringen. — Die Base wird durch gewöhnliche Reductionsmittel nicht oder nur spurenweise in *p*-Toluidin übergeführt. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht in beträchtlicher Menge Anilin¹⁾.

344. A. Philips: Ueber Chinoxalinaminocarbonsäure.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass die aus Chinolinsäure gewonnene Chinolinaminsäure sich durch Einwirkung von Natriumhypobromit leicht in die entsprechende Aminonicotinsäure überführen lässt.²⁾ Es schien mir daher in Betreff der Allgemeinheit der Hofmann'schen Reaction von Interesse, dieselbe auch auf andere Ortho-Dicarbonsäuren mit stickstoffhaltigen Kernen auszudehnen. Ich habe daher die Chinoxalindicarbonsäure³⁾ von Hinsberg und König der gleichen Behandlung unterworfen und in ihrem Verhalten eine völlige Analogie mit der Chinolinsäure beobachten können. Es bietet daher

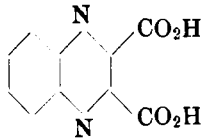
¹⁾ vergl. die Bildung von Anilin beim Erhitzen eines Gemenges von *o*-Diamidostilben und dem salzsauren Salz dieser Base (J. Thiele und O. Dimroth, diese Berichte 28, 1411).

²⁾ Diese Berichte 27, 839.

³⁾ Diese Berichte 27, 2185. Ich bin Herrn Hinsberg für freundliche Ueberlassung des Materials zu Dank verpflichtet.

die Hofmann'sche Reaction ein Mittel, um zu den bisher unbekanntem Aminoderivaten des Chinoxalins, welche die Aminogruppe in dem stickstoffhaltigen Kern enthalten, zu gelangen.

Die Chinoxalindicarbonsäure,



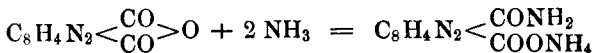
geht bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln leicht in ein Anhydrid über. Erhitzt man die Säure einige Zeit mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 130°, so verwandelt sie sich in einen Brei hellbrauner Nadelchen, welche in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt, stellt das Anhydrid centimeterlange, glänzende, hellbraune Nadeln dar, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für C₁₀H₄N₂O₃.

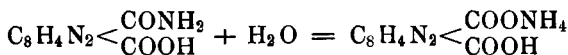
Procente: C 60.00, H 2.00, N 14.00.

Gef. » » 60.63, » 2.13, » 13.92.

Analog dem Chinolinsäureanhydrid verbindet sich das Anhydrid der Chinoxalindicarbonsäure leicht mit zwei Molekülen Ammoniak und geht dabei in das Ammoniumsalz der entsprechenden Aminsäure über.



Zur Darstellung dieses Ammoniumsalzes suspendirt man das fein gepulverte Anhydrid in Benzol und leitet längere Zeit trockenes Ammoniakgas ein, wobei sich das Anhydrid in eine weisse, flockige Masse verwandelt. Dieselbe wird auf porösem Thon getrocknet und bildet nach dem Umkrystallisiren aus warmem Wasser weisse Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Säuren fällen aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes die freie Aminsäure in Gestalt weisser Nadeln aus. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, werden aber beim Auflösen in heissem Wasser, analog der Chinolinaminsäure, unter Bildung des sauren Ammoniumsalzes der Chinoxalindicarbonsäure verseift.



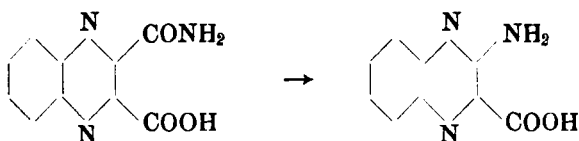
Zur Reinigung wurde daher die Substanz in Natriumcarbonat gelöst und durch Säure wieder ausgefällt. Sie bildet in reinem Zustande weisse Nadeln, welche bei 183° unter Zersetzung schmelzen, dann wieder fest werden, um sich bei 255° zum zweiten Male zu verflüssigen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N_3O_3$

Procente: C 55.30, H 3.23, N 19.35.

Gef. • » 55.55, » 3.03, • 19.19.

Die eben beschriebene Carbonaminsäure des Chinoxalins geht durch Behandlung mit Natriumhypobromit leicht in die Chinoxalin-ortho-aminocarbonsäure über.



Chinoxalin-ortho-aminocarbonsäure.

Löst man die erstere Säure in sehr verdünnter Natronlauge, fügt einen Ueberschuss von Natriumhypobromitlösung hinzu und erhitzt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so schlägt die anfangs gelbe Farbe der Lösung in braun um. Leitet man nun in die erkaltete Lösung Schwefligsäuregas bis zum bleibenden Geruche ein, so fällt die Chinolinaminocarbonsäure in Gestalt gelber Nadelchen aus, die in kaltem wie in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Zur Reinigung werden dieselben in kohlen saurem Natron in der Wärme gelöst und durch Essigsäure wieder ausgefällt.

Analyse: Ber. für $C_9H_7N_3O_2$

Procente: C 57.15, H 3.70, N 22.22.

Gef. » » 57.27, » 3.70, » 22.39.

In reinem Zustande stellt die Chinoxalinaminocarbonsäure hellgelbe Nadelchen dar, welche bei 210° unter Zersetzung schmelzen. In Säuren und in Basen löst sie sich in der Wärme leicht auf, indem sie mit beiden Salze bildet. Die Alkalisalze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiren daraus in gelb gefärbten Nadeln. Ueber die Constitution der Substanz kann kein Zweifel herrschen, da hier nur eine Möglichkeit denkbar ist.

Erhitzt man die Säure kurze Zeit auf ihren Schmelzpunkt, so färbt sie sich dunkel, es tritt Gasentwicklung ein und es hinterbleibt ein braun gefärbtes, basisches Product, dessen Salze sich in starken Säuren mit dunkelrother Farbe und grüner Fluorescenz auflösen. Durch Zusatz von Wasser werden die Salze theilweise dissociirt und Ammoniak fällt die Base als hellbraune Masse aus. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob in der Substanz das vermuthete Amino-chinoxalin vorliegt.

Genf. Universitätslaboratorium.