

nung, vielleicht eine bessere Ausbeute zu erhalten, die Darstellung auch ohne Anwendung von Nitrobenzol durchgeführt, aber bis jetzt kein besonders günstiges Resultat erzielen können, weil bei der Reaktion alsdann eine ungleich grössere Menge harzartiger Produkte entsteht als bei Zusatz von Nitrobenzol. Das Auftreten von Chinolin — aus Nitrobenzol entstanden — habe ich auch in diesem Fall nie constatiren können.

Das Oxyphenanthrolin beabsichtige ich namentlich hinsichtlich seiner Constitution noch näher zu untersuchen und werde ferner festzustellen suchen, ob eine Bildung von Oxyderivaten der Chinolinbasen auch bei Behandlung anderer Nitrokörper der aromatischen Reihe mit Glycerin und Schwefelsäure stattfindet.

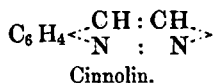
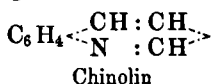
Aachen, im März 1883.

### 136. V. v. Richter: Ueber Cinnolinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]

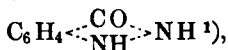
(Eingegangen am 20. März.)

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, von der Orthonitrophenylpropionsäure ausgehend das Orthooxyacetophenon,  $C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ , darzustellen, um mittelst desselben zur Synthese der  $\alpha$ -Cumarsäure oder eines neuen Isomeren derselben zu gelangen und so einen Beitrag zur Aufklärung der Constitution der ungesättigten Verbindungen zu liefern. Ueber die Erreichung dieses Zieles auf einem etwas anderen Wege hoffe ich bald berichten zu können. Zunächst ergab die Untersuchung ein ganz anderes Resultat, von nicht unerheblichem Interesse, indem sie zur Erschliessung einer neuen Gruppe von Körpern führte, welche als Derivate einer Stammsubstanz  $C_8H_6N_2$  aufzufassen sind, die ich ihrer Analogie mit dem Chinolin wegen mit dem Namen Cinnolin bezeichne:

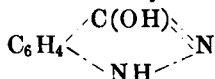


Das Cinnolin kann als ein Chinolin aufgefasst werden, in welchem die an Sauerstoff gebundene CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist; es enthält eine sechsgliedrige aus 4 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen bestehende geschlossene Kette. Es reiht sich daher der Cinnolinkern an die stickstoffhaltigen Kerne des Pyrrols und Indols, des Pyridins und Chinolins, den Stammsubstanzen wichtiger Körpergruppen, deren Ketten indess nur 1 Stickstoffatom einschliessen. Die einzige dem Cinnolin ähnlich constituirte Substanz mit 2 Stickstoff-

atomen ist das von E. Fischer dargestellte sogenannte Anhydrid der Orthohydrazinbenzoësäure,

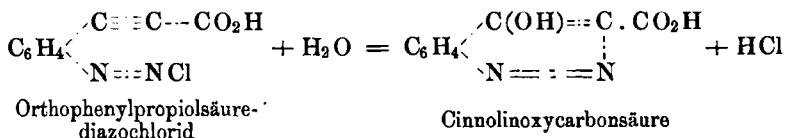


welches vielleicht analog dem Carbostyryl als ein Lactim

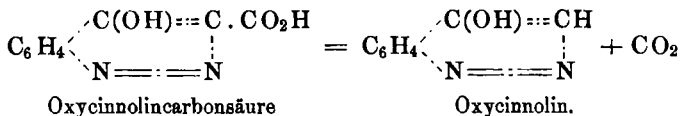


aufzufassen ist.

Besonders bemerkenswerth ist die Bildungsweise des Cinnolinkerns und zunächst seiner Oxycarbonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2(\text{OH}^1) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Dieselbe entsteht aus dem Diazochlorid der Orthoamidophenylpropioisäure, indem unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser und Abspaltung von Chlorwasserstoff die Diazogruppe in die Seitenkette eingreift:

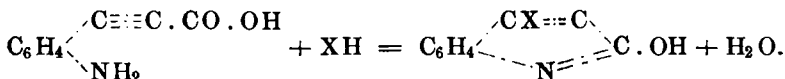


Die Reaktion findet in der verdünnten wässrigen Lösung des Diazochlorids beim Erwärmen auf  $70^\circ$  statt. Ohne jede Stickstoffentwicklung scheidet sich dann allmählich die Säure in glänzenden Nadeln aus, und zwar in nahezu theoretischer Menge. Es liegt daher nahe, diese eigenthümliche Reaktion auch auf andere analog constituirte Diazoverbindungen auszudehnen. Beim Erhitzen der Cinnolinoxycarbonsäure auf  $260^\circ$  zerfällt sie glatt in Kohlendioxyd und Oxycinnolin,  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{OH})\text{N}_2$ :



Durch Reduktion des Oxycinnolins ist die Bildung der Stammsubstanz, des Cinnolins,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ , zu erwarten.

Die Reaktion der Cinnolinbildung, bzw. der Cinnolinoxycarbonsäure, verläuft ähnlich den von Baeyer und Bloem<sup>2)</sup> in scharfsinniger Weise nachgewiesenen Umwandlungen der Orthoamidophenylpropioisäure zu  $\gamma$ -Derivaten des Carbostyryls, d. h. des  $\alpha$ -Oxychinolins:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 679.

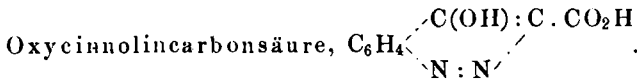
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2147.

Diese Umwandlungen sind von Baeyer in folgender Regel formulirt worden <sup>1)</sup>: »Schliessen sich die beiden Seitenketten der Orthoamidophenylpropionsäure zu einem Ringe, so geschieht das unter gleichzeitiger Addition von HCl, HBr, HJ und H(OH) an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome.« Das Stickstoffatom der Amidgruppe greift das dritte Kohlenstoffatom der Seitenkette an unter Bildung des beständigen sechsgliedrigen Ringes. Die Bildungsweise der Cinnolinoxycarbonsäure aus der Diazophenylpropionsäure bestätigt die Regel von Baeyer. Die dreierthig gebundenen Kohlenstoffatome addiren die Elemente des Wassers und die Diazogruppe greift in das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette ein, indem wiederum ein sechsgliedriger, aber jetzt 2 Stickstoffatome enthaltender Ring gebildet wird. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Diazophenylpropionsäure direkt die entsprechenden Halogenderivate der Cinnolincarbonsäure erhalten werden können.

Als Ausgangssubstanz zur Gewinnung der Cinnolinoxycarbonsäure diente die Orthoamidophenylpropionsäure, welche von Baeyer und Bloem (a. a. O.) durch Reduktion von Orthonitrophenylpropionsäure erhalten worden ist. Bei ihrer Darstellung stiess ich jedoch auf einige Schwierigkeiten. Verfährt man in der angegebenen Weise, dass man zu der ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure allmählich die wässrige Eisenvitriollösung und Ammoniak hinzufügt, so entsteht grösstentheils das der Amidosäure isomere  $\gamma$ -Oxycarbostyryl. Uebergiesst man das erhaltene Produkt mit Salzsäure und etwas Natriumnitritlösung, so wird das Oxycarbostyryl in ein ziegelrothes Pulver verwandelt, während die in geringer Menge gebildete Amidosäure sich auflöst. Die Bildung der letzteren scheint daher hierbei nur unter ganz bestimmten, schwer fassbaren Bedingungen stattzufinden. Eine sichere und reichliche Ausbeute an reiner Amidophenylpropionsäure resultirt dagegen bei dem umgekehrten Verfahren, wenn man die ammoniakalische Lösung der Nitrosäure allmählich zu der mit Ammoniak übersättigten Eisensulfatlösung (11 Theile) hinzufügt. Es findet hierbei eine geringe Erwärmung statt, die zweckmässig nicht gemässigt wird. Man lässt das Gemenge eine bis zwei Stunden stehen, filtrirt den schwarzbraunen Niederschlag von Eisenoxydoxydul ab, neutralisirt das klare ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure und fügt dann noch wenig überschüssige Salzsäure hinzu. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung der Amidophenylpropionsäure in Form eines schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Pulvers und ist nach einigen Stunden in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2153.

Kälte beendigt. Die Ausbeute an Amidosäure beträgt so 60—65 pCt. der angewandten Nitrosäure. Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Nitrosäure in ganz reinem Zustande angewandt werden muss und eventuell mittelst ihres Aethylesters zu reinigen ist. Die von der ausgeschiedenen Amidosäure abfiltrirte Lösung enthält noch eine gewisse Menge derselben gelöst. Durch Zufügen von Salzsäure und Natriumnitrit und Erhitzen kann aus dieser Lösung direkt Cinnolinoxycarbonsäure in einiger Menge, wenn auch in weniger reinem Zustande, gewonnen werden.



Zur Darstellung dieser Säure verfährt man am besten in folgender Weise: Die Orthoamidopropiolsäure (je 2 g) wird in rauchender Salzsäure (5—6 g) unter Zusatz von etwas Wasser (15—20 g) bei gelindem Erwärmen gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen Nadeln aus. Zu dem erkalteten Krystallbrei fügt man allmählich die Lösung von Natriumnitrit (1 Theil) in wenig Wasser, bis alle Krystalle gelöst sind, filtrirt eventuell die Lösung des Diazochlorides von einer geringen flockigen Abscheidung, giesst die Lösung in warmes Wasser (etwa 300 Theile) und erwärmt auf dem Wasserbade auf 70°. Es beginnt dann allmählich die Abscheidung der Oxycinnolincarbonsäure in gelben bis bräunlich gefärbten, glänzenden, flachen Nadeln; man erwärmt noch einige Zeit, lässt erkalten und filtrirt die Substanz ab. Die Ausbeute beträgt gegen 100 pCt. der angewandten Amidophenylpropiolsäure. Die so erhaltene Säure ist in Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich auch in kochendem Alkohol und Aether, leichter in kochendem Eisessig, und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen, feinen, langen Nadeln. Am besten reinigt man sie durch Krystallisation aus kochender 50procentiger Essigsäure. Hierbei scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung zunächst die Säure in sehr kleinen, prismatischen Krystallen ab; alsdann erfüllt sich das Gefäss mit den feinen Nadeln, die in trockenem Zustande mattglänzend sind und einen sehr voluminösen Filz bilden. Die Prismen krystallisiren aus viel heisser Essigsäure wieder in Nadeln und schmelzen (unter Zersetzung) bei derselben Temperatur wie die letzteren. Die Substanz zeigt mithin bei der Krystallisation ein ähnliches Verhalten, wie das Dioxybenzophenon.<sup>1)</sup> Leichter als in Essigsäure löst sich die Säure in heisser, concentrirter Salzsäure und krystallisirt aus derselben in feinen Schüppchen. Auch in dieser Form schmilzt

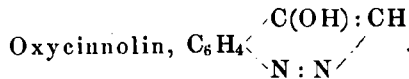
<sup>1)</sup> A. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 202, 127.

die Säure unter Zersetzung (Abspaltung von Kohlensäure) bei 260—265°, je nachdem sie langsamer oder rascher erhitzt wird.

Die Analyse der Säure (mittels Bleichromat) ergab für dieselbe die Formel  $C_9H_6N_2O_3$ :

	Berechnet		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	56.84	56.5 pCt.
H <sub>6</sub>	6	3.15	3.4 »
N <sub>2</sub>	28	14.73	14.7 »
O <sub>3</sub>	48	25.24	— »
	190	100.00.	

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und kohlensauren Alkalien und spaltet, wie erwähnt, beim Erhitzen Kohlensäure ab.



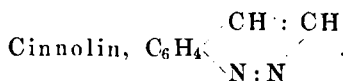
Die Umwandlung der Oxycinnolincarbonsäure in Oxycinnolin verläuft sehr leicht und glatt beim Erhitzen für sich auf 260° und verhält sie sich demnach ähnlich einigen Chinolincarbonsäuren. Man erhitzt im Reagenzrohr entweder im Oelbade oder direkt auf der Flamme. Es findet ein lebhaftes Aufschäumen statt, in geringer Menge sublimirt das gebildete Oxycinnolin in weissen Flocken und der flüssige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer mehr oder weniger dunkel gefärbten, strahligen Krystallmasse. Die Ausbeute an Oxycinnolin ist beinahe die theoretische; eine quantitative Bestimmung ergab nahezu den berechneten Gewichtsverlust.

Das Oxycinnolin ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt aber daraus nur schlecht und lässt sich namentlich nicht entfärben. Am besten reinigt man das Rohprodukt durch Krystallisation aus heisser, verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle, oder aus kochendem Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist. Beim Erkalten des heissen Filtrates scheidet sich das Oxycinnolin in farblosen Krystallfittern oder kleinen Prismen aus. Die von den Krystallen abfiltrirte wässrige oder essigsäure Lösung giebt beim Eindampfen noch eine reichliche Menge der Substanz. Dieselbe schmilzt constant bei 225° und sublimirt in weissen, krystallinischen Flocken, die den gleichen Schmelzpunkt zeigen.

Die Analyse (mittels Bleichromat) bestätigte die Formel  $C_8H_6N_2O$ :

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub>	96	65.73	65.5 pCt.
H <sub>6</sub>	6	4.13	4.3 »
N <sub>2</sub>	28	19.18	18.9 »
O	16	10.96	— »
	146	100.00.	

Das Oxycinnolin gleicht in seinem chemischen Verhalten dem  $\alpha$ -Oxychinolin (Carbostyryl) und besitzt zugleich einen sauren (phenolartigen) wie auch basischen Charakter, beides aber in stärker ausgesprochenem Maasse als das Carbostyryl. Es löst sich in den Aetzalkalien, aber auch in den Carbonaten, ferner beim Erwärmen ziemlich leicht in verdünnten Säuren. Aus der concentrirten salzsauren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen, glänzenden Nadeln aus, die an der Luft verwittern. Nach Zusatz von Platinchlorid krystallisirt das Platindoppelsalz in undeutlich ausgebildeten, meist warzenförmig gruppirten, kleinen Prismen. Eine Bestimmung des Platingehaltes bestätigte die Formel  $(C_8H_6N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ .



Zur Ueberführung des Oxycinnolins in die Stammsubstanz  $C_8H_6N_2$  boten sich, nach Analogie mit der Reduktion des Carbostyryls zu Chinolin, verschiedene Wege dar, unter denen zunächst der einfachste — die Destillation mit Zinkstaub — gewählt wurde, obgleich dieses Verfahren auch beim Carbostyryl nur eine geringe Ausbeute giebt. Rohes Oxycinnolin, wie es direkt durch Erhitzen der Oxycarbonsäure erhalten wird, wurde in Mengen von 1—2 g (im Ganzen 5 g) aus einer Röhre mit Zinkstaub destillirt. Es resultirte ein dickes, schwer flüchtiges Oel (gegen  $1\frac{1}{2}$  g), indem zugleich starke Ammoniakentwicklung auftrat. Das Produkt wurde mit Natronlauge geschüttelt, um es vom eventuell mit überdestillirten Oxycinnolin zu reinigen. Das rückständige intensiv riechende Oel zeigte die Reaktionen des Oxindols: kirschrothe Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn, rothe Färbung der wässrigen Lösung durch rauchende Salpetersäure. Die Bildung von Indol,  $C_8H_7N$ , aus Oxycinnolin,  $C_8H_6N_2O$ , ist ganz analog der leichten Umwandlung von Carbostyryl in Indolderivate, von Chinolin in Indol. Die Menge des gebildeten Indols ist jedoch nur gering, da sich das Oel grösstentheils in verdünnter Salzsäure löste. Um es völlig vom Indol zu trennen, wurde die salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe zeigte dann nicht mehr die Reaktionen des Indols, besitzt aber die Eigenschaft einen Fichtenspahn intensiv orange zu färben. Natronlauge fällt aus der Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der den eigentümlichen Geruch des Oeles besitzt, welcher zugleich an Nicotin und Chinolin erinnert. Durch Platinchlorid wird aus der salzsauren Lösung sogleich ein gelbes, flockiges Platinsalz gefällt, das beim Versuche es umzukrystallisiren grössentheils verharzte. Der Beginn der Ferien und Mangel an Material nöthigten zum Abschluss, und ist durch weitere Untersuchungen festzustellen, ob hier wirklich die gesuchte Stammsubstanz  $C_8H_6N_2$  vorlag

oder eventuell auf einem anderen Wege darzustellen ist. Zugleich glaube ich weitere Untersuchungen in dieser Richtung, Condensation analoger Diazverbindungen, mir reserviren zu dürfen.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Laboratorium ausgeführt, und sage ich Herrn Professor A. Baeyer für die freundliche Aufnahme in demselben meinen besten Dank.

München, den 15. März 1883.

### 137. Georg Kauffmann: Ueber das $\beta$ -Naphtocumarin.

[Aus dem chem. Universitätslaboratorium in Breslau; mitgetheilt von V. v. Richter.]

(Eingegangen am 20. März.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurde die Darstellung eines  $\beta$ -Naphtolaldehyds durch Einwirkung von Chloroform und Aetznatron auf  $\beta$ -Naphtol, ferner die ihm entsprechende Naphtolcarbonsäure beschrieben. Es erschien von Interesse den erhaltenen Naphtolaldehyd der Perkin'schen Reaktion zu unterwerfen. Einerseits konnte dadurch ein Aufschluss über die Constitution desselben gewonnen werden, indem nur die der Orthoreihe angehörigen Oxyaldehyde befähigt sind durch innere Condensation Cumarine zu bilden, andererseits regten die neueren Beobachtungen über die Existenz zweier isomeren Orthocumarsäuren und deren eigenthümliche Beziehungen zum Cumarin die Frage an, ob diese bemerkenswerthen Verhältnisse in der Naphtalinreihe ein Analogon finden und dadurch eine allgemeine Giltigkeit erlangen.

Zur Gewinnung des gesuchten Naphtocumarins wurde zunächst der Naphtolaldehyd (je 3 g) mit wasserfreiem Natriumacetat (3 g) und Essigsäureanhydrid (6 g) im Kölbchen mit aufgerichtetem Glasrohr während einiger Stunden gekocht, wobei nur eine schwache Bräunung der Flüssigkeit stattfindet. Das Produkt wurde sodann zur Lösung des Natriumacetats und des Anhydrides mit Wasser behandelt und ein braun gefärbtes Oel erhalten, das in kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wurde zur Reinigung wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Beim raschen Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich die Substanz als feines Krystallpulver, aus einer verdünnteren Lösung in kleinen Blättchen ab. Die so rein und fast farblos erhaltene Substanz schmilzt bei 124<sup>0</sup> und erstarrt zu einer gummiartigen, harten Masse, die, bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt, bei der Berührung mit einigen Kryställchen sich wieder

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 804.