

6. Der allgemein verbreiteten Meinung entgegen befindet sich die Theorie der elektrolytischen Dissociation in keinem Widerspruche mit den chemischen Vorstellungen über die Natur der Lösungen¹⁾.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

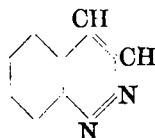
Petersburg, Technologisches Institut, Chem. Laboratorium.
Februar 1897.

98. M. Busch und Albert Rast: Ueber das Cinnolin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. März.)

V. von Richter²⁾ hat im Jahre 1883 bekanntlich gefunden, dass das Diazochlorid der *o*-Aminophenylpropionsäure beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung unter Aufnahme eines Mol. Wasser und Abspaltung von Salzsäure in eine Oxycarbonsäure übergeführt wird, in welcher der genannte Forscher das erste Derivat einer noch unbekanntes cyclischen Stickstoffkohlenstoffverbindung



erkannte, wclch letzterer er in Rücksicht auf ihre nahen Beziehungen zum Chinolin den Namen »Cinnolin« ertheilte. Aus der Oxycinnolin-carbonsäure gewann Richter dann durch Abspaltung von Kohlensäure das Oxycinnolin, während seine Bemühungen zur Darstellung der sauerstofffreien Verbindung, des Cinnolins selbst, nicht den gewünschten Erfolg hatten.

Als der Eine von uns vor einigen Jahren diese Versuche in Gemeinschaft mit M. Klett³⁾ aus l. c. angeführten Gründen wieder aufnahm, mussten wir ebenfalls die Erfahrung machen, dass es mit Hülfe der gebräuchlichen Methoden nicht gelingt, die in Frage stehende Reduction des Oxycinnolins durchzuführen. Auch der Versuch, die Hydroxylgruppe zunächst gegen Halogen auszutauschen und darauf das Halogenderivat zu reduciren, eine Methode, die sich bekanntlich in so vielen Fällen bewährt, führte nicht zum Ziel. Wir vermochten zwar ohne Schwierigkeit an Stelle der Hydroxylgruppe Chlor einzuführen, aber, obschon das so erhaltene Chlorcinnolin sich durch eine besondere Leichtbeweglichkeit des Chloratoms auszeichnete, scheiterten

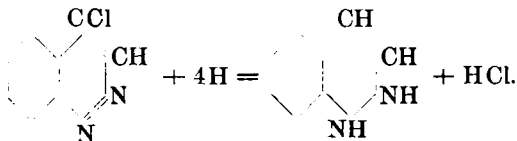
¹⁾ S. auch meine Abhandlung in Z. phys. Chem. 20, 321.

²⁾ Diese Berichte 16, 677.

³⁾ Diese Berichte 25, 2847.

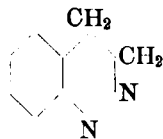
unsere Versuche der Elimination des Halogens, wenigstens konnten wir kein reines, einheitliches Reactionsproduct fassen.

Bei dem grossen Interesse, welches grade die einfachsten Glieder, die Stammsubstanzen der heterocyklischen Verbindungen und speciell diejenigen der Stickstoffkohlentoffringe für sich in Anspruch nehmen, haben wir neuerdings die Versuche in der angedeuteten Richtung wieder begonnen und sind nun zu einem positiven Resultat gelangt. Zur Reduction des Chlorcinnolins haben wir uns der Methode bedient, die W. Königs¹⁾ vor Jahresfrist gelegentlich seiner bekannten Untersuchungen auf dem Gebiete der Chinaalkaloïde beim Cinchonin- und Conchinin-Chlorid behufs Ersatz des Chlors gegen Wasserstoff als geeignet gefunden hat. Das von Königs angewandte Reduktionsmittel, Eisenfeile und Schwefelsäure, leistet auch beim Chlorcinnolin sehr gute Dienste. Der Austausch des Halogens gegen Wasserstoff findet entsprechend der Leichtbeweglichkeit des Chloratoms relativ schnell statt; während der Process z. B. beim Cinchonin- und Conchinin-Chlorid eine Zeitdauer von 48 Stunden in Anspruch nahm, ist er hier bereits in 2 Stunden beendet. Wie die nähere Untersuchung ergab, wird bei dieser Reduction jedoch nicht nur das Chlor eliminirt, sondern es findet gleichzeitig eine Hydrirung des Diazinringes statt, entsprechend der Gleichung



Das Reactionsproduct erwies sich als ein zweifach hydrirtes Cinnolin. Aus dem Dihydrocinnolin, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$, konnte dann das Cinnolin, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$, durch Oxydation mittels Quecksilberoxyd gewonnen werden.

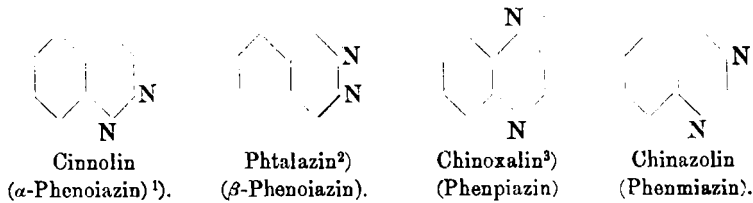
War schon durch die so leicht erfolgende Hydrirung des Azinringes die noch in Betracht zu ziehende andere Formel des Dihydrocinnolins



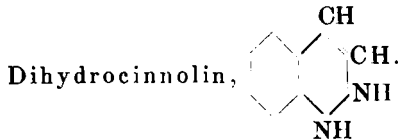
unwahrscheinlich, so dürfte dieselbe ausgeschlossen sein, nachdem die Oxydation zum Cinnolin sich unter der eben mitgetheilten Bedingung vollzieht.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3144.

Nach der Darstellung des Cinnolins sind jetzt die 4 möglichen isomeren Benzodiazine:



bis auf das Chinazolin bekannt, welches letzteres bisher nur in der zweifach⁴⁾ und vierfach⁵⁾ hydrirten Form hat gewonnen werden können. —



5 g Chlorcinnolin werden in 100 ccm 15-procentiger Schwefelsäure gelöst, 5 g Eisenfeile hinzugegeben und das sich zunächst schwach erwärmende Gemisch häufig umgeschüttelt. Wie entsprechende Proben ergaben, ist der Reductionsprocess nach Verlauf von 2 Stunden beendet. Man filtrirt das ungelöst gebliebene Eisen alsdann ab, versetzt das Filtrat mit fester Soda bis zur neutralen Reaction und äthert wiederholt aus. Nachdem die braungelb gefärbte, ätherische Lösung kurze Zeit mit Thierkohle behandelt worden ist, wird der grösste Theil des Aethers abdestillirt. Beim Verdunsten der letzten Antheile des Lösungsmittels bleibt dann das Reactionsproduct als gelbe Krystallmasse zurück, die am besten durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Ligroin gereinigt werden kann. Man erhält auf diese Weise glänzende, gelbliche Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin oder auch aus Wasser fast farblos erscheinen.

Aus 5 g Chlorcinnolin erhielten wir ca 2 $\frac{1}{2}$ g reines Dihydrocinnolin; der ziemlich grosse Verlust bei der Reduction ist der Bildung eines braunen, amorphen Nebenproductes zuzuschreiben, welches beim Neutralisiren der Reductionsflüssigkeit mit ausfällt und zum grössten Theil vom Aether aufgenommen wird, sich wegen seiner Schwer-

¹⁾ Die in Klammern beigefügten Namen sind die von Widman (Journ. f. prakt. Chem. 38, 190) vorgeschlagenen.

²⁾ Gabriel und Pinkus, diese Berichte 26, 2210; ferner Gabriel u. Müller, diese Berichte 28, 1830.

³⁾ Hinsberg, Ann. d. Chem. 237, 333.

⁴⁾ Gabriel und Jansen, diese Berichte 24, 3097.

⁵⁾ Busch, Journ. f. prakt. Chem. 51 129; 53, 419.

löslichkeit jedoch bald wieder ausscheidet und bei der oben angegebenen Behandlung entfernt wird.

Das Dihydrocinnolin wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, weniger von Wasser und niedrig siedendem Ligroin. Vollkommen rein schmilzt es bei $87-88^{\circ}$ zu einem gelblichen Oel, welches unzersetzt destillirt und beim Erkalten bald wieder krystallinisch erstarrt. Das Dihydrocinnolin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser momentan zerlegt werden; es riecht schwach, ähnlich wie Naphtylamin. Gegen Reductionsmittel, wie Natrium und Alkohol, ist es auffallend beständig, selbst bei einem grossen Ueberschuss an Natrium blieb die Base unverändert.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: H 6.06, C 72.72, N 21.21.

Gef. » » 6.47, » 72.88 » 21.52.

Das Dihydrocinnolinchlorhydrat, $C_8H_8N_2 \cdot HCl$, schiesst aus der absolut alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure in glänzenden, flachen Nadeln an, die bei $149-150^{\circ}$ unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen; es dissociirt in neutraler wässriger Lösung; in absolutem Alkohol löst es sich sehr leicht, weshalb es nur aus sehr concentrirter Lösung oder auf Zusatz von Aether auskrystallisirt. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sich das Salz, namentlich wenn es nicht ganz rein ist, unter partieller Zersetzung dunkel bis schwarz.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2 \cdot HCl$.

Procente: HCl 21.66.

Gef. » » 21.48.

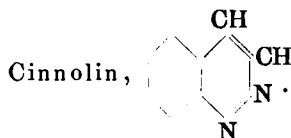
Das Chlorhydrat liefert mit Platinchlorid kein Doppelsalz.

Sulfat: Glasglänzende, farblose Nadeln, die gleich dem Chlorhydrat in Alkohol leicht löslich sind und in Wasser dissociiren; auch beim Schmelzen verhält sich das Sulfat ähnlich wie das salzsaure Salz. Der Analyse gemäss enthält das Salz ein Mol. Säure auf ein Mol. Base.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2 \cdot H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 42.60.

Gef. » » 41.81.



Behufs Oxydation wird das Dihydrocinnolin in Benzol gelöst und die Lösung bei Siedetemperatur mit frisch vorbereitetem Quecksilberoxyd behandelt, bis eine abfiltrirte Probe das Oxyd nicht mehr reducirt. Die Oxydation geht ziemlich schwer von statten; zur Vollendung

des Processes war dreistündiges Kochen erforderlich, während auf 1 g Base 20 g Quecksilberoxyd in Anwendung gebracht werden mussten. Nachdem die Oxydation beendet, werden die Oxyde des Quecksilbers abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und das braune Filtrat mit Thierkohle behandelt. Aus der nunmehr gelben Lösung fällt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Cinnolinchlorhydrat als mehr oder weniger bräunlich gefärbte Krystallmasse aus. Zur Reinigung wurde das Salz in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Aether langsam zur Ausscheidung gebracht; man bekommt es auf diese Weise ganz rein in schwach grau bis bräunlich gefärbten, glänzenden Nadeln.

Uebergießt man das Salz mit conc. Natronlauge, so scheidet sich das Cinnolin als Oel ab, welches bei niedriger Temperatur erstarrt. Die Base krystallisirt aus ätherischer Lösung bei Winterkälte in schneeweißen, seidenglänzenden Nadeln, die bereits bei Zimmertemperatur zu einem gelben Oel zusammenschmelzen. Diese Krystalle schmolzen bei 24–25° und zeigten beim Erhitzen auf 80° bis zur Gewichtsconstanz eine Abnahme, die einem Mol. Krystalläther entspricht.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2 + C_4H_{10}O$.

Procente Aether: 35.92.

Gef. » » 35.85.

Dagegen erhält man aus niedrig siedendem Ligroin, worin die Base sich am schwersten löst, — ebenfalls nur bei niedriger Temperatur — schwach gelbliche Krystalldrusen, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von glänzenden, wasserhellen, derben Krystallen erscheinen. Dieses Product erweicht bei 38°, schmilzt bei 39° und besitzt die dem Cinnolin entsprechende Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2$.

Procente: H 4.61, C 73.84.

Gef. » » 4.98, » 73.59.

Das Cinnolin ist eine kräftige Base, die mit Mineralsäuren beständige Salze bildet; es löst sich in den gebräuchlichen Solventien — auch in Wasser — ausserordentlich leicht; beim Destilliren wurde eine geringe Zersetzung beobachtet. Die Base besitzt einen eigenthümlichen, nicht gerade unangenehmen Geruch, der etwas an den der Geranien erinnert; sie schmeckt gleich dem Chlorhydrat chininartig bitter und hinterlässt für kurze Zeit einen scharfen Reiz auf der Zunge.

Das Cinnolin ist giftig. Hr. Prof. Penzoldt, hierselbst, hatte die Güte, mir über einige mit dem salzsauren Salz angestellte Versuche Folgendes mitzutheilen: »Ein kleiner grüner Frosch wird auf Injection von 0.02 in ca. 10 Minuten gelähmt, erholt sich am andern Tag, stirbt aber nachträglich. Kaninchen werden durch 0.05 bis 0.1 g pro Kilo (subcutan) im Verlauf von ca. 12 Stunden getödtet. Bei der

Section fand sich starke Hyperämie der Lungen und leichte Extravasation von Blut an der Stichstelle.« Gegenüber Bacterien besitzt das Cinnolin einen das Wachstum hemmenden Einfluss. Bei Bacterium coli war bei einer Verdünnung der Substanz von 1 : 500 kein Wachstum mehr bemerkbar¹⁾).

Cinnolinchlorhydrat: Dieses Salz wird, wie bereits oben angegeben, in derben, glänzenden Nadeln gewonnen; bei längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure werden sie trübe, jedoch findet dabei keine Gewichtsabnahme statt. Bei einem, infolge der oben erwähnten Erscheinung angestellten Trockenversuch beobachteten wir übrigens, dass das Salz sich bereits bei 100^o verflüchtigt; es erweicht gegen 156^o und ist bei 160^o zu einer dunkelbraunen Masse geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser wie in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2 \cdot HCl$.

Procente: HCl 21.92.

Gef. » » 21.83.

Das Pikrat des Cinnolins krystallisirt aus absol. Alkohol in kleinen, bernsteingelben, wohl ausgebildeten Prismen, die gegen 190^o zu einer schwarzen Masse zusammenschmelzen. Es ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2 \cdot C_6H_2 \cdot (OH) \cdot (NO_2)_3$.

Procente: N 19.50.

Gef. » » 19.57.

Das Platindoppelsalz fällt aus der heissen alkoholischen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von alkoholischer Platinchlorid-Lösung als mikrokrySTALLINISCHER, gelber Niederschlag, bei reichlich Alkohol in wohl ausgebildeten, gelben Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in ganz verdünnter Salzsäure. Das Salz schmilzt bei 280^o unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_8H_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

Procente: Pt 29.10.

Gef. » » 29.08.

Golddoppelsalz: Versetzt man die absolut alkoholische Lösung des salzsauren Cinnolins mit alkoholischer Goldchlorid-Lösung, so krystallisirt das Goldsalz nach kurzer Zeit in schönen, glänzenden Nadeln von dunkelgelber Farbe aus; dieselben lösen sich weit leichter in Alkohol, als die Platinverbindung; in Wasser sind sie unlöslich. Schmelzpunkt 146^o.

Analyse: Ber. für $(C_8H_6N_2 \cdot HCl)_2AuCl_3$

Procente: Au 39.84.

Gef. » » 31.33.

¹⁾ Nach gütiger Mittheilung von Hrn. Prof. Hauser, hierselbst.

Cinnolinjodmethylat.

Cinnolin vereinigt sich leicht mit Jodmethyl. Zur Darstellung des Jodmethylats wird die Base, gelöst in Methylalkohol, mit der entsprechenden Menge des Halogenalkyls kurze Zeit bei Wasserbad-Temperatur erwärmt. Die dunkelbraune Reactionsflüssigkeit lieferte auf Zusatz von etwas Aether glänzende, rothbraune Nadelchen. Das Product lässt sich gut aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und wird dadurch in glänzenden, spiessigen Krystallen von dunkel rothbrauner Farbe erhalten. Schmp. 168°. In Alkohol löst sich der Körper mit dunkelbrauner Farbe, in Wasser dagegen farblos. Diese wässrige Lösung giebt mit Alkali eine prächtig dunkelblaue Färbung, die durch Grünblau in Grün übergeht, wobei sich dunkel-grünblaue Flocken abscheiden. Auf eine weitere Untersuchung des übrigens leicht zersetzlichen Reactionsproductes haben wir aus Mangel an dem immerhin schwierig zu beschaffenden Material einstweilen verzichten müssen.

Analyse: Ber. für $C_8H_6N_2 \cdot CH_3J$

Procente: J 46.69.

Gef. » » 46.65.

94. C. Loring Jackson und H. A. Torrey: Ueber das Oxyd des Dichlordimethoxybenzoldibenzoats.

(Eingegangen am 8. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Vor einiger Zeit haben H. S. Grindley und der Eine von uns ¹⁾ eine Substanz beschrieben, welche bei der Verseifung des Dichlordimethoxychinondibenzoyldimethylacetals mit Schwefelsäure entsteht und die Formel $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2O$ besitzt; derselben wurde vorläufig der Name »Oxyd des Dichlordimethoxyhydrochinondibenzoats« zuertheilt, da noch nicht ausreichendes experimentelles Material zur Feststellung ihrer Constitution vorhanden war. In der vorliegenden Abhandlung unterbreiten wir der Gesellschaft die Resultate unseres weiter fortgesetzten Studiums dieses Körpers, durch welches die Zahl der möglichen Formeln für denselben sich auf zwei reducirt hat, doch sind wir noch nicht im stande, zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist. Wir hoffen jedoch, dass eine Fortsetzung unserer Arbeit in etwas anderer Richtung uns die für diese Entscheidung nothwendigen Anhaltspunkte liefern wird.

Das Oxyd wird offenbar gebildet durch Umwandlung der Verbindung $C_6Cl_2(OCH_3)_4(OCOC_6H_5)_2$ bei der Verseifung in $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OH)_2(OCOC_6H_5)_2$, welche letztere Substanz unter Abspaltung eines

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 644.