

Über einige Derivate des Isochinolins

von

stud. chem. **Paul Fortner,**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1893.)

Obwohl seit der Entdeckung des Isochinolins durch Hoogewerff und van Dorp¹ bereits eine ganze Reihe von Jahren verflossen ist, ist die Anzahl der bis jetzt dargestellten Derivate desselben immer noch eine verhältnissmässig geringe und für die genaue Kenntniss dieser Base noch unzureichende.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternahm ich es, in dessen Laboratorium einige neue Derivate des Isochinolins darzustellen. Insbesondere versuchte ich die Nitrirung des Isochinolins, da bisher noch keine Nitroderivate desselben bekannt sind, und es ist mir gelungen, ein solches Nitrosubstitutionsproduct mit einer Reihe von wohlcharakterisirten Salzen und Alkylhalogenadditionsproducten, sowie das entsprechende Amidosubstitutionsproduct darzustellen; daran anschliessend das Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Isochinolin in borsaurer Lösung, eine Untersuchung, die noch nicht abgeschlossen, aber vorläufig schon mitgetheilt wird.

Nitrirung des Isochinolins.

Das Nitrirungsgemisch wurde nach der Vorschrift von Königs² für die Nitrirung des Chinolins gewählt.

Es wurden 10 g Isochinolin in concentrirter Salpetersäure gelöst und ganz allmählig und unter beständigem Umschütteln

¹ Rec. Trav. chim. 4, 125; 5, 305.

² B. B. XIV, 99.

zu einem Gemisch von 60 g rauchender Salpetersäure und 100 g englischer Schwefelsäure zugesetzt. Das ganze Reaktionsgemenge wurde gelinde am Wasserbade erwärmt, und zwar so lange, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Kalilauge nur noch schwach den Isochinolingeruch zeigte. Beim Verdünnen mit Wasser muss die Lösung vollkommen klar bleiben; auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge scheidet sich dann die freie Nitrobase in anfangs röthlich-, später blassrosa- bis gelblichweiss gefärbten Flocken ab. Die überstehende Flüssigkeit zeigt eine rothe Färbung. Die Reaction am Wasserbade verläuft mässig. Hat man mit einer Probe den beschriebenen Versuch gemacht, so verfährt man mit der ganzen schwefelsauren Lösung ebenso. Man setzt das gleiche Volum Wasser zu und unter beständiger Kühlung höchst concentrirte Kalilauge. Scheidet sich infolge zu grosser Concentration schwefelsaures Kali aus, so verdünnt man wieder soweit mit Wasser, dass dasselbe eben in Lösung geht. Unterlässt man beim Zusatz von Kalilauge die Kühlung, oder setzt einen Überschuss gleich auf einmal zu, so scheidet sich die freie Nitrobase infolge zu starker Erwärmung als braune geschmolzene Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit aus, und es ist dann das Auswaschen des schwefelsauren Kali viel schwieriger. Ist endlich ein Überschuss von Kalilauge vorhanden, so scheidet sich der Nitrokörper als flockiger, voluminöser Niederschlag in der oben beschriebenen Weise aus der Lösung ab. Nach dem Absitzen desselben wurde die rothe Mutterlauge decantirt und der Niederschlag auf der Saugpumpe abgesaugt. Er wird am besten aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug bei den verschiedenen Darstellungen 66—70% der berechneten theoretischen Menge.

Der Körper ist in kochendem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser. Er krystallisirt aus kochendem Wasser beim langsamen Erkalten in fast zwei Zoll langen, haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln von schwach gelblicher Färbung, die strahlenförmig angeordnet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° C. Unter Wasser schmilzt der Körper schon vor dem Sieden desselben.

Beim Liegen an der Luft verlieren die Krystalle nach kurzer Zeit ihren Glanz und verwittern beim Trocknen über Schwefelsäure vollständig.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

- I. 0·2107 g Substanz lieferten 0·4773 g CO₂ und 0·0661 g H₂O entsprechend 0·1302 g C und 0·0073 g H.
- II. 0·2114 g Substanz gaben 31 cm³ feuchten Stickstoff bei 19°5 C. und 736·9 mm Barometerdruck, entsprechend 0·0344 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₉ H ₆ N·NO ₂
	I.	II.	
C	61·77	—	62·07
H	3·48	—	3·44
N	—	16·28	16·09

Aus dieser Analyse geht demnach hervor, dass in das Isochinolin Eine Nitrogruppe eingetreten, also ein Mononitrosubstitutionsproduct des Isochinolins entstanden ist.

Es wurde der Versuch gemacht, ob nicht durch Abänderung der oben beim Nitriren beschriebenen Bedingungen ein isomeres Nitroproduct oder etwa ein Dinitroproduct entstehen würde. Zu diesem Zwecke wurde mit berechneter Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew.=1·5) unter Kühlung hergestelltes Isochinolinnitrat mit Schwefelsäureanhydrid behandelt. Es gelang aber auch bei dieser Nitrirung nicht, ein isomeres Mono- oder ein Dinitroisochinolin zu entdecken.

Die Frage, ob die Nitrogruppe in den Pyridin- oder Benzolkern des Isochinolins eingetreten ist, wird weiter unten ihre Erledigung finden.

Die verschiedenen mit dem Körper angestellten Trockenversuche lassen mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass die Krystalle 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Die Wasserbestimmungen fallen aber etwas zu niedrig aus weil der Körper schon bei kurzem Liegen an der Luft Wasser abgibt.

- I. 0·4381 g Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0319 g Wasser.
- II. 0·2124 g Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0180 g Wasser.
- III. 0·2680 g Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0229 g Wasser.
- IV. 0·3476 g Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0285 g Wasser,
- V. 0·3270 g Substanz verloren über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet 0·0251 g Wasser, bei 100° getrocknet noch 0·0030 g Wasser, im Ganzen 0·0281 g.
- VI. 0·3132 g Substanz verloren über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet 0·0234 g Wasser, bei 100° getrocknet noch 0·0014 g Wasser, im Ganzen 0·0248 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für 1 Molekül H ₂ O
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
H ₂ O . . .	7·28	8·47	8·54	8·19	8·59	7·99	9·37

Mit Säuren bildet der vorliegende Körper vermöge seiner basischen Natur leicht gut krystallisirende Salze mit alkyl-halogenen Additionsproducte.

Nitroisochinolinchlorhydrat. Man erhält das Chlorhydrat durch Auflösen des Nitrokörpers in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Beim Abdunsten der concentrirten Lösung über Schwefelsäure krystallisirt das Nitroisochinolinchlorhydrat in gut ausgebildeten, gelblichen, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 240° C. Aus kochendem Alkohol krystallisirt die Verbindung ebenfalls in sehr schönen, glänzenden Krystallen. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

0·3335 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·2266 g Chlorsilber entsprechend 0·0561 g Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₆ N ₂ O ₂ ·HCl
Cl	16·81	16·86

Über die Krystallform eines aus concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Präparates hatte Herr Prof. Dr. Becke die Güte, mir das Folgende mitzutheilen, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin.

»Krystallsystem monoklin. Elemente:

$$\beta = 90^\circ 33'; a:b:c = 1.0024:1:2.0718.$$

Die Krystalle sind durchwegs Zwillinge nach (001) *c* und nach dieser Fläche tafelförmig; randlich treten Flächen von (110) *m*, (112) *o*, (011) *f*, untergeordnet (102) *e* auf. Die Endfläche ist meist stark convex gekrümmt und mit buckelförmigen Subindividuen besetzt, daher zur Messung nicht brauchbar. Die Zwillinge wenden durchwegs die ausspringenden Winkel der Prismenflächen nach aussen.

Die Messung der Krystalle wurde wesentlich erleichtert durch die vollkommene Spaltbarkeit nach (100). Die Spaltflächen gaben gute Signale. Eine fernere Spaltbarkeit nach (10 $\bar{1}$) ist minder vollkommen.

Winkel-Tabelle.

	gemessen	berechnet	
100.001.....	—	89° 27'	
100.110.....	45° 4'	—	
110.1 $\bar{1}$ 0.....	90 10	90 8	
100.102.....	43 46	43 47	
102.001.....	45 54	45 40	Signal von 001 unvollkommen.
011.01 $\bar{1}$	51 32	—	
011.0 $\bar{1}$ 1.....	128 28	128 28	
100.10 $\bar{1}$	25 38	25 55	Spaltflächen.
112.110.....	34 18	34 13	
100. $\bar{1}$ 00.....	1 3	—	} An der Zwillingsgrenze
110. $\bar{1}$ 10.....	37	47	

Die tafelförmigen, auf 001 liegenden Krystalle und die Spaltplättchen nach (100) zeigen gerade Auslöschung. Letztere lassen im convergenten Licht die Axenebene in der Symmetrie-

ebene erkennen; die eine optische Axe tritt im Raume zwischen 100 und 001 unter einem scheinbaren Winkel von $21^{\circ}17'$ (Na-Licht) mit der Normalen von 100 aus. Sie zeigt deutliche Dispersion $\rho > \nu$, um die negative Mittellinie, welche einen scheinbaren Winkel von $45^{\circ}44'$ mit der Normalen auf 100 im Raum zwischen 100 und 00 $\bar{1}$ einschliesst.

Durch die Zwillingssplättchen nach (001) sieht man in der 90° -Stellung einen in der Symmetrieebene liegenden schwarzen Balken, der bei der Drehung verschwindet; im Na-Licht treten hyperbolische Interferenzcurven auf. Schleift man das eine Individuum weg, so sieht man durch 001 in der Symmetrieebene zwischen 001 und 100 den Austritt der positiven Mittellinie; zwischen 001 und $\bar{1}00$ tritt jedoch ausserhalb des Gesichtsfeldes eine Axe aus. Der Winkel

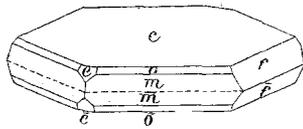


Fig. 1.

der optischen Axen ist somit kleiner um die negative Mittellinie, der Charakter der Doppelbrechung negativ.

Die Doppelbrechung ist sehr energisch, denn die dünnsten durch Spalten erhaltenen Plättchen zeigen noch das Weiss höherer Ordnung.

In Plättchen nach (001) zeigt sich merklicher Pleochroismus. Schwingungen in der Symmetrieebene erscheinen honiggelb, Schwingungen senkrecht dazu blassweingelb. Plättchen parallel (100) zeigen in jeder Stellung blassweingelbe Farbe, doch ist die Absorption des in der Symmetrieebene schwingenden Strahles auch hier etwas stärker.

Nitroisochinolinplatinchlorid. Einer warmen, stark salzsauren Lösung des Chlorhydrates wurde eine warme, ebenfalls salzsaure Lösung von Platinchlorid zugesetzt. Der hiedurch entstandene Niederschlag wurde durch Erwärmen in Lösung gebracht. Beim langsamen Erkalten krystallisirt die Doppelverbindung in schön ausgebildeten, prismatischen, büschelförmig angeordneten Krystallen, die intensiv gelb gefärbt sind. Die Verbindung zersetzt sich über 300°C. , wesshalb sich ein genauer Schmelzpunkt nicht angeben lässt. Die Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

- I. 0·2776 g Substanz gaben 0·2934 g CO₂ und 0·0509 g H₂O,
entsprechend 0·0800 g C und 0·0056 g H.
II. 0·1697 g Substanz gaben 0·0436 g Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(C ₉ N ₆ N ₂ O ₂ HCl) ₂ PtCl ₄
C	28·82	—	28·53
H	2·03	—	1·85
Pt	—	25·69	25·62

Nitroisochinolinindichromat. Eine warme Lösung des Nitroisochinolinchlorhydrates wurde mit Kaliumbichromat in geringem Überschuss versetzt, wobei sofort ein röthlichgelber krystallinischer Niederschlag entstand, der abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Krystalle, mikroskopische Nadeln, zersetzten sich schon bei 100°, wesshalb von einer Schmelzpunktbestimmung abgesehen werden musste.

0·2596 g Substanz lieferten 0·0697 g Chromoxyd entsprechend 0·0916 g CrO₃.

In 100 Theilen:

CrO ₃	Gefunden	Berechnet für
	(C ₉ H ₆ N ₂ O ₂) ₂ Cr ₂ O ₇	
	35·27	35·57

Nitroisochinolinpikrat. Eine heisse alkoholische Lösung des Nitrokörpers wurde mit einem geringen Überschuss der molekularen Menge von Pikrinsäure, gleichfalls in heisser alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei ein krystallinischer gelber Niederschlag entstand, der nach vollständigem Erkalten der Lösung abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und hierauf aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten fallen die Krystalle der Pikrinsäureverbindung in schön gelbgefärbten, glänzenden Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 220° C. liegt.

0·1742 g Substanz gaben 28 cm³ feuchten Stickstoff bei $t = 26^{\circ}$ C. und 741·5 mm Barometerstand, entsprechend 0·0303 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2 \cdot O(NO_2)_3C_6H_2$
N	17·37	17·41

Nitroisochinolinjodmethylat.¹ Ein Versuch, diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung von Druck zustande zu bringen, blieb ohne Erfolg. Infolge dessen wurde der Versuch bei erhöhter Temperatur unter Druck wiederholt.

Es wurde 1 g des Nitrokörpers mit einem Überschuss der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre durch 3 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt, Das Reactionsproduct, ein röthlichgelber, krystallinischer Körper, wurde in Methylalkohol gelöst und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle dieser Doppelverbindung sind gut ausgebildete prismatische Körper, die roth gefärbt sind. Sie sind löslich in Äther, Alkohol und heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° C.

0·2890 g Substanz gaben 0·2147 g Jodsilber entsprechend 0·1160 g Jod.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2 \cdot CH_3J$
J	40·15	40·19

¹ Mit der Beendigung der vorliegenden Abhandlung beschäftigt, finde ich in einer Arbeit von H. Decker: »Über die Einwirkung von Alkalien auf die Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen« J. pr. Ch., Bd. 47, S. 40 (Jännerheft 1893) ein meines Wissens bisher noch nicht beschriebenes »Nitroisochinolinjodmethylat« erwähnt, mit welchem H. Decker einen Versuch beschreibt. Da in den mir zu Gebote stehenden Zeitschriften bis zur Zeit der Vollendung meiner Arbeit keine auf diesen Körper bezügliche Untersuchung veröffentlicht war, Decker keine Literaturangabe macht und selbst nichts über Bereitung und Eigenschaften dieses Körpers, der möglicherweise mit dem von mir erhaltenen identisch ist, mittheilt, zögere ich nicht, meine diesbezüglichen Beobachtungen zu veröffentlichen.

Nitroisochinolinbromäthylat. 1 g Nitroisochinolin wurde mit einem geringen Überschuss von Bromäthyl durch drei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct, in Wasser, Alkohol und Äther löslich, wurde aus warmem Alkohol beim Abdunsten über Schwefelsäure im Vacuum in schwach gefärbten, glänzenden, centimeterlangen Nadeln erhalten, die radial angeordnet waren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 219–220° C.

0·2904 g Substanz lieferten 0·1925 g Bromsilber entsprechend 0·0819 g Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2 \cdot C_2H_5Br$
Br	28·20	28·26

Nitroisochinolinbenzylchlorid. 1 g des Nitroproductes wurde mit einem geringen Überschuss der auf ein Molekül berechneten Menge Benzylchlorid im verschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Bei 60° trat Lösung des Gemenges ein, welches bei 80° wieder erstarrte. Die Färbung des erstarrten Gemenges war grün und schlug bei 100° deutlich in Roth um. Nach zwei Stunden wurde der Röhreninhalt entleert, in Wasser aufgelöst und durch Ausschütteln mit Äther von überschüssigem Benzylchlorid befreit. Die wässrige Lösung wurde nach dem Einengen am Wasserbade ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Es entstand ein dicker, rother Syrup, der beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem dicken Krystallbrei erstarrte, welcher abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen wurde. Die Farbe des Krystallbreies war schwach gelblich. Derselbe wurde nun in warmem Alkohol gelöst und setzte beim Abdunsten schön ausgebildete, schwach gefärbte, tafelförmige Krystalle ab.

Der Schmelzpunkt lag bei 205° C.

0·2885 g Substanz lieferten 0·1378 g Chlorsilber entsprechend 0·0341 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2O_2 \cdot C_7H_7Cl$
Cl	11·81	11·81

Oxydation des Nitroisochinolin mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung.

4 g des Nitrokörpers wurden in 1 l Wasser suspendirt, mit Salzsäure neutralisirt und unter Erwärmung mit einer 4⁰/₀ Permanganatlösung oxydirt. Durch Zusatz von Salzsäure wurde die Lösung während der ganzen Dauer der Operation möglichst neutral zu halten gesucht. Die Temperatur, bei der die Oxydation ausgeführt wurde, überstieg nicht 60°.

Nach Verbrauch von ungefähr 25 g Permanganat schien die Oxydation beendet, da auf weiteren Zusatz von Chamäleon keine Entfärbung mehr eintrat. Das überschüssige Chamäleon wurde durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt, der letztere mehrmals mit Wasser ausgekocht und die Waschflüssigkeiten mit dem Filtrate vereinigt und am Wasserbade eingengt. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und sechsmal mit Äther ausgeschüttelt; der Äther hinterliess beim Abdunsten eine gelbe Krystallmasse, die bei 189° schmolz. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser stieg der Schmelzpunkt bis 198° C.; dabei fand eine deutliche Gasentwicklung statt. Ein weiterer Versuch, den Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen zu beobachten, führte zu der Schmelztemperatur 216° C. Nun geben Aguiar, Miller¹ und Claus und May² als Schmelzpunkte für die von ihnen dargestellte (*v*-) Nitroptalsäure die Temperaturen 212° (Aguiar), 218° (Miller) und 219—220° (Claus und May) an. Es liegt demnach nahe, den hier erhaltenen Körper, dessen Schmelzpunkt in der Mitte zwischen den angegebenen Temperaturen liegt und, der wohl erwartet werden kann, für (*v*-) Nitroptalsäure zu halten.

¹ A. 208, 240.

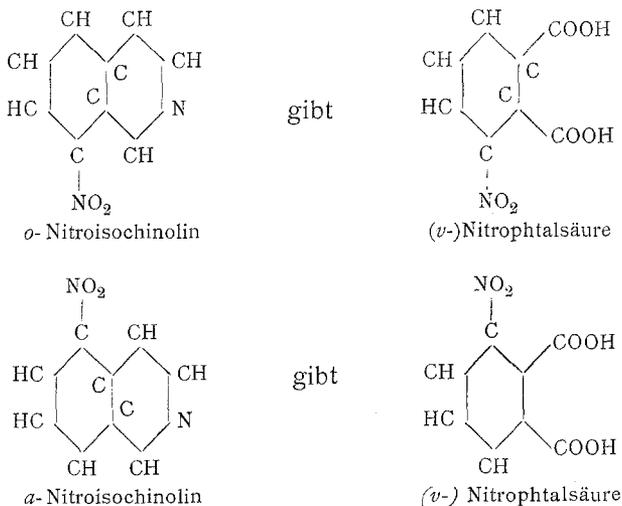
² B. XIV, 1330.

0·2149 g Substanz lieferten 0·3575 g CO₂ und 0·0481 g H₂O
entsprechend 0·0975 g C und 0·00534 g H.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (<i>v</i> -)Nitrophthalsäure
C	45·37	45·49
H	2·48	2·37

Es ist also unzweifelhaft, dass die vermuthete (*v*-)Nitrophthalsäure vorliegt und zu gleicher Zeit auch aufgeklärt, in welchen der beiden Kerne des Isochinolins die Nitrogruppe eingetreten ist. Wäre die Nitrogruppe in den Pyridinkern getreten, so wäre unzweifelhaft Phtalsäure entstanden. Nun erhielt man aber eine Nitrophthalsäure, demnach ist die Nitrogruppe im Benzolkern zu suchen und, weil es eine (*v*-)Nitrophthalsäure ist, entweder in der ortho(-1) oder ana(-4)-Stellung:



Der durch die Nitrirung des Isochinolins entstandene Körper wäre also zu bezeichnen als ein B-1(-4?)-mononitroisochinolin oder als *o*-(*a*-?)-Nitroisochinolin.

Der bei der Oxydation gebildete Braunstein wurde in Wasser suspendirt und mit schwefliger Säure in Lösung gebracht; dieselbe war vollkommen klar und farblos.

Nach den Untersuchungen von G. Goldschmiedt¹ tritt die Bildung von Phtalimid bei der Oxydation von Isochinolin in neutraler Lösung ein, bei der seiner Halogenalkyladditionsproducte entstehen substituirte Phtalimide. Das Nitrophtalimid, welches bei der Oxydation des Nitroisochinolin erwartet werden musste, konnte nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist es durch Wasser bereits verseifbar und es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob durch Änderung der Versuchsbedingungen dasselbe nicht erhalten werden könnte.

Einwirkung von Brom auf Nitroisochinolin.

Edinger und Bossung² haben ein Bromnitroisochinolin durch Nitrirung eines von ihnen dargestellten Bromisochinolin erhalten. Es war interessant, in Erfahrung zu bringen, ob durch Bromirung eines Nitroisochinolin das identische oder ein isomeres Bromnitroisochinolin erhalten wird.

3 g Nitroisochinolinchlorhydrat wurden mit einem geringen Überschuss der für ein Molekül berechneten Menge Brom zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Nach dieser Zeit schien der Röhreninhalt homogen und rothgelb gefärbt. Der Druck im Innern des Rohres war mässig stark. Das ganze Reactionsgemenge wurde nun durch Erwärmen mit Wasser aus dem Rohre gebracht und eine zeitlang mit Wasser erwärmt. Es schmolz dabei zu rothen Klumpen zusammen, während ein Theil in die wässrige Lösung zu gehen schien, da sich dieselbe gelb färbte und beim Erkalten weisse Flocken absetzte. Auch wurde deutlich Geruch von Brom wahrgenommen. Nach einiger Zeit wurde das warme Wasser abgegossen und das Reactionproduct, nachdem es zwischen Filtrirpapier gut abgepresst worden war, in warmem Alkohol gelöst. Es löste sich ziemlich leicht und fiel daraus beim Erkalten in schönen gelbgefärbten Nadeln wieder aus, deren Schmelzpunkt bei 173° lag. Der Körper löst sich schwer selbst in heissem Wasser. Er sublimirt beim Erhitzen in Blättchen oder Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt.

¹ M. IX, 676.

² J. pr. Ch. 243, 195 ff.

0·5983 g Substanz lieferten 0·4376 g Bromsilber, entsprechend
0·1862 g Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5N_2O_2Br$
Br	31·12	31·62

Das Entstehen des freien Bromnitrokörpers statt der erwarteten chlorwasserstoffsäuren oder bromwasserstoffsäuren Verbindung wird erklärlich, wenn man in Erwägung zieht, dass der basische Charakter der Verbindung durch den Eintritt einer zweiten negativen Gruppe bereits in dem Grade beeinträchtigt ist, dass eine bromwasserstoffsäure Verbindung entweder gar nicht mehr entstehen kann, oder dass dieselbe schon beim Erwärmen mit Wasser wieder in ihre Componenten gespalten wird.

Nach den angegebenen, mit den von Edinger und Bossung in Erfahrung gebrachten vollständig übereinstimmenden Eigenschaften scheint es sichergestellt, dass das entstandene Bromnitroproduct mit jenem identisch ist, welches die beiden Herren auf umgekehrtem Wege erhalten haben. Es kann also nur bezüglich des chemischen Ortes der beiden eingetretenen Substituenten in der Richtung ein Zweifel herrschen, dass es vorläufig unbestimmt bleibt, ob das Bromatom in α -, β - oder γ -Stellung befindlich ist. Die beiden Verfasser erhielten nämlich bei der Oxydation des Monobromisochinolins eine Monobrompyridindicarbonsäure. Das Bromatom ist also in den Pyridinkern eingetreten. Der Stellung der Nitrogruppe thun übrigens Edinger und Bossung gar keine Erwähnung.

In dem vom Bromnitrokörper abgegossenen Wasser, welches saure Reaction zeigte, fiel beim Erkalten ein Körper vom Schmelzpunkt $129^\circ C$. Nach längerem Stehen setzte sich ein Körper von gelber Färbung ab, dessen Schmelzpunkt bei $133^\circ C$ lag. Die Mengen dieser beiden Körper waren so gering, dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Das Filtrat von diesen beiden Körpern setzte auf Zusatz von Kalilauge rosagefärbte Flocken ab, die abfiltrirt wurden und einen Schmelzpunkt bei $105^\circ C$ zeigten. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser setzte er sich in haarfeinen

schwachgefärbten, langen Nadeln ab und schmolz bei 107° . Dieser Körper ist jedenfalls unverändertes Nitroproduct.

Reduction des Nitroisochinolins.

Es wurde eine Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure, sowie eine mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung versucht. Besser gelang die Reduction mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.

Es wurden 22 g Zinnchlorür, dessen Wirkungswerth durch Titerstellung zu 61% festgestellt worden war, mit einem Überschuss der zur Lösung nothwendigen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt und in diese Lösung 5 g Nitroisochinolin eingetragen. Das ganze Gemenge wurde durch zwei Stunden unter beständigem Umschütteln am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit zeigte eine kleine Probe des Reactionsgemenges nur noch geringes Reductionsvermögen beim Versetzen mit Quecksilberchlorür. Nach dem Erkalten fiel das Zinndoppelsalz der entstandenen Verbindung in gelben Krystallen aus, die auf der Pumpe abgesaugt wurden. Zinndoppelsalz und Mutterlauge wurden nun getrennt behandelt.

1. Das Zinndoppelsalz wurde in warmem Wasser gelöst und mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Dabei schied sich unter starker Erwärmung, die durch Kühlen unter der Wasserleitung gemässigt wurde, ein grau gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der sich allmählig zusammenballte und nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf der Pumpe abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Das braungefärbte Filtrat wurde wiederholt mit Äther extrahirt, welcher beim Abdunsten eine violett gefärbte Krystallmasse hinterliess. Die graue Krystallmasse am Filter wurde in Äther gelöst, mit wenig kaltem Wasser geschüttelt, um sie von anhaftender Lauge zu befreien, und der klar abgegossene Äther gleichfalls abgedunstet. Sämmtliche ätherische Extracte zeigten tiefblaue Fluorescenz und hinterliessen beim Abdunsten zunächst ein bräunes Öl, das nach einiger Zeit von selbst oder beim Reiben mit einem Glasstabe in Kurzem krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde mit wenig Äther übergossen und auf einem kleinen Filter abgesaugt. Die Farbe der abgesaugten

Krystalle war eine viel hellere, wie die der aus dem abgelaufenen Äther auskrystallisirenden. Die Ersteren wurden in siedendem Petroleumäther (Fractionen von 35—60°) gelöst und fielen daraus beim Erkalten und Abdunsten in schwach gelb gefärbten, glänzenden Krystallen, die bei ungefähr 128—130° geschmolzen waren. Das aus dem abgesaugten Äther auskrystallisirende unreinere Präparat wurde aus einer kleinen Retorte durch Destillation zu reinigen gesucht. Bei diesem Versuche, der auch im luftverdünnten Raume keinen günstigen Erfolg hatte, zersetzte sich die geschmolzene Krystallmasse grösstentheils unter Schwärzung und intensiven Ammoniakgeruch.

2. Die Mutterlauge des Zinndoppelsalzes wurde am Wasserbade fast zur Trockene verdampft und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wurde mit Kalilauge versetzt, wobei wie früher ein grau gefärbter Niederschlag sich ausschied, mit dem die oben angegebene Behandlung vorgenommen wurde.

Der Körper löst sich leicht in Äther und Alkohol, bei schwachem Erwärmen in Benzol und Chloroform, sehr schwer in siedendem Ligroin, und in siedendem Wasser unter Schmelzen. Ein Theil der Krystalle wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Er schmolz darin zunächst beim Erwärmen und löste sich schliesslich unter Zurücklassung einer dunkelgefärbten Schmiere, von welcher die siedende Lösung abfiltrirt wurde. Beim Erkalten fällt er daraus in schwach gefärbten, feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 154°, also um mehr als 20° höher als der aus Petroleumäther erhaltenen Krystalle, liegt. Die Krystalle sublimiren bei langsamem Erhitzen.

Da der Körper bei der Analyse einen etwas zu geringen Kohlenstoffgehalt aufwies und zur weiteren Reinigung genügendes Material nicht zur Verfügung war, wurde hievon abgesehen und die Analyse des leichter zu reinigenden Chlorhydrates vorgenommen.

Amidoisochinolinchlorhydrat. In eine ätherische Lösung der freien Base wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der aus feinen, mikroskopischen Nadeln besteht.

Durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure und Absaugen wurde das Chlorhydrat fast farblos erhalten. Ein genauer Schmelzpunkt konnte nicht angegeben werden, da sich das Präparat bei 200° unter Zersetzung schwärzt.

0·1746 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·2294 g Chlorsilber, entsprechend 0·0567 g Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet für $C_9H_8N_2 \cdot 2HCl$
Cl	32·50	32·71

Der Körper enthält kein Krystallwasser. Da er ein tertiäres und ein primäres N-Atom enthält, bindet er zwei Moleküle Salzsäure.

Amidoisochinolinplatinchlorid. Man erhält diese Verbindung entweder durch Versetzen einer salzsauren Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid und Abdunsten über Schwefelsäure im Vacuum, oder indem man eine concentrirte salzsaure Lösung des Chlorhydrates mit Alkohol versetzt und dann Platinchlorid zusetzt, wodurch sofort ein feiner, gelber, krystallinischer Niederschlag entsteht; sowohl das erstere, wie das letztere Präparat geben keine deutlichen Schmelzpunkte, da sie sich gegen 300° zu bräunen beginnen.

0·1637 g lufttrockene Substanz gaben 0·0451 g Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Berechnet für $(C_9H_8N_2HCl)_2 PtCl_4$
Pt. . . 27·55	35·08	27·83

Das Amidoisochinolin bildet demnach ein Platindoppelsalz von analoger Zusammensetzung wie die Amidochinoline.

Pikrinsäureverbindung. Man erhält dieses Salz durch Versetzen einer Lösung des Chlorhydrates mit pikrinsaurem Ammoniak als feinen, gelben Niederschlag. Die Krystalle zersetzen sich schon über 200°.

Ich werde die ausführliche Untersuchung des Amidoisochinolins fortsetzen.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isochinolin in borsaurer Lösung.

Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin ist von Erlenmeyer und Rosenheck,¹ und von Einhorn und Lauch² in eingehender Weise studirt worden.

Als Endproduct der oxydirenden Wirkung des Chlorkalks trat in jedem Falle das Carbostyryl des Chinolins auf. Wurde Chinolin mit Chlorkalklösung gekocht, so entstand glatt Carbostyryl, in borsaurer Lösung dagegen entstand intermediär ein Körper *n*-Chlor-*ps*-Carbostyryl, der beim Kochen mit Alkalien und nachherigem Fällen mit Kohlensäure in Carbostyryl überging. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isochinolin ein Isocarbostyryl als Endproduct liefern würde. Obwohl im Verlaufe dieser Untersuchung ein solcher Körper synthetisch aus β -Naphtochinon von Bamberger und Kitschelt³ und von Zinke⁴ fast gleichzeitig erhalten wurde und seine Darstellung auf dem angedeuteten Wege daher, wenn sie zu demselben Resultate geführt hätte, gewissermassen an Interesse eingebüsst hätte, schien es doch der Mühe werth, die einmal begonnenen Untersuchungen, die, wie vorgreifend mitgetheilt werden soll, vorläufig zu einem etwas anderen Resultate führten, fortzusetzen.

Es wurden bei diesem Versuche die Mengenverhältnisse gewählt, wie sie Einhorn und Lauch⁵ angewendet haben.

25 g Isochinolin wurden in eine siedende Lösung von 75 g Borsäure in 200 g Wasser ganz allmählig eingetragen und die klare Lösung in 5 l Wasser gegossen. Dazu wurde eine Lösung von 1 l Chlorkalk gesetzt, die durch mehrstündiges tüchtiges Umschütteln von 200 g Chlorkalk mit 1000 cm^3 Wasser erhalten wurde. Die Mischung wurde gut umgerührt und dann 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich an den Wänden des Gefässes eine gelbbraune, verharzte Masse, am Boden ein

1 B. XVIII, 3295; XIX, 489.

2 B. XIX, 53. A. 243, 342.

3 B. XXV, 133, 888, 1138.

4 B. XXV, 399, 1168, 1493.

5 A. 243, 342.

weisser, krystallinischer Niederschlag abgesetzt, der grösstentheils aus borsauerm Kalk bestand. Zur Zerstörung überschüssigen Chlors wurde solange schweflige Säure eingeleitet, bis keine Chlorreaction mehr wahrnehmbar war. Die gesammte Reactionsflüssigkeit wurde nun portionenweise viermal tüchtig mit Äther ausgeschüttelt, der sich hiebei braun färbte. An der Trennungsschichte zwischen Äther und Wasser setzte sich die braune Schmiere ab, die abfiltrirt wurde. Die ätherischen Lösungen wurden mit Soda gewaschen, wobei sich die Soda-lösung dunkelroth färbte und an den Wänden des Schütteltrichters einen rothen Niederschlag absetzte. Auch dieser wurde abfiltrirt.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb eine braune Krystallmasse, die sich schwer in kochendem Wasser und Alkohol löste und aus ersterem beim Erkalten, aus letzterem beim Abdunsten in braungefärbten, undeutlichen Krystallflittern ausfiel.

Die Reactionsflüssigkeit wurde nun noch sechsmal mit Äther extrahirt. Die ätherischen Auszüge wurden aber nicht mehr mit Sodalösung gewaschen. Ein Theil der aus kochendem Wasser umkrystallirten Substanz wurde durch Sublimation im Wasserstoffstrome zu reinigen gesucht. Bei 120—130° sublimirten schwach gelb gefärbte bis weisse Nadeln, die bei 218° geschmolzen waren.

Dieser Körper ist chlorhältig. Da bei der Sublimation zu grosse Verluste eintraten und Wasser oder Alkohol keine genügend reinen Präparate lieferten, wurden noch andere Lösungsmittel versucht, unter welchen warmer Essigäther sich am brauchbarsten erwies. Aber auch dieser lieferte kein farbloses Präparat. Der Körper löst sich leicht in Alkalien und zwar mit gelber Farbe, in Säuren mit rother Farbe; er zeigt also sowohl saure, wie basische Eigenschaften. Da er nun auch chlorhältig ist, lag die Vermuthung nahe, dass ein ähnlicher Vorgang stattgefunden habe, wie ihn Erlenmeyer und Rosenheck¹ und Einhorn und Lauch² am Chinolin bei der Reaction beobachtet haben, beziehungsweise dass ein dem

¹ B. XVIII, 3295.

² A. 243, 342.

n-Cl-*ps*-Carbostyryl analoges Derivat des Isochinolins entstanden war. Die genannten Forscher erhielten das Carbostyryl aus dem *n*-Cl-*ps*-Carbostyryl durch Auflösen in heisser Kalilauge und nachherigem Fällen mit Kohlensäure.

Dasselbe wurde auch hier versucht. Aus der heissen alkalischen Lösung fällte Kohlensäure schwach gelb gefärbte, seidenglänzende Nadelchen, die aus kochendem Benzol umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt bei 238° C. zeigten und nunmehr ganz farblos waren.

Die Krystalle sind schwer in heissem, fast nicht in kaltem Wasser löslich und werden aus heisser, alkoholischer Lösung mit kaltem Wasser wieder ausgefällt. Auch dieser Körper ist chlorhältig.

Da er genügend rein schien, wurde er zur Analyse verwendet.

- I. 0·2020g Substanz gaben 0·4464g CO₂ und 0·0635g H₂O entsprechend 0·1217g C und 0·0070g H.
 II. 0·1580g Substanz gaben 0·1286g Chlorsilber, entsprechend 0·0318g Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₉ H ₆ NOCl
	I.	II.	
C.....	60·24	—	60·16
H.....	3·49	—	3·34
Cl.....	—	20·13	19·77

Nach der Analyse ist der erhaltene Körper also ein Monochloroxyisochinolin.

Unter welchen Bedingungen eine Abspaltung des Cl-Atoms möglich ist und eine Substitution durch Wasserstoff eintritt, soll Gegenstand einer späteren Untersuchung werden.