Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins

von

stud. phil. **Berthold Jeiteles.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. December 1894.)

Da bis nun, abgesehen von der von Goldschmiedt bei der Oxydation des Papaverins erhaltenen *B* 2. 3. Dimethoxy-py- α -Isochinolincarbonsäure,¹ noch keine Carbonsäure des Isochinolins bekannt ist, versuchte ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt, in dessen Laboratorium ein Cyanid der Base darzustellen und dasselbe zu verseifen. Bedall und Fischer,² La Coste,³ O. Fischer und Körner⁴ haben durch Destillation von *o*-chinolinsulfosaurem Kalium mit gelbem Blutlaugensalz, beziehungsweise Cyankalium *o*-Cyanchinolin, dem eine Spur der ana-Verbindung beigemischt war, erhalten. Durch deren Verseifung sind die genannten Autoren zu den entsprechenden Chinolinmonocarbonsäuren gelangt.

Ich verfuhr in ganz analoger Weise und erhielt so ein Cyanid des Isochinolins und bei dessen Verseifung eine Isochinolinmonocarbonsäure, von der ich auch einige Derivate darstellte.

¹ Monatshefte für Chemie, IX, S. 778.

² B. B. XIV, 2574.

³ B. B. XV, 196.

⁴ B. B. XIII, 765.

Darstellung des isochinolinsulfosauren Natrons.

Bereits Hoogewerff und van Dorp, die Entdecker des Isochinolins, haben eine Sulfurirung der Base vorgenommen in der Weise, dass sie Isochinolin mit concentrirter Schwefelsäure durch mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade erhitzten. Sie erhielten zwei isomere Sulfosäuren, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze getrennt wurden. Seelemann¹ hat dieses Verfahren modificirt, indem er im offenen Kolben Isochinolin mit concentrirter Schwefelsäure, die 60% Anhydrid enthielt, bei Temperaturen von 110—112° erhitzte. Bei den ersten Sulfonirungen verfuhr ich in dieser Weise, später jedoch nahm ich statt der anhydridreichen Säure rohe, rauchende Schwefelsäure des Handels, ohne dass die Ausbeute, die übrigens von der theoretischen weit entfernt ist, erheblich schlechter wurde. Nur musste die Temperatur bis 200° erhoben werden. Es stimmt dies mit Seelemann's Angaben völlig überein. Der Kolbeninhalt wurde in kaltes Wasser gegossen und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die abfiltrirte Lösung, die gelblich gefärbt war, wurde bedeutend eingeeengt. Es fielen zuerst lange, reinweisse Nadeln aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde ganz allmählig eingeeengt und aus demselben krystallisirten noch beträchtliche Mengen weisser Nadeln aus. Endlich, nachdem selbst nach tagelangem Stehen im Exsiccator keine Krystalle anschossen, wurde zur Trockene verdampft und so das Baryumsalz der zweiten Sulfosäure in warzenförmigen Gebilden erhalten. Dieses ist in heissem Wasser schwer löslich, fällt aber, einmal in Lösung, nur sehr schwer heraus. Die Nadeln hingegen lösen sich in lauem Wasser sehr leicht und krystallisiren beim Erkalten aus. Doch zeigt sich auch hier oft Krystallisationsverzug. Bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei 200° wurde vornehmlich jene Sulfosäure erhalten, deren Barytsalz in Nadeln krystallisirt. Von dem Isomeren erhielt ich nur geringe Quantitäten.

¹ J. f. pr. Ch. 45, S. 241.

Aus dem in Nadeln krystallisirenden Baryumsalze wurde durch Natriumcarbonat das Natriumsalz dargestellt.

Es wurde auf dem Wasserbade scharf getrocknet und mit wasserfreiem, gelben Blutlaugensalz (2 Theile auf 1 Theil sulfosaures Natrium) aus einem knieförmig gebogenen Rohre im Wasserstoffstrome destillirt. Dieses Verfahren empfiehlt sich besser als die Destillation aus einer Retorte, da die Temperatur viel leichter regulirt werden kann. Es konnte jedoch auch unter diesen Verhältnissen eine theilweise Zersetzung des Cyanids in Isochinolin und Cyanwasserstoffsäure nicht ganz vermieden werden. Die Ausbeute betrug gewöhnlich $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{7}$ der theoretischen.

Auch beim Chinolin konnte die Ausbeute nicht über $\frac{1}{7}$ der theoretischen erhoben werden. Das Destillationsproduct bildet ein gelbes bis röthliches Öl, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Ausserdem findet man in der Vorlage wohlausgebildete reinweisse Nadeln. Auch Ammoniak und Blausäure bilden sich, was am Geruche ganz deutlich erkannt wird. Das Destillat wurde in verdünntem Alkohol gelöst. Die Lösung ist grünlich, stark fluorescirend. Nach Wasserzusatz wurde die Lösung ins Vacuum gebracht. Es krystallisirten weisse Nadeln mit einem Stich ins Gelbe, zuweilen auch ins Grüne aus, die bei 134° , nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 135° schmolzen (I). Das Cyanid lässt sich auch ohne verseift zu werden, aus heissem Wasser umkrystallisiren, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Es erstarrt beim Erkalten in kleinen, gelblichen Nadeln, nachdem die Flüssigkeit milchig geworden. (Analyse II bezieht sich auf die aus Wasser umkrystallisirte Substanz). Ganz rein lässt sich das Cyanid nur durch Sublimation erhalten, die schon bei 100° zum Theile und bei 120° ziemlich rasch von statten geht. Es stellt dann ganz reinweisse Nadeln dar (III).

- I. 0.1841 g lieferten 0.5229 g CO_2 und $0.0685\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. 0.1737 g lieferten 0.4928 g CO_2 und $0.0592\text{ g H}_2\text{O}$.
- III. 0.1601 g gaben 26.5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C . und 751 mm Barometerdruck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_6N.CN$
	I	II	III	
C	77·46	77·37	—	77·92
H	4·13	3·78	—	3·89
N	—	—	18·52	18·18

Das Cyanid ist in Säuren, selbst sehr verdünnten, äusserst leicht löslich, indem es mit denselben Salze bildet, in ähnlicher Weise wie Isochinolin selbst. Das salzsaure Salz bildet gelbliche Nadeln und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Mit Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz, büschelförmige, gelbe Krystallnadeln, die, in heisser, concentrirter Salzsäure leicht löslich, beim Erkalten sich langsam abscheiden.

0·1981 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten, im Tiegel geglüht, 0·0529 g metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6NCNHCN)_2PtCl_4$
Pt	26·7	27·08

Verseifung des Isochinolincyanids.

Das Cyanid ist verhältnissmässig sehr beständig und nur sehr schwierig verseifbar. Selbst durch 6 Stunden fortgesetztes Kochen mit rauchender Salzsäure unter fortwährendem Ersatz der verdampften Säuremenge führte noch keine Verseifung herbei, ebenso zweistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak fiel in beiden Fällen ein weisser Niederschlag aus, der den Schmelzpunkt des Cyanisochinolins zeigte. Erst dreistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 150—160° im zugeschmolzenen Rohre hatte den erwünschten Erfolg. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der Röhreninhalt, vor dem Erwärmen eine röthlich gefärbte, klare Lösung, bestand nach dem Öffnen aus einer compacten Krystallmasse weisser

Nadeln, dem salzsauren Salz der Isochinolinmonocarbonsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin die Nadeln äusserst leicht löslich sind, und scharfem Abpressen der röthlich gefärbten Mutterlauge, wurde die Substanz analysirt.

0·3572 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2428 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCO_2H \cdot HCl$
Cl	16·81	16·94

0·4171 g lufttrockener Substanz gaben bei anhaltendem Trocknen bei 100° einen Verlust von 0·0599 g H₂O, der zwei Molekülen Krystallwasser entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 2 Moleküle H ₂ O
H ₂ O	14·36	14·66

Die Substanz ist in Alkohol löslich und fällt auf Ätherzusatz aus.

Platindoppelsalz: Eine heisse, concentrirte Lösung in rauchender Salzsäure wurde mit Platinchlorid versetzt. Es fielen zum Theile schon in der Hitze, reichlicher beim Erkalten, gekrümmte, gelbe Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft ihr glänzendes Aussehen bald verloren.

I. 0·2733 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3133 g CO₂ und 0·0573 g H₂O.

II. 0·2527 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben, im Tiegel eingeäschert, 0·0653 g metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_6NCO_2HCl)_2 PtCl_4$
	I	II	
C	31·26	—	31·76
H	2·32	—	2·11
Pt	—	25·86	25·72

Darstellung der freien Säure.

Das Chlorhydrat wurde zur Neutralisation der additionell gebundenen Salzsäure mit der berechneten Menge titrirten Ammoniaks versetzt. Ein Überschuss des letzteren musste vermieden werden, damit die Bildung eines Ammonsalzes der Säure verhindert werde. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag, der in heissem Wasser sehr schwer löslich war, aber beim Erkalten der Lösung sich schwierig und nur theilweise in schwach gelbgefärbten Nadeln abschied. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 272° , nachdem bei $247-250^{\circ}$ Schwarzfärbung auftritt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung wurde zur Trockene eingedampft, mit heissem Alkohol aufgenommen, der das gebildete Ammonchlorid ungelöst zurückliess. Die Säure ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich und fällt beim Erkalten der Lösung in gut ausgebildeten Nadeln aus. Die Substanz gab beim Trocknen bei 100° kein Wasser ab.

0·2357 g lieferten 0·0850 g H_2O und 0·5952 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCO_2H$
C	68·87	69·36
H	4·00	4·04

Als Derivat des Isochinolins gibt die Substanz mit Säuren, als Carbonsäure mit Basen, Salze. Das salzsaure und das salpetersaure Salz zeichnen sich durch prachtvolle Fluorescenz ihrer wässrigen Lösungen aus. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes ist röthlich gefärbt und fluorescirt bläulich, die des salpetersauren Salzes gelblich und fluorescirt grün.

Salpetersaures Salz. Durch Kochen der Säure mit concentrirter Salpetersäure und Eingiessen in kaltes Wasser wurde ein voluminöser, gelblich gefärbter Krystallbrei erhalten. Aus heissem Wasser, worin derselbe äusserst leicht löslich ist, schossen beim Erkalten grosse, büschelförmig aggregirte Nadeln an, die bei $218-220^{\circ}$ unter stürmischer Gasentwicklung schmolzen. Bei weiterem Erwärmen wurde der Inhalt der

Capillare wieder fest und verflüssigte sich endlich bei 262° . Dass sich thatsächlich bloss ein salpetersaures Salz und keine Nitroverbindung gebildet, zeigte eine qualitative Prüfung auf Salpetersäure der bei 100° getrockneten Substanz — mit Eisensulfat und concentrirter Schwefelsäure — in wässriger Lösung, sowie eine Titration der Substanz mit $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge.

0·2169 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation $18\cdot9\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge.

Verbrauch an NaOH:

Gefunden	Berechnet für 2 Moleküle Säure
0·0756 g	0·0735 g

0·2383 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 25 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° C. und $756\cdot5\text{ mm}$ Barometerdruck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}_2\text{HHNO}_3$
N	11·89	11·86

I. 0·1715 g verloren bei 100° 0·0124 g H_2O .

II. 0·2569 g verloren bei 100° 0·0186 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 Molekül H_2O
	I.	II.	
H_2O	7·23	7·24	7·08

Pikrinsäureverbindung der Isochinolincarbon-säure. Eine heisse, alkoholische Lösung der Säure wurde mit der molecularen Menge Pikrinsäure, ebenfalls in heisser, alkoholischer Lösung versetzt. Beim Erkalten fielen gelb gefärbte Krystalle aus, die aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Pikrinsäure umkrystallisirt wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei $212\text{--}213^{\circ}$.

0·1669 g Substanz gaben 20 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und $755\cdot5\text{ mm}$ Barometerdruck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCO_2HC_6H_2(NO_2)_3OH$
N	13·49	13·93

Kupfersalz: Eine heisse, wässrige Lösung der Säure wurde mit Kupferacetat unter Zusatz weniger Tropfen Essigsäure versetzt. Es fiel sofort ein blauer, krystallinischer Niederschlag aus, der in heissem Wasser unlöslich war. Er wurde abfiltrirt, sorgfältig gewaschen, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0·1215 g gaben 0·0415 g H_2O und 0·2599 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6NCO_2)_2Cu$
C	58·35	58·93
H	3·79	2·94

Bromadditionsproduct. Eine kalte, gesättigte Lösung der Säure wurde mit Bromwasser versetzt. Es fiel sofort ein amorpher, gelblichrother Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Substanz wurde über Kalk und Schwefelsäure gestellt und gab das lose gebundene Brom successive ab, was sich an dem ganz deutlichen Bromgeruch zeigte, den die Substanz selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator noch hatte. Von einer Analyse musste bei dieser Unbeständigkeit des Körpers abgesehen werden. Beim Kochen mit Wasser gab der Körper sein Brom vollständig ab und es konnte nachgewiesen werden, dass Isochinolincarbon-säure wieder entstand.

Oxydation der Isochinolincarbon-säure mit Kaliumpermanganat.

Isochinolin und seine Derivate liefern, wie Hoogewerff und van Dorp,¹ später Goldschmiedt² gezeigt, bei Oxydation mit Chamaeleonlösung bei Gegenwart freier Säure Phtalsäure, respective ihre Derivate, und Cinchomeronsäure; in neutraler Lösung, wie Goldschmiedt beobachtet, Phtalimid

¹ Recueil des trav. chim. des Pays Bas. IV, p. 285.

² Monatshefte für Chemie, IX, 677.

und Cinchomeronsäure. Dieses Verhalten bietet bekanntlich ein Mittel, aus den Oxydationsproducten auf die Constitution der substituirten Isochinoline einen Schluss zu ziehen. Um nun die Stelle, wo die Carboxylgruppe in den Isochinolinring eingetreten war, sicherzustellen, wurden Oxydationen sowohl in saurer, als auch neutraler Lösung vorgenommen und auch die Temperatur bei verschiedenen Operationen verschieden gewählt. Die Ausbeute war in allen Fällen eine äusserst schlechte, so dass 16 g oxydirt werden mussten, um nur die zur Analyse nothwendige Menge des Oxydationsproductes zu erhalten.

Ich erhielt, wie aus Späterem ersichtlich, eine Benzoltricarbonsäure, die in ihren Eigenschaften mit der von v. Baeyer¹ entdeckten Hemimellithsäure eine so grosse Übereinstimmung zeigt, dass ich nicht Anstand nehme, sie für identisch mit derselben zu erklären. Die Oxydation wurde unter folgenden Bedingungen vorgenommen. Es wurden 4 g der Isochinolincarbon-säure in 1 l Wasser suspendirt und durch kohlenaures Natrium in Lösung gehalten. Unter Erwärmen auf 100° wurde allmählig 4-procentige Kaliumpermanganatlösung eingetragen und die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure, sowie zeitweises Eingiessen verdünnter Salzsäure möglichst neutral gehalten. Nach Verbrauch von 20—25 g Kaliumpermanganat schien die Oxydation beendet, da auf weiteren Zusatz von Chamaeleon keine Entfärbung eintrat. Die geringe Menge des überschüssigen Chamaeleons wurde durch schweflige Säure entfärbt. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt und letzterer mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Äther, dem etwas Alkohol beigemischt war, ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieben weisse Krystalle, die auffallenderweise einen nicht unbeträchtlichen Aschengehalt zeigten. Sie wurden mit etwas verdünnter Schwefelsäure gekocht und umkrystallisirt. Die erste Fraction bildete bräunlich gefärbte Blättchen, die ebenfalls noch Aschenrückstand mit alkalischer Reaction aufwiesen. Die Sub-

¹ Annalen, Supplement 7, S. 31.

stanz sinterte bei 259° und schmolz bei 275° unter Gasentwicklung. Es wurde ein neutrales Silbersalz dargestellt, indem die Substanz mit Ammoniak eingedunstet wurde, wobei sich strahlige Krystallnadeln zeigten, und dieses Ammonsalz heiss mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Silbersalz stellt mikroskopische, feine Nadeln dar, die in Wasser fast unlöslich sind. Das direct durch Fällung gewonnene und gewaschene Salz wurde analysirt.

0·1657 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·1180 g CO_2 , 0·0199 g H_2O und 0·0992 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COO Ag} \\ \text{COO Ag} \\ \text{COO Ag} \end{cases}$
C	19·42	20·33
H	1·33	0·56
Ag	59·86	61·03

Nach dieser Analyse stellt sich die Substanz als neutrales Silbersalz einer Benzoltricarbonsäure dar, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande.

Der Rest der Substanz wurde mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingengt und in Alkohol gegossen. Hiebei fiel schwefelsaures Kali aus. Die Substanz, die in Lösung ging, wurde nach dem Abdunsten des Alkohols aus Wasser umkrystallisirt. Sie fällt sehr langsam aus und bildet reinweisse Blättchen, die bei 175° zu sintern beginnen und bei 189° flüssig werden. Im Röhrchen wurde ein nadelförmiges Sublimationsproduct (Phtalsäure) beobachtet und auch Benzoësäuregeruch trat beim Erhitzen auf. Nach längerem Erhalten auf dieser Temperatur wurde als Schmelzpunkt 120° beobachtet.

Die Substanz gab mit basischem Bleiacetat einen flockigen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Das Ammonsalz krystallisirte strahlig. Das Silbersalz verpuffte beim Erhitzen. Mit Barythydrat entstand ein voluminöser Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, Prismen darstellte. Um die

Identität dieser Substanz mit Hemimellithsäure zu verdeutlichen, stelle ich das Verhalten derselben mit den von v. Baeyer gemachten Angaben über Hemimellithsäure in Parallele.

Verhalten der Substanz	v. Baeyer's Angaben über Hemimellithsäure
<p style="text-align: center;">Schmelzpunkt:</p> <div> <div> <p>Bei 175° Sinterung, 189° Verflüssigung. Nach längerem Erhalten auf dieser Temperatur Schmelzpunkt 120°; nadel-förmiges Sublimationsproduct, Benzoësäuregeruch.</p> </div> <div> <p>»Sie fängt bei 185° etwa an zu schmelzen, ein Theil bleibt aber noch weit über dieser Temperatur fest. Hält man sie längere Zeit geschmolzen, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, die schon bei 125° schmilzt. Während des Schmelzens sublimiren lange Nadeln, welche die grösste Ähnlichkeit mit Phtalsäureanhydrid zeigen. Zu gleicher Zeit nimmt man den Geruch von Benzoësäure wahr«.</p> </div> </div>	

Bleiacetat:

In Essigsäure unlöslicher flockiger Niederschlag.	»Flockiger Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure schwer löslich ist«.
---	--

Ammonsalz:

Strahlig krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich.	»Ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt beim Verdunsten auf dem Uhrglase strahlig«.
---	--

Silbersalz:

Verpufft beim Erhitzen.	»Beim schnellen Erhitzen verpufft das Silbersalz«.
-------------------------	--

Verhalten der Substanz	v. Baeyer's Angaben über Hemimellithsäure
Barytsalz:	
Aus der wässrigen Lösung der Säure fällt Barytwasser einen weissen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren Nadeln bildet.	»Barytwasser fällt eine concentrirte Lösung; Lösung des Barytsalzes krystallisirt in kurzen, dicken Nadeln«.

Es erscheint somit Hemimellithsäure als Oxydationsproduct dieser Isochinolincarbonsäure. Hieraus folgt, dass die Carboxylgruppe in den Benzolkern, und zwar entweder in *o*- oder *ana*-Stellung zum Stickstoffatom eingetreten ist. Die Oxydation wäre nach folgendem Schema verlaufen.

Claus und Raps¹ haben für die Sulfosäure, deren Barytsalz zuerst in langen Nadeln ausfällt, welche also die von mir verwendete war, die β -Stellung der Sulfogruppe für wahrscheinlich gehalten. Sie stützten sich hiebei auf theoretische Erwägungen unter Zugrundelegung der Claus'schen Isochinolinformel und auf das Verhalten der aus den Sulfosäuren gewonnenen Oxyisochinoline. Später hat aber Gutzeit² im

¹ J. f. pr. Ch. 45. S. 241.

² J. f. pr. Ch. 47. S. 437.

Claus'schen Laboratorium aus dem Amidoisochinolin, für welches durch die Untersuchungen von Claus und Hoffmann,¹ sowie durch die im hiesigen Laboratorium von Fortner² ausgeführten Versuche übereinstimmend die *o*- oder *ana*-Stellung sichergestellt ist, ein Oxyisochinolin dargestellt, welches dem früher aus der Sulfosäure bereiteten »zum Verwechseln ähnlich ist«. Daraus würde sich ergeben, dass Claus jetzt für diese Sulfosäure die Stellung *o*- oder *ana*- für nicht unwahrscheinlich hält, was auch mit dem, bei der Oxydation der aus dieser Sulfosäure dargestellten Isochinolincarbonsäure, gewonnenen Resultate in Übereinstimmung stehen würde.

Bei anderen Oxydationen, die bei 60—80°, unter strenger Wahrung der Neutralität, vorgenommen wurden, wurde im Ätherauszuge in geringer Menge eine Substanz erhalten, die bei etwa 100° sinterte, bei 110—130° unter Gasentwicklung sich verflüssigte, bei 180° wieder fest wurde und endlich gegen 225° schmolz. Beim Kochen dieser Substanz mit Kalilauge wurde qualitativ Bildung von Ammoniak nachgewiesen, was für die Bildung eines Imids bei der Oxydation der Isochinolincarbonsäure spricht. Der Schmelzpunkt von 225°, der dem Phtalimid entspricht, sowie das Verhalten der Substanz bei höherer Temperatur deutet wohl darauf hin, dass eine, wenn auch etwas verunreinigte, Phtalimidcarbonsäure vorliege, die, wie es ja sehr wahrscheinlich ist, Kohlensäure abspaltet, um endlich in Phtalimid überzugehen.

Die mit Äther erschöpfte, noch saure Oxydationsflüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt, eingedampft und in das doppelte Volum Alkohol eingegossen. Es wurde von den ausgeschiedenen Mineralsalzen abfiltrirt, der Alkohol verdampft und der wässrige Rückstand mit überschüssigem Kupferacetat versetzt. Es entstand ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Kochen noch vermehrte, im Ganzen aber doch nicht beträchtlich war. Das Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff gefällt und die vom Schwefelkupfer filtrirte Lösung, die röth-

¹ J. f. pr. Ch., S. 265.

² Monatshefte für Chemie, XIV. 146.

lich gefärbt war, eingedunstet. Es fiel eine geringe Menge brauner Krystalle aus, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren nicht rein wurden. Dementsprechend ist auch der Schmelzpunkt nicht scharf, und es ist nicht fraglich, dass ein Gemenge vorliegt. Auf dessen Trennung musste wegen der geringen Menge verzichtet werden, doch machen es einige Versuche im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der Hauptbestandtheil dieser Substanz, die hier zu erwartende Cinchomeronsäure ist. Dafür spricht, dass die Substanz in Salzsäure löslich ist und dass aus dieser Lösung prismatische, gelbe Krystalle erhalten werden können; ferner, dass eine Probe der Säure, mit Kalk destillirt, ein nach Pyridin riechendes Öl gibt, das, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ein Doppelsalz liefert, welches unter dem Mikroskope ganz so aussieht, wie das aus reinem Pyridin unter gleichen Verhältnissen dargestellte Chlorplatinat.