

Die große Zahl von Analysen welche bei der Durchprüfung der Methode im Laufe der Jahre nötig wurde, ist teils von unserem früheren I. Assistenten, dem nachmaligen, leider zu früh seinen Arbeiten durch den Tod entrissenen Vorstand der Chemischen Abteilung der Schweizer. Obst- und Weinbau-Versuchsstation in Wädensweil Hrn. W. Kelhofer, teils später durch unseren jetzigen I. Assistenten Hrn. B. Schmitz, sowie auch durch Hrn. Ertel, II. Assistenten unserer Anstalt, ausgeführt worden.

Weitere Einzelheiten müssen der ausführlichen Veröffentlichung in den Landwirtschaftlichen Versuchsstationen vorbehalten bleiben.

Zürich, 25. Juli 1909.

**466. R. Stoermer und H. Fincke:
Eine neue Synthese von Cinnolin-Derivaten.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. August 1909.)

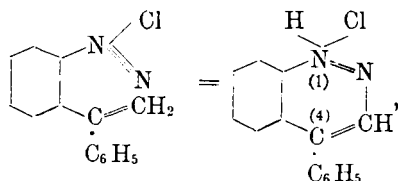
Die bisher immer noch schwer zugänglichen Cinnolinderivate sind ausschließlich aus dem *o*-Phenylpropiolsäure-diazoniumchlorid erhalten worden, nach einem Verfahren, das von V. v. Richter¹⁾ aufgefunden, später von Busch und Klett²⁾, sowie Busch und Rast³⁾ etwas ausgebaut worden ist und schließlich zum Cinnolin selbst geführt hat. Bei dieser Synthese greift eine orthoständige Diazogruppe in einen ungesättigten, kohlenstoffhaltigen Komplex ein, und auf einem analogen Wege sind wir zu leicht zugänglichen Cinnolinabkömmlingen gekommen. Während bei der v. Richterschen Reaktion aber die Acetylengruppe erst nach Aufnahme eines Moleküls Wasser und Übergang in ein olefinisches System zur Ringschließung befähigt wird, gelingt, wie hiernit gezeigt wird, die Synthese von Cinnolinderivaten auch schon sehr leicht bei der Addition einer Diazogruppe an gewisse orthoständige olefinische Gruppen. Ob in allen Fällen, soll demnächst geprüft werden.

Bei der Untersuchung gewisser *o*-Amino-*gem*-diphenyläthylen-Derivate, zwecks Auffindung von Stereoisomeren in dieser Reihe, handelte es sich um Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl, wobei ein völlig abnormer Reaktionsverlauf festgestellt wurde. Es bildete sich nicht nur kein Phenol, sondern in der diazotierten Lösung, die kein Diazo-

¹⁾ Diese Berichte **16**, 677 [1883]. ²⁾ Diese Berichte **25**, 2847 [1892].

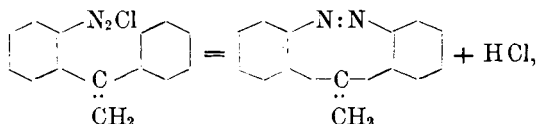
³⁾ Diese Berichte **30**, 521 [1897].

niumsalz mehr enthält, befand sich in nahezu quantitativer Ausbeute das Salz einer Base, der wir nach folgender Umsetzung



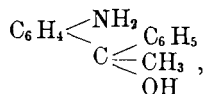
auf Grund ihres Verhaltens und ihrer Abbauprodukte die Konstitution eines 4-Phenyl-cinnolins zuerteilen müssen.

Gegen die noch mögliche Formel eines Azodiphenylmethan-derivats:



spricht, abgesehen von dem siebengliedrigen Ring, den diese phenazonähnliche Verbindung hätte haben müssen, und der Nichtexistenz des Azodiphenylmethans¹⁾, die Beständigkeit der Base gegen Chromsäure, der die semicyclische Bindung nicht widerstanden hätte.

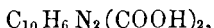
Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufes ist in dem abnormen Verhalten des *o*-Amino-*gem*-diphenyl-monobromäthylens, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{C}(\text{C}_6H_5) \end{matrix} : \text{CHBr}$ bei der Diazotierung zu sehen, das, statt ein analoges gebromtes Phenylcinnolin zu liefern — wenn auch mit viel schlechterer Ausbeute — in dasselbe Phenylcinnolin übergeht. Das vom Kohlenstoff und Stickstoff abgespaltene Halogen verharzt den größeren Teil der Substanz, während bei der Bildung eines Azodiphenylmethanderivats das Halogen an der Kohlenstoffdoppelbindung hätte erhalten bleiben müssen. Auch die Tatsache, daß das *o*-Aminodiphenylmethylcarbinol,



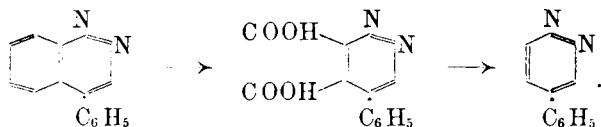
nicht zur Bildung einer analogen Verbindung befähigt ist, spricht dafür, daß die olefinische Doppelbindung an dem Ringschluß beteiligt ist. Das Carbinol gibt normal eine Diazolösung, die mit R-Salz kuppelt.

¹⁾ Freundler, Compt. rend. 136, 1136 [1903]; Bull. soc. chim. [3] 33, 80 [1905].

Weiter steht sehr gut im Einklang mit der angenommenen Konstitution der Abbau des Phenylcinnolins zur Dicarbonsäure



der wir in Anlehnung an bekannte Verhältnisse den Namen Phenylcinnolinsäure geben, und deren Überführung in ein Phenyl-pyridazin, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2$:



Die Bildung einer Base solcher Formel wäre unter der Annahme eines Azodiphenyläthylens nur dann diskutierbar gewesen, wenn die aliphatische Doppelbindung nicht angegriffen worden wäre. Ein derartiges Verhalten widerspräche aber der Erfahrung, daß durch Permanganat olefinische Doppelbindungen viel früher angegriffen werden, als Benzolkerne.

Auffallend ist bei der Synthese die außerordentliche Leichtigkeit des Ringschlusses und der überaus glatte Verlauf, der sich übrigens auch bei den Homologen (*o*-Aminophenyltolyläthylen und *o*-Aminodiphenylpropylen) wiederholt, und die schon erwähnte Eliminierung des Halogens beim Aminodiphenyl-bromäthylen. Diese rasche Anlagerung der Diazogruppe an die olefinische Bindung, bei der nicht einmal bei sehr niedriger Temperatur ein Diazoniumsalz durch Kupplungsreaktionen nachgewiesen werden kann, erinnert an die ebenfalls sehr glatt und bei niedriger Temperatur verlaufende Addition von Diazomethan¹⁾ und Diazoessigester²⁾ an olefinische Bindungen, die auch zu cyclischen Verbindungen mit zwei benachbarten Stickstoffatomen führt. Der bisher beobachtete Verlauf läßt die Synthese weiterer Cinnoline aus *o*-Aminostyrolerivaten erhoffen, die in Angriff genommen ist.

Von Interesse waren die verschiedenfarbigen halogenwasserstoffsäuren Salze des Phenylcinnolins. Während Hydrochlorid und Hydrobromid gelb aussehen, läßt sich das jodwasserstoffsäure Salz außer in einer gelben Form, die übrigens später nicht wieder erhalten wurde, in einer orangefarbenen und einer roten Form erhalten, von denen ersteres der abnormen Formel $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{HJ}$, letzteres der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HJ}$ entspricht. Beide lösen sich in Wasser mit hellgelber, in Chloroform dagegen mit rotbrauner Farbe. Ob diese Salze in verschiedenen Lösungsmitteln eine verschiedene Molekular-

¹⁾ v. Pechmann u. Burkard, diese Berichte **33**, 3590 ff. [1900].

²⁾ Buchner, Ann. d. Chem. **273**, 228 [1893].

größe besitzen, entsprechend dem Befunde von Hantzsch¹⁾ bei den Methylphenylacridoniumsalzen, soll noch untersucht werden, dürfte danach aber wahrscheinlich sein. Auch das Jodmethylat, bei dem sich die genannten Erscheinungen in den Lösungsmitteln wiederholen, ist intensiv rot gefärbt, wie Azobenzol, während das Chlormethylat hellgelb aussieht. Übrigens ist auch schon das Cinnolinjodmethylat von Busch und Rast²⁾ als ein in rotbraunen Nadeln kristallisierender Körper, der sich in Alkohol mit brauner Farbe, in Wasser farblos löst, beschrieben worden.

Auch das Phenylcinnolin selbst ist farbig und kristallisiert in schönen, schwefelgelben, lichtbrechenden Krystallen. Es ist ausgezeichnet durch die Bildung eines schwer löslichen Argentonitrats, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot AgNO_2$. Das durch Abbau erhaltene Phenylpyridazin ist farblos.

Experimentelles.

o-Amino-*gem*-diphenyläthylen, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix} : \text{CH}_2$.

Zur Gewinnung des *o*-Aminodiphenyläthylens diente uns *o*-Aminobenzophenon, das nach dem etwas abgeänderten Verfahren von Ullmann und Bleier³⁾ dargestellt wurde. Wir fanden es zur Gewinnung größerer Mengen des genannten Ketons zweckmäßiger, die Einwirkung des Toluolsulfonantranilsäurechlorids auf das Benzol sich im Vakuum (nach Verley) abspielen zu lassen, und ein an der Luft stark korrodiertes Aluminiumchlorid zu verwenden. So lassen sich leicht 150 g der trocknen Toluolsulfonantranilsäure auf einmal verarbeiten, und die Gewinnung des Ketons macht keine Schwierigkeiten. Als Ergänzung zu den Angaben von Ullmann und Bleier diene noch, daß bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts nicht unbedeutliche Mengen des Ketons aus der wäßrigen Lösung erhalten werden, die beim Eingießen der Aluminiumdoppelverbindung in Eis resultiert. Beim Stehen dieser salzsauren Lösung in Eiswasser scheidet sich salzsaures *o*-Aminobenzophenon ab, das durch Ammoniak zerlegt wird. Die Verseifung des in der Hauptmenge gebildeten Toluolsulfonaminobenzophenons geschah ganz nach den Angaben der genannten Forscher, doch genügen zur Verseifung auf dem Wasserbade auf je 50 g davon 500 g konzentrierte Schwefelsäure. Das bei dieser Gelegenheit auch hergestellte schwer lösliche Sulfat des *o*-Amino-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 68 [1909].

²⁾ Diese Berichte **30**, 527 [1897].

³⁾ Diese Berichte **35**, 4273 [1902].

benzophenons bildet schwach fleischfarbene Kryställchen vom Schmp. 112—113°.

0.2171 g Sbst.: 0.1687 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁NO.H₂SO₄. Ber. SO₄ 32.54. Gef. SO₄ 31.97.

Zur Überführung des Ketons in *o*-Amino-diphenyl-methylcarbinol, $\begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, werden zu einer Lösung von 4 Mol. Jodmethylmagnesium (11 g Magnesium = 4.5 Mol. + 20 g Äther — 60 g Jodmethyl = 4 Mol. + 60 g Äther) 20 g *o*-Aminoketon (1 Mol.) in 250 g Äther vorsichtig zufließen gelassen. Die sich dunkelrot färbende Mischung wird nach halbstündigem Erhitzen hell unter Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der durch Zugabe kleiner Eisstückchen und einer konzentrierten Chlorammoniumlösung, sowie von etwas Ammoniak zerlegt wird. Aus der hellgelben Ätherschicht resultiert das bald erstarrende Carbinol in theoretischer Ausbeute. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin, bezw. Fällen einer Lösung in wenig Benzol durch Ligroin, erhält man fast farblose Krystalle vom Schmp. 84—85°, die in Äther, Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind.

0.1436 g Sbst.: 0.4146 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.2501 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 759 mm).

C₁₄H₁₅ON. Ber. C 78.82, H 7.09, N 6.59.

Gef. » 78.74, » 7.27, » 6.74.

Durch einstündiges Kochen mit etwa 35-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler wird das Carbinol glatt in *o*-Aminodiphenyläthylen übergeführt, das aus der erkalteten und verdünnten Lösung durch Ammoniak in krystallinischer Form und in nahezu theoretischer Ausbeute abgeschieden wird. Es bildet fast farblose Krystalle vom Schmp. 76—77.5°, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Ligroin, gibt ein schwer lösliches salzsaures Salz und ein bei 195° unter Zersetzung schmelzendes Platinsalz. Das Golddoppelsalz fällt ölig aus und zersetzt sich sogleich. Imprägniert man einen Fichtenspan mit der alkoholischen Lösung des *o*-Amiodiphenyläthylens und befeuchtet ihn dann mit rauchender Salzsäure, so nimmt er nach einiger Zeit eine tief orange Färbung an. Die acetylierte und benzoyleerte Verbindung zeigen diese Färbung nicht.

0.1578 g Sbst.: 0.4987 g CO₂, 0.0963 g H₂O.

C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.11, H 6.71.

Gef. » 86.19, » 6.83.

Das Sulfat, C₁₄H₁₃N.H₂SO₄, scheidet sich aus der verdünnt-schwefelsauren Lösung in Form heller, glänzender Krystallblättchen mit schwachem

Stich ins Rötliche aus. Schmp. 166—168°; in Alkohol und Wasser leicht, in Äther nicht löslich.

0.3139 g Sbst.: 0.2474 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃N.H₂SO₄. Ber. SO₄ 32.76. Gef. SO₄ 32.43.

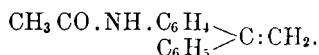
Pikrat, C₁₄H₁₃N, C₆H₂(NO₂)₃.OH. Molekulare Mengen von *o*-Aminodiphenyläthylen und Pikrinsäure werden in wenig Benzol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Ligroin gefällt und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert. Die Substanz enthielt zunächst zwischen 1/2 Mol. und 1 Mol. Krystallbenzol, welches durch zweistündiges Erwärmen im Wasserdampf-Trockenschrank entfernt wurde. Lebhaft gelbe Kryställchen, Schmp. 149°; in Alkohol und Äther leicht, schwerer in Benzol, nicht in Ligroin löslich.

0.1414 g Sbst.: 0.2943 g CO₂, 0.0524 g H₂O.

C₂₀H₁₆N₄O₇. Ber. C 56.57, H 3.80.

Gef. » 56.76, » 4.15.

Acetyl-*o*-amino-diphenyläthylen,



10 g *o*-Aminodiphenyläthylen wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Unter Selbsterwärmung trat Lösung und dann Krystallausscheidung ein. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde durch Erhitzen mit Wasser zersetzt und die nach dem Erkalten in annähernd theoretischer Ausbeute erhaltene Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 122°; in Alkohol, Aceton und Eisessig besonders in der Wärme löslich, nicht oder nur sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Dieselbe Substanz wurde erhalten, als *o*-Aminodiphenylmethylcarbinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde, während bei kurzer Behandlung desselben mit Essigsäureanhydrid Acetyl-*o*-aminodiphenyl-methylcarbinol-essigester, $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} > \\ > \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{O.COCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 160—162° entsteht. Das Acetyl-*o*-aminodiphenyläthylen war also durch Abspaltung von Essigsäure aus dem zunächst gebildeten Essigsäureester entstanden.

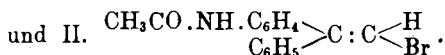
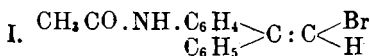
0.1853 g Sbst.: 0.5498 g CO₂, 0.1082 g H₂O. — 0.1851 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 80.96, H 6.37, N 5.92.

Gef. » 80.92, » 6.53, » 6.15.

Acetyl-*o*-aminodiphenyl-monobromäthylen, $C_{16}H_{14}ONBr$.

Die Untersuchung war darauf gerichtet gewesen, die beiden nach der Theorie möglichen Stereoisomeren dieser Verbindung zu gewinnen:



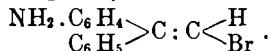
Es gelang aber nur die Darstellung eines derselben, welchem vermutlich die Konfiguration II zukommt. Die Versuche, welche zur Gewinnung auch des anderen Stereoisomeren angestellt wurden und die Gründe, welche für das hier beschriebene Acetyl-*o*-aminodiphenylmonobromäthylen, sowie die daraus dargestellte entacetylierte Verbindung die Konfiguration II als wahrscheinlich erscheinen lassen, werden später in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden.

Die Darstellung geschah in folgender Weise: Acetyl-*o*-aminodiphenyläthylen (1 Mol.) wurde in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung die berechnete Menge Brom (2 Atome), ebenfalls in Eisessig gelöst, unter Umrühren tropfenweise zugesetzt. Durch Verdünnen mit viel Wasser und Zugabe von Natriumacetat zur Bindung der Bromwasserstoffsäure schied sich das Produkt bei gleichzeitigem Reiben mit dem Glasstab krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in farblosen Kryställchen vom Schmp. 146° erhalten. In Alkohol, besonders in der Wärme leicht, auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, schwerer löslich in Äther und Ligroin. In 10-prozentiger Salzsäure schwer, leicht in rauchender Salzsäure löslich.

0.1886 g Stbst.: 0.1107 g AgBr.

$C_{16}H_{14}ONBr$. Ber. Br 25.30. Gef. Br 24.98.

o-Amino-diphenyl-monobromäthylen,



Acetyl-*o*-aminodiphenylmonobromäthylen wurde am Rückflußkühler eine Stunde mit etwa der zwanzigfachen Menge rauchender Salzsäure zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten mit Wasser verdünnte und filtrierte Lösung wurde mit Ammoniak gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stellte das Produkt fast farblose Kryställchen vom Schmp. $87-88^\circ$ dar, die in Alkohol, besonders in der Wärme, auch in Äther und Benzol leicht, schwer in Ligroin löslich sind.

Durch Acetylieren entstand wieder die Verbindung vom Schmp. 146° . Kochen mit wäßriger Natronlauge rief keine Halogenabspaltung hervor; dagegen fand dieselbe bei längerem Erhitzen mit alkalischem Kali statt; das erwartete Phenylindol wurde hierbei nicht

gebildet, doch befindet sich das Halogen aus später mitzuteilenden Gründen in der Seitenkette.

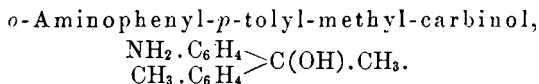
0.2017 g Sbst.: 0.1397 g AgBr.

$C_{14}H_{12}NBr$. Ber. Br 29.17. Gef. Br 29.47.

Das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{12}NBr.HCl)_2PtCl_4$, in salzsaurer Lösung gefällt, bildet ein hell gelbbraunes Pulver, welches bei etwa 209° unter Zersetzung schmilzt.

0.2715 g Sbst.: 0.0543 g Pt.

Ber. Pt 20.34. Gef. Pt 20.00.

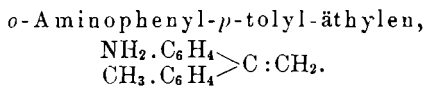


Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche *o*-Aminophenyl-*p*-tolylketon wurde nach dem von Ullmann und Bleier¹⁾ angegebenen Verfahren gewonnen.

Die Synthese des *o*-Aminophenyl-*p*-tolylmethylcarbinols erfolgte analog derjenigen der entsprechenden Diphenylverbindung aus 11 g Magnesium, 60 g Jodmethyl, 21 g des Ketons und der zur Lösung nötigen Menge Äther. Aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Krystalle vom Schmp. $92\text{--}93^\circ$. In Alkohol, Äther, Aceton und Benzol ziemlich leicht, schwerer in Ligroin löslich.

0.2311 g Sbst.: 12.4 ccm N (18° , 758 mm).

$C_{15}H_{17}ON$. Ber. N 6.18. Gef. N 6.28.



o-Aminophenyl-*p*-tolylmethylcarbinol wurde eine Stunde lang mit 35-prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich beim Reiben mit dem Glasstab das Sulfat krystallinisch aus. Die durch Zersetzung mit Ammoniak erhaltene ölige Base konnte nicht in festen Zustand gebracht werden. Hellgelbes Öl, in verdünnten Säuren und organischen Lösungsmitteln leicht löslich, bei 50 mm Druck und $224\text{--}226^\circ$ unzersezt destillierend.

0.3003 g Sbst.: 17.0 ccm N (21° , 768 mm).

$C_{15}H_{15}N$. Ber. N 6.71. Gef. N 6.64.

Das Sulfat, $(C_{15}H_{15}N)_2H_2SO_4$, aus seiner Lösung in Chloroform durch Äther ausgefällt, bildet sehr feine, farblose Blättchen vom Schmp. $141\text{--}142^\circ$.

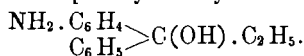
¹⁾ Diese Berichte 35, 4277 [1902].

In Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in Ather, Benzol und Ligroin sehr schwer oder nicht löslich.

0.2637 g Sbst.: 0.1214 g BaSO₄.

(C₁₅H₁₅N)₂H₂SO₄. Ber. SO₄ 18.60. Gef. SO₄ 18.94.

o-Aminodiphenyl-äthyl-carbinol,



Die Darstellung erfolgte entsprechend derjenigen von *o*-Aminodiphenylmethylcarbinol aus 10 g Magnesium, 60 g Jodäthyl, 20 g *o*-Aminobenzophenon in Ätherlösung. Aus Alkohol krystallisiert, feine weiße Krystallblättchen vom Schmp. 101—102°, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem Alkohol leicht löslich. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther leicht, in Ligroin sehr schwer löslich.

0.1469 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0961 g H₂O.

C₁₅H₁₇ON. Ber. C 79.28, H 7.32.

Gef. » 79.24, » 7.54.

o-Aminodiphenyl-propylen, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} : \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Reines *o*-Aminodiphenyläthylcarbinol wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler mit 30-prozentiger Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Durch Neutralisieren mit Ammoniak, Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab entstand eine allmählich fest werdende Ausscheidung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin farblose Krystalle vom Schmp. 50—52° bildete. Schwierig krystallisierbar. In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Von den zwei theoretisch möglichen Stereoisomeren bildete sich nur das eine, welchem wahrscheinlich die angegebene Konfiguration zukommt. Das andere Isomere konnte auf keine Weise erhalten werden.

0.3016 g Sbst.: 17.7 ccm N (16°, 751 mm).

C₁₅H₁₅N. Ber. N 6.71. Gef. N 6.85.

Das Hydrochlorid, C₁₅H₁₅N.HCl, bildet feine, weiße Krystallblättchen, in verdünnter Salzsäure sehr schwer, in Alkohol sehr leicht, in Äther nicht löslich. Schmp. 205—208°.

0.1892 g Sbst.: 0.1086 g AgCl.

C₁₅H₁₅N.HCl. Ber. Cl 14.44. Gef. Cl 14.20.

Das Chloroplatinat, (C₁₅H₁₅N.HCl)₂PtCl₄, fällt aus der salzsauren Lösung der Base krystallinisch aus. Gelbliche Kryställchen, über 150° mißfarbig werdend und bei etwa 191° unter Zersetzung schmelzend.

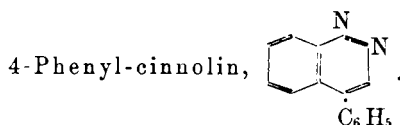
0.1040 g Sbst.: 0.0241 g Pt.

Ber. Pt 23.53. Gef. Pt 23.17.

Das Chloraurat, $C_{15}H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt zunächst ölig aus, wird aber beim Reiben fest. Rotes, krystallinisches Pulver, schon unter 100° mißfarbig werdend und bei etwa 125° unter Zersetzung schmelzend.

0.1063 g Sbst.: 0.0381 g Au.

Ber. Au 35.91. Gef. Au 35.67.



7.5 g *o*-Aminodiphenyläthylen werden in 75 ccm 10-prozentiger Salzsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Eiskühlung mit soviel Natriumnitritlösung (< 3.5 g $NaNO_2$) versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier dauernd gebläut wird. Beim Reiben der Lösung mit dem Glasstabe krystallisiert das salzsaure Salz der Base aus. Man saugt ab und zersetzt mit Ammoniak; aus dem Filtrat erhält man durch Übersättigen mit Ammoniak den Rest der Base in weniger reinem Zustande. Die zuerst ölig ausfallende Base wird beim Reiben allmählich fest. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin erhält man das 4-Phenylcinnolin in schönen, schwefelgelben, glänzenden und lichtbrechenden Krystallen vom Schmp. $67 - 67.5^\circ$. In verdünnten Säuren leicht mit hellgelber Farbe löslich, in Wasser in der Siedehitze etwas löslich. In Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol löst es sich leicht, in Ligroin schwer. Permanganat in schwefelsaurer Lösung wird nicht sofort, sondern erst nach längerer Zeit entfärbt. In Eisessiglösung entsteht auf Bromzusatz eine rotbraune Verbindung, vermutlich ein Perbromid, welches beim Verdünnen mit Wasser in festem Zustande ausfällt. 4-Phenylcinnolin ist bei Luftdruck unzersetzt destillierbar. Chromsäure ist in Eisessiglösung ohne Wirkung auf die Base.

Das 4-Phenylcinnolin entsteht neben anderen Produkten in einer Ausbeute von etwa 22 % auch aus *o*-Aminodiphenylbromäthylen beim Diazotieren in salzsaurer, nicht dagegen in schwefelsaurer Lösung.

0.1572 g Sbst.: 0.4708 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.3187 g Sbst.: 36.5 ccm N (16° , 766 mm).

$C_{14}H_{10}N_2$. Ber. C 81.49, H 4.89, N 13.62.

Gef. » 81.68, » 5.04, » 13.63.

Das 4-Phenyl-cinnolin-hydrochlorid, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$, erhält man bei der Diazotierung von *o*-Aminodiphenyläthylen in salzsaurer Lösung oder durch Lösen der Base in 10-prozentiger Salzsäure und Krystallisieren lassen. Gelbe Krystalle, bei etwa 130° unter Zersetzung schmelzend, mit Wasser teilweise dissoziierend. In Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Äther unlöslich. Beim Erhitzen zum Schmelzen

entweicht Wasser. Die Halogenbestimmung erfolgte nach Carius, da sich sonst das Argentonitrat der Base mit ausscheidet. Die Doppelanalysen beziehen sich auf Substanzproben verschiedener Darstellungen.

0.2249 g Sbst.: 0.1232 g AgCl. — 0.2053 g Sbst.: 0.1105 g AgCl.

$C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$. Ber. Cl 13.60. Gef. Cl 13.54, 13.31.

Das Hydrobromid wurde durch Lösen der Base in Bromwasserstoffsäure und Eindunsten im Vakuumexsiccator in Form hellgelber, glänzender Krystalle vom Schmp. 202—204° erhalten.

Basisches 4-Phenyl-cinnolin-hydrojodid, $(C_{14}H_{10}N_2)_2HJ$. Bei der Darstellung des jodwasserstoffsäuren Salzes wurden verschiedene Modifikationen beobachtet. Eine hellgelbe Form, welche beim Trocknen gelbrot oder rot wurde, entstand einmal aus verdünnter, wäßriger, jodwasserstoffsaurer Lösung, konnte aber später nicht mehr erhalten werden, vielmehr entstanden meistens dunkelorange-farbene Krystallnadelchen des basischen Hydrojodids. Schmp. 93—95°. In Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Äther sehr schwer löslich; diese Lösungen besitzen hellgelbe Farbe. In Chloroform sehr leicht mit rotbrauner Farbe löslich; beim Schütteln mit viel Wasser wird diese Lösung entfärbt. Halogenbestimmung erfolgte nach Carius; die Doppelbestimmungen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellungen.

0.1637 g Sbst.: 0.0664 g AgJ. — 0.1196 g Sbst.: 0.0508 g AgJ.

$(C_{14}H_{10}N_2)_2HJ$. Ber. J 23.45. Gef. J 21.92, 22.96.

Normales 4-Phenyl-cinnolin-hydrojodid, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot HJ$. Durch freiwilliges Verdunsten einer mit Jodwasserstoffsäure versetzten, alkoholischen Lösung der Base, zuweilen auch aus wäßriger Lösung erhalten. Gut ausgebildete, rote Krystalle. In Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Äther sehr schwer löslich; diese Lösungen sind hellgelb bis gelb. In Chloroform schwer, in Nitrobenzol ziemlich leicht, in beiden Lösungsmitteln mit rotbrauner Farbe löslich. Durch Schütteln mit viel Wasser werden diese Lösungen entfärbt. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen über 150° allmählich. Beide Jodide zersetzen sich an der Luft allmählich unter Schwarzfärbung, die vermutlich auf durch Oxydation bewirkter Bildung von Perjodid beruht, da eine Jodlösung ähnlich dunkel gefärbte Niederschläge hervorruft. Halogenbestimmung erfolgte nach Carius. Die beiden analysierten Proben entstammten verschiedenen Darstellungen.

0.1528 g Sbst.: 0.1068 g AgJ. — 0.2181 g Sbst.: 0.1520 g AgJ.

$C_{14}H_{10}N_2 \cdot HJ$. Ber. J 33.00. Gef. J 37.78, 37.67.

4-Phenyl-cinnolin-sulfat, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$. Wurde erhalten, als eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von *o*-Aminodiphenyläthylen in absolutem Alkohol mit geringem Überschuß von Amylnitrit versetzt und

unter Atherzugabe 24 Stunden stehen gelassen war. Einfacher erhält man das Sulfat durch Lösen der Base unter Schwefelsäurezusatz in Alkohol und Versetzen mit Äther. Goldgelbe Kryställchen, Schmp. 181—182°, in verdünnter Schwefelsäure ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Äther und Ligroin sehr schwer oder unlöslich.

0.2084 g Sbst.: 0.1602 g BaSO₄. — 0.1641 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 777 mm).

C₁₄H₁₀N₂.H₂SO₄. Ber. SO₄ 31.58, N 9.23.

Gef. » 31.63, » 9.35.

4-Phenyl-cinnolin-nitrat, C₁₄H₁₀N₂.HNO₃, scheidet sich aus der Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 156—157° aus. In Wasser schwer, in Alkohol ziemlich schwer, in Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff sehr schwer oder nicht löslich.

0.1836 g Sbst.: 24.7 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₄H₁₀N₂.HNO₃. Ber. N 15.65. Gef. N 15.70.

4-Phenyl-cinnolin-pikrat, C₁₄H₁₀N₂, C₆H₂(NO₂)₃.OH. Molekulare Mengen von Base und Pikrinsäure wurden je in Benzol gelöst und die Lösungen gemischt. Aus heißem Benzol umkrystallisiert, verfilzte, tief goldgelbe Nadelchen, in Alkohol leicht, schwerer in Äther und Benzol löslich. Sintert bei 147—148°, ist aber erst bei 156—158° klar geschmolzen.

0.1481 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 769 mm).

C₂₀H₁₃O₇N₅. Ber. N 16.13. Gef. N 16.19.

4-Phenyl-cinnolin-chloroplatinat, (C₁₄H₁₀N₂.HCl)₂PtCl₄. Durch Versetzen einer salzsauren, alkoholischen Lösung der Base mit Platinchlorid-lösung in Form kleiner, hellbräunlicher Krystalle erhalten. Beim Erhitzen scheint es bei etwa 235° eine Veränderung zu erleiden, doch bleibt es fest und ist bei 300° noch nicht geschmolzen oder zersetzt.

0.1519 g Sbst.: 0.0359 g Pt.

(C₁₄H₁₀N₂.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 23.70. Gef. Pt 23.63.

4-Phenyl-cinnolin-chloraurate.

In salzsaurer, wäßriger Lösung der Base entsteht ein normales Gold-doppelsalz; durch Umkrystallisieren desselben aus Alkohol oder in alkoholischer Lösung bildet sich dagegen ein anomales Gold-doppelsalz. G. Fenner und J. Tafel¹⁾ haben mehrere derartige Goldsalze beschrieben und untersucht. Gleiche Verhältnisse beobachteten C. Paal und J. Ueber²⁾ bei dem 3.6-Dimethylpyridazin.

Normales 4-Phenyl-cinnolin-chloraurat, C₁₄H₁₀N₂.HCl.AuCl₃. Eine Lösung der Base in 10-prozentiger Salzsäure wurde unter Reiben mit dem Glasstabe mit wäßriger Goldlösung versetzt. Der allmählich fest werdende Niederschlag wurde mit sehr verdünnter Goldlösung gewaschen und getrocknet. Hellgelbes, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Pulver. Bei

¹⁾ Diese Berichte **32**, 3220 [1899].

²⁾ Diese Berichte **36**, 505 [1903].

158° sintert es und schmilzt bei höherer Temperatur allmählich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die sich bei 200° noch nicht zersetzt. Durch Umkrystallisieren aus mit Salzsäure versetztem Alkohol entsteht das anomale Goldsalz.

0.1321 g Subst.: 0.0480 g Au.

$C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 36.10. Gef. Au 36.33.

Anomales 4-Phenyl-cinnolin-chloraurat, $(C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 AuCl_3$. Gleiche Mengen von salzsaurem Phenylcinnolin und Goldchlorid werden je in wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösungen gemischt. Es krystallisierten goldgelbe, glänzende Krystalle aus, die bei 145—147° ohne Zersetzung zu gelbbrauner Flüssigkeit schmelzen. In Alkohol ziemlich schwer löslich. Beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung und Abscheidung des normalen Goldsalzes ein.

0.1024 g Subst.: 0.0263 g Au.

$(C_{14}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 AuCl_3$. Ber. Au 25.00. Gef. Au 25.68.

4-Phenyl-cinnolin-argentinitrat, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot AgNO_3$. Entsteht beim Versetzen einer alkoholischen oder schwach salpetersauren, wäßrigen Lösung der Base mit Silbernitrat. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbe, glänzende und lichtbrechende Krystallblättchen, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, bei 260° unter Zersetzung schmelzend.

0.1159 g Subst.: 0.0330 g Ag.

$C_{14}H_{10}N_2 \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 28.70. Gef. Ag 28.48.

Derartige Silbernitrat-Doppelverbindungen sind auch beobachtet beim Naphtriazol¹⁾ und beim 3-Methyl-5-chlorpyrazol²⁾. Dagegen fand A. Michaelis³⁾ beim 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol und bei der entsprechenden 1-Tolylverbindung Argentonitrate, welche aus zwei Molekülen der Base und einem Molekül Silbernitrat zusammengesetzt sind.

4-Phenyl-cinnolin-jodmethylat, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot CH_3J$. Die Base wurde mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Einschmelzrohr mehrere Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung schied beim Erkalten Krystallnadeln aus, deren Ausscheidung durch Ätherzusatz vervollständigt wurde. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden prachtvolle, rote, glänzende Krystallnadeln erhalten, die sich bei 220° unter Abspaltung von Jodmethyl zu zersetzen begannen. In heißem Wasser mit schwach gelber Farbe löslich. In Eisessig in der Kälte schwer, beim Erwärmen mit rotbrauner Farbe löslich und daraus beim Erkalten krystallisierend. In Benzol unlöslich. In Chloroform kalt ziemlich schwer, beim Erwärmen leicht mit roter bis violetter Farbe löslich; durch Schütteln mit

¹⁾ M. Marekwald und E. Meyer, diese Berichte **33**, 1892 [1900].

²⁾ E. Boß, Dissertation »Über die Pyrine des 1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazolons«, Rostock 1909.

³⁾ Ann. d. Chem. **338**, 190 und 208 [1905].

viel Wasser wird diese Lösung entfärbt. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge erst grün, dann blaugrün und dann blau gefärbt¹⁾.

0.2506 g Sbst.: 0.1682 g AgJ.

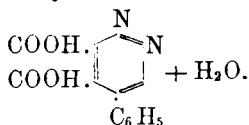
$C_{15}H_{13}N_2J$. Ber. J 36.47. Gef. J 36.28.

Das Chlormethylat wurde durch Erhitzen der wäßrigen Lösung des Jodmethylats mit Chlorsilber, Filtrieren und Eindampfen in Form hellgelber, feiner Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, erhalten. Beim Erhitzen beginnt die Zersetzung bei etwa 70° und wird bei 115–120° plötzlich stärker; die gelbliche Substanz wird dann wieder fest, um sich bei 215–220° unter Braunfärbung zu zersetzen,

Oxydation von 4-Phenyl-cinnolin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

3 g Phenylcinnolin wurden mit 250 ccm Wasser im siedenden Wasserbade erhitzt und hierzu allmählich eine heiße Lösung von 15 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser gegeben. Als kein weiterer Verbrauch von Permanganat mehr stattfand, wurde der Überschuß mit Alkohol zerstört, die Flüssigkeit nach dem Absetzen abgesaugt, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen und die wäßrige Lösung auf dem Dampfbad auf ein geringes Volumen eingedampft. Auf Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure schieden sich fast farblose Kryställchen einer stickstoffhaltigen Säure in einer Menge von 3.2 g aus. Das erhaltene Produkt war die

4-Phenyl-pyridazin-5.6-dicarbonensäure oder
4-Phenyl-cinnolinsäure,



Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Salpetersäurezusatz in Form farbloser Nadelchen erhalten, die bei 220–221° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und verdünnten Säuren in der Kälte fast nicht, in der Siedehitze schwer löslich. In rauchender Salzsäure leicht löslich, beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallend. In Alkohol löst sich die Säure ziemlich schwer, fast nicht oder gar nicht in Äther, Ligroin und Benzol. Gegen Lackmus stark sauer reagierend.

¹⁾ Vergl. Busch und Rast, diese Berichte 30, 527 [1897].

Der Name Cinnolinsäure wurde der Grundsubstanz des 4-Phenyl-derivats gegeben, da sie aus dem Cinnolin entsteht, wie Phthalsäure aus Naphthalin und Chinolinsäure aus Chinolin.

Die Säure verliert ihr Krystallwasser weder bei 24-stündigem Verweilen über Phosphorpentoxyd im Vakuum, noch bei 24-stündigem Erhitzen im Wasserdampf-Trockenschrank. Beim Erhitzen auf 120—130° tritt Gewichtsabnahme und nach etwa 3 Stunden Gewichtskonstanz ein. Die Abnahme entspricht einem Verlust von $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

0.0778 g Subst.: 0.0188 g Gewichtsverlust (4 Stunden bei 125°).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 23.7. Gef. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 24.2.

Titration der Säure (Indicator Phenolphthalein): 0.0627 g Subst.: 4.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Mol.-Gew. 262.2. Gef. 269.7.

0.1890 g Subst.: 0.3791 g CO_2 , 0.0616 g H_2O . — 0.1684 g Subst.: 0.3378 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.2104 g Subst.: 19.8 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 54.93, H 3.84, N 10.71.

Gef. » 54.70, 54.71, » 3.65, 3.96, » 10.91.

Saures Silbersalz der 4-Phenyl-cinnolinsäure,

$(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2)_3, \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$.

0.5 g der Säure wurden in 150 ccm siedendem Wasser gelöst und eine Lösung von 0.5 g Silbrenitrat zugefügt. Fällung abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.6 g. Entsteht auch in alkoholischer, nicht in salpetersaurer Lösung. Hellgelbliches Pulver, in Wasser und Alkohol fast unlöslich, bei starkem Erhitzen sich allmählich zersetzend. Die Doppelbestimmungen beziehen sich auf Proben verschiedener Darstellungen.

0.1631 g Subst.: 0.0648 g Ag. — 0.1110 g Subst.: 0.0440 g Ag. — 0.3005 g Subst.: 18.0 ccm N (22°, 753 mm).

$(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2)_3, \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. Ag 40.03, N 6.94.

Gef. » 39.73, 39.65, » 6.87.

Neutrales Silbersalz der 4-Phenyl-cinnolinsäure,

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

0.3 g der Säure wurden mit 5 ccm Wasser übergossen und mit Ammoniak genau neutralisiert. Nach Verdünnen mit Wasser entstand auf Silbrenitrat zusatz weißliche Fällung, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 0.55 g. Gelblichweißes Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich, beim Erhitzen sich allmählich zersetzend. Beim Erhitzen im Wasserdampf-Trockenschrank trat keine Gewichtsverminderung ein. 0.1193 g Subst. verloren bei 1-stündigem Erhitzen auf 120° 0.0041 g, bei 2-stündigem Erhitzen 0.0049 g an Gewicht, doch trat geringe Zersetzung ein, so daß genaue Wasserbestimmung nicht möglich war. Der Gewichtsverlust bei 1-stündigem Erhitzen auf 120° beträgt 3.44 %, während der Gehalt von 1 Mol. Wasser 3.79 % beträgt.

0.1064 g Sbst.: 0.0477 g Ag. — 0.1193 g Sbst.: 0.0531 g Ag. — 0.1601 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 761 mm).

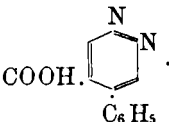
$C_{12}H_6O_4N_2Ag_2 + H_2O$. Ber. Ag 45.35, N 5.90.
Gef. » 44.88, 44.51, » 6.19.

Bariumsalz der 4-Phenyl-cinnolinsäure, $C_{12}H_6O_4N_2Ba$.

Eine heiße Lösung von 1 g Säure in 250 ccm Wasser wurde mit Bariumchloridlösung versetzt. Allmählich fand eine krystallinische Ausscheidung statt, die nach 12 Stunden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute: 0.9 g. Feine, glänzende Krystallblättchen, die sich erst bei sehr starkem Erhitzen allmählich zersetzen. Die Doppelbestimmungen wurden mit Proben verschiedener Darstellungen ausgeführt.

0.1159 g Sbst.: 0.0607 g $BaCO_3$. — 0.1111 g Sbst.: 0.0580 g $BaCO_3$. — 0.2179 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{12}H_6O_4N_2Ba$. Ber. Ba 36.21, N 7.40.
Gef. » 36.46, 36.34, » 7.46.

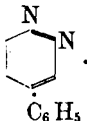
4-Phenyl-pyridazin-5-carbonsäure, 

4-Phenyl-cinnolinsäure wurde vier Stunden lang auf 125° erhitzt und der Rückstand zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach bräunliche Kryställchen, die unter Zersetzung bei 220—221° schmelzen. In Wasser auch in der Hitze schwer, leichter in heißem Alkohol, nicht in Äther und Benzol löslich. Die Monocarbonsäure löst sich im Gegensatz zur 4-Phenylcinnolinsäure in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte; der basische Charakter ist hier nicht so stark zurückgedrängt. Gibt Platindoppelsalz.

Daß die 4-Phenylcinnolinsäure beim Erhitzen zuerst das den Stickstoffatomen benachbarte Carboxyl verliert, ist nicht bewiesen worden, darf aber entsprechend dem Verhalten ähnlicher Verbindungen angenommen werden.

0.1845 g Sbst.: 22.8 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{11}H_8O_2N_2$. Ber. N 14.03. Gef. N 14.05.

4-Phenyl-pyridazin, 

Erhitzt man die 4-Phenylcinnolinsäure oder die 4-Phenylpyridazin-5-carbonsäure für sich oder gemischt mit Bariumcarbonat im Vakuum, so destilliert die meist in der Vorlage sogleich erstarrende Base über.

Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man farblose Kryställchen vom Schmp. 86—86.5°, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht, schwerer in Ligroin, leicht in Säuren löslich sind.

0.1264 g Sbst.: 20.0 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{10}H_8N_2$. Ber. N 17.98. Gef. N 18.19.

Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{10}H_8N_2.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, fällt aus der salzsauren Lösung der Base als gelblich fleischfarbener, krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Bei 295—300° unter Zersetzung schmelzend.

0.0525 g Sbst.: 0.0014 g Gewichtsverlust (1 Stunde bei 120°), 0.0137 g Pt. — 0.1873 g Sbst.: 0.0497 g Pt.

$(C_{10}H_8N_2.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. H_2O 2.44, Pt 26.33.

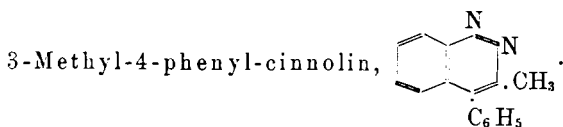
Gef. » 2.67, » 26.09, 26.54.

4-*p*-Tolyl-cinnolin, $C_8H_8N_2.C_7H_7$.

o-Aminophenyl-*p*-tolyläthylen wurde in 10-prozentiger Salzsäure gelöst und der entstandene Brei des salzsauren Salzes diazotiert. Es schied sich sofort das salzsaure Salz des 4-*p*-Tolylcinnolins in kleinen, gelblichen Kryställchen aus, welche mit Ammoniak zersetzt wurden. Die Base wurde ausgeäthert, der Äther verdunstet und der krystallinische Rückstand aus warmem Ligroin umkrystallisiert. Gelbe Kryställchen vom Schmp. 58—59°. In Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich. In verdünnten Säuren mit hellgelber Farbe löslich. Nitrat und Hydrochlorid sind schwer, das Sulfat ist leichter löslich. In alkoholischer Lösung entsteht ein gut krystallisierendes Argentonitrat von gelber Farbe.

0.1296 g Sbst.: 14.3 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. N 12.75. Gef. N 12.86.



o-Aminodiphenylpropylen wurde in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung diazotiert und die gelbe Lösung, welche mit β -naphtholdisulfosaurem Natrium (R-Salz) keinen Farbstoff bildete, nach dem Filtrieren mit Ammoniak übersättigt. Die sogleich in festem Zustande ausfallende Base (Ausbeute annähernd theoretisch) wurde aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Hellgelbbraune, glänzende Krystalle vom Schmp. 135—136°. In Alkohol, Äther, Benzol ziemlich leicht, in Ligroin schwer löslich. In verdünnten Säuren mit gelbbrauner Farbe löslich;

die Salze sind leichter löslich als die des 4-Phenylcinnolins. In alkoholischer Lösung entsteht eine gut krystallisierende, gelbe Silbernitratdoppelverbindung.

0.2464 g Sbst.: 27.5 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. N 12.75. Gef. N 12.92.

Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{15}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus der salzsauren Lösung der Base in feinen, gelbbraunen, glänzenden Krystallblättchen ab, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind. Beim Erhitzen tritt Rotbraunfärbung und über 180° Zersetzung ein, doch bleibt dabei die rotbraune Farbe zunächst bestehen.

0.1080 g Sbst.: 0.0245 g Pt.

$(C_{15}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.92. Gef. Pt 22.69.

3-Methyl-4-phenyl-cinnolinsäure, $C_{13}H_{10}O_4.N_2 + H_2O$.

3-Methyl-4-phenylcinnolin wurde mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung so lange im Wasserbade erhitzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Nachdem der Permanganat-Überschuß mittels Alkohol zerstört war, wurde die Flüssigkeit abgesaugt, im Dampfbade auf ein geringes Volumen eingedampft und mit Salpetersäure versetzt. Die Fällung wurde gut mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Fast farbloses, feinkrystallinisches Pulver, in Wasser auch in der Siedehitze schwer, etwas leichter in Alkohol löslich. In verdünnten Säuren sehr schwer, leicht in rauchender Salzsäure löslich; beim Verdünnen dieser Lösung scheidet sich die Säure sehr langsam in farblosen Kryställchen aus. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 228—229°.

Titration der Säure (Indicator Phenolphthalein): 0.0886 g Sbst.: 6.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

$C_{13}H_{10}O_4.N_2 + H_2O$. Ber. Mol.-Gew. 276.2. Gef. 283.4.

0.0686 g Sbst.: 0.1417 g CO_2 , 0.0283 g H_2O .

$C_{13}H_{10}O_4.N_2 + H_2O$. Ber. C 56.49, H 4.38.

Gef. » 56.34, » 4.61.

Rostock, den 4. August 1909.