

weiße, äußerst unbeständige Krystalle, deren Analyse mittelst der hydrolytischen Zersetzung durchgeführt werden mußte.

Gefunden wurden 0,8280 g AgCl und 0,4325 g Disulfoxyd vom Schmelzpt. 109°, entsprechend 0,6033 g Tetrachlorid.

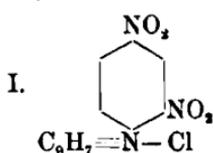
	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Gef.
Cl	36,6	33,66

## Über Dinitrophenylisochinoliniumchlorid und dessen Umwandlungsprodukte; von Th. Zincke und G. Weißpfenning.

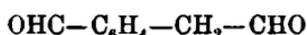
[Mitteilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingelaufen am 14. Dezember 1912.)

Die Untersuchung des *Dinitrophenylisochinoliniumchlorids* (I) hat nicht die Ergebnisse geliefert, welche wir auf Grund der in der *Pyridinreihe* gemachten Beobachtungen<sup>1)</sup> erwarten durften. In erster Linie hofften wir, daß es möglich sein werde, die dem hypothetischen *Glutaconaldehyd* entsprechende Verbindung (II) zu isolieren.<sup>2)</sup>



II. oder



<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **330**, 361 (1903); **333**, 296 (1904); **338**, 107; **339**, 193; **341**, 365 (1905); **353**, 380 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Verbindung wird auch von Kaufmann und Strübin erwähnt, aber in einer Weise, als hätten sie dieselbe bereits dargestellt. Im experimentellen Teil der Arbeit fehlt jedoch jeder Hinweis darauf (*Ber. d. d. chem. Ges.* **44**, 680 [1911]).

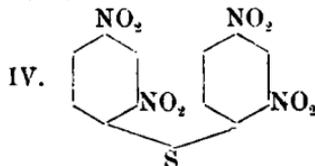
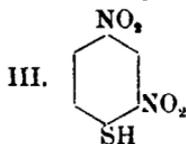
Ein derartiger Aldehyd konnte als Spaltungsprodukt der *Pseudobase*, des sogenannten Alkaliproduktes, neben *Dinitranilin* auftreten. Er ließ sich möglicherweise auch aus den Farbbasen von der allgemeinen Formel:



erhalten, auf deren Gewinnung wir mit Sicherheit rechneten. Es stellte sich aber bald heraus, daß diese Farbbasen in der *Isochinolinreihe* vorläufig nicht zugänglich sind; wir haben sie weder durch Einwirkung von *Arylaminen* auf das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* noch mit Hilfe von *Bromcyan* darstellen können.

Das *Isochinolinderivat* (I) weicht in dieser Beziehung erheblich von der entsprechenden Pyridinverbindung ab. Auch die Spaltung der Pseudobase in *Dinitranilin* und den fraglichen *Aldehyd* (II) ist uns nicht gelungen (vgl. unten). So sind unsere Versuche in der angedeuteten Richtung resultatlos verlaufen, sie haben aber, namentlich in bezug auf die *Pseudobase* selbst und die *Hydrazide*, zu interessanten Ergebnissen geführt.

Das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* ist weniger leicht darzustellen, als die Pyridiniumverbindung, welcher es äußerlich gleicht. Wie diese, erleidet es in wäßriger Lösung leicht eine Spaltung, namentlich bei Gegenwart von Natriumnitrit; es bildet sich *Dinitrophenol-Isochinolin* neben etwas freiem *Isochinolin* und dem *Dinitrophenolsalz* des *Dinitrophenylisochinoliniums*. Auch Schwefelwasserstoff bewirkt Zersetzung; genau wie bei der Pyridiniumverbindung<sup>1)</sup> entsteht in wäßriger Lösung fast ausschließlich *Dinitrophenylmercaptan* (III), in alkoholischer Lösung dagegen *Dinitrophenylsulfid* (IV).



Das Auftreten des *Sulfids* erklärt sich leicht, es ist

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. (N. F.) 85, 212 (1912).

durch Einwirkung von unverändertem Isochinoliniumsalz auf das im Alkohol gelöst bleibende Mercaptan entstanden. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:  

$$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{SH} + \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NC}_9\text{H}_7\text{.Cl} = [\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{S} + \text{NC}_9\text{H}_7 + \text{HCl};$$
 tatsächlich läßt sich das *Sulfid* (IV) auf diese Weise leicht darstellen.

Was den Verlauf der Spaltung des *Isochinoliniumchlorids* (I) durch Nitrit und durch Schwefelwasserstoff angeht, so dürfte der Reaktionsmechanismus wohl der gleiche sein; zunächst entsteht das *Nitrit* bzw. das *Sulphydrat* des *Dinitrophenylisochinoliniums*, welche dann unter Abspaltung von *Isochinolin* zerfallen. Im ersteren Falle bildet sich *salpetrigsaures Dinitrophenol*, das sofort hydrolytisch gespalten wird, im zweiten entsteht das beständige *Dinitrophenylmercaptan*.

Gegen Soda und gegen Ammoniak verhält sich das *Dinitroisochinoliniumchlorid* in anderer Weise wie das entsprechende *Pyridiniumsalz*. Während dieses einen dunkeln grauschwarzen Niederschlag gibt, der erst bei längerem Stehen oder auf Zusatz von verdünnter Salzsäure rot wird, ohne dabei in Lösung zu gehen, bildet sich bei der *Isochinoliniumverbindung* sofort ein roter Niederschlag, welcher unter Rückbildung des *Dinitrophenylisochinoliniumchlorids* in verdünnter Salzsäure löslich ist.<sup>1)</sup>

Die so erhaltene schön rote Verbindung hat die Zusammensetzung der *freien Ammoniumbase*; beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol gibt sie, wie im allgemeinen die *Pseudobasen*, gut charakterisierte, scharf schmelzende Äther. Diese Äther entstehen auch, wenn man das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* in dem betreffenden Alkohol löst und dann Ammoniak zusetzt. Durch Kochen mit den entsprechenden Alkoholen können die Äther leicht ineinander umgewandelt werden. Ähn-

<sup>1)</sup> Alkali eignet sich nicht für diese Versuche, der entstehende Niederschlag ist weniger rein und meist nicht vollständig in verdünnter Salzsäure löslich.

liche Beobachtungen hat auch schon Decker bei anderen Pseudobasen gemacht.<sup>1)</sup>

Wird die in verdünnter Salzsäure lösliche rote *Isochinoliniumverbindung* aber längere Zeit mit Wasser auf 90—95° erhitzt oder mit Aceton gekocht, so nimmt sie, ohne die Zusammensetzung zu ändern, eine dunkel violettrote Farbe an, löst sich nicht mehr in verdünnter Salzsäure, gibt mit Alkoholen keine Äther und läßt sich aus siedendem Eisessig umkrystallisieren. Mit Hilfe von konz. Salzsäure oder durch Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure kann sie aber wieder in das ursprüngliche *Isochinoliniumsalz* zurückverwandelt werden; eine tiefgreifende Zersetzung ist also nicht eingetreten. Weiter unterscheidet sich diese zweite Form von der ersten durch ihr Verhalten gegen *Phenylhydrazin*, sie tritt in keiner Weise mit diesem in Reaktion, während die erste Form sofort ein *Hydrazid* gibt, identisch mit dem aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* entstehenden.

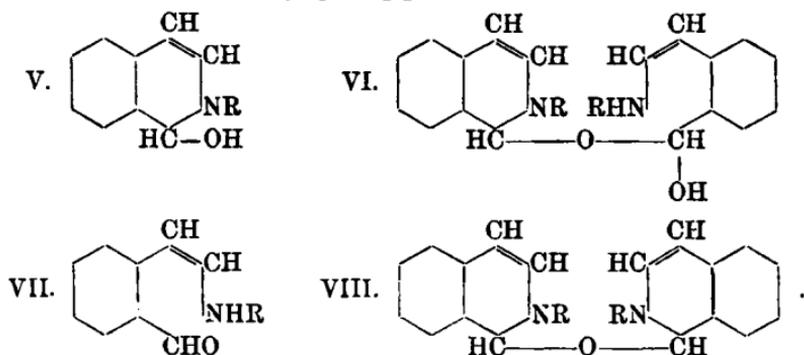
Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* zwei Verbindungen von der Zusammensetzung der freien Ammoniumbase dargestellt werden können, welche sich wesentlich durch ihr Verhalten gegen verdünnte Salzsäure, gegen Alkohole und gegen Phenylhydrazin unterscheiden. Soweit uns bekannt ist, sind ähnliche Beobachtungen bei anderen Pseudobasen bis jetzt nicht gemacht worden, es hat sich bei den Versuchen wohl immer nur um eine Form gehandelt.

Was nun die Konstitution der aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* erhaltenen Basen angeht, so sehen wir die in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Verbindung als die *Carbinolbase* (Formel V) an, geben aber der zweiten, wegen ihrer Indifferenz gegen Phenylhydrazin, nicht die Formel der *Aldehydbase* (VII), sondern halten es für wahrscheinlich, daß in ihr eine Anhydro-

---

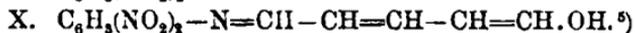
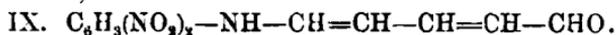
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3327 (1892).

verbindung von der Formel VI vorliegt, welche durch Vereinigung der Carbinolbase mit der Aldehydbase sich bilden kann ( $R = C_6H_3(NO_2)_2$ ).



Am nächsten liegt eigentlich die Annahme, daß die indifferente Verbindung das *Anhydrid* der *Carbinolbase* ist (Formel VIII), welches durch Austritt von Wasser aus der Anhydroverbindung (VI) entstehen kann.<sup>1)</sup> Gegen das Vorliegen eines derartigen Anhydrids sprechen aber entschieden die Ergebnisse der Analyse.

Die aus dem *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* durch Einwirkung von Soda oder Alkali dargestellte Verbindung<sup>2)</sup> dürfte dagegen eine *Aldehydbase* sein (Formel IX). Für eine solche hält sie auch W. König<sup>3)</sup>, während Zincke früher die tautomere Formel X mehrfach bevorzugt und verschiedene Verbindungen von dieser Formel abgeleitet hat.<sup>4)</sup>



<sup>1)</sup> Vgl. Kaufmann und Strübein, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 632 (1911).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 333, 302 (1904).

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. (N. F.) 83, 412 (1911).

<sup>4)</sup> Diese Annalen 341, 366 (1905).

<sup>5)</sup> Die Formel IX ergibt sich ungezwungen, sobald als erstes Produkt die Carbinolbase auftritt; unter Aufnahme und Wiederabgabe von Wasser wird Ringspaltung stattfinden. Zu der Formel X kommt man, falls bei der Einwirkung von Alkali oder Soda auf das Pyridiniumsalz eine direkte Spaltung des Pyridinringes eintritt. Selbstredend wird Verbindung X aber leicht in die andere über-

Die Pseudobase der *Pyridiniumreihe* weicht in ihrem Verhalten so erheblich von der aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* durch Soda erhaltenen Verbindung ab, daß man beide nicht in gleicher Weise interpretieren kann. Während sich die Isochinoliniumbase in verdünnter Salzsäure löst und leicht in Äther übergeführt werden kann, löst sich die Pyridiniumbase nicht und gibt keinen Äther; erst im Verhalten gegen Phenylhydrazin findet Übereinstimmung statt.

Es steht übrigens nichts im Wege, an der alten Deckerschen Carbinolformel in dem einen oder anderen Fall festzuhalten. Eine wichtige Umwandlung der Pseudobasen, ihr leichter Übergang in Äther<sup>1)</sup>, läßt sich auch mit der Carbinolformel verstehen, man wird allerdings eine Verdrängung des Wasserstoffatoms durch ein Alkyl annehmen müssen. Ein derartiger Verlauf der Reaktion erscheint uns auch keineswegs ausgeschlossen; wir erinnern nur an die Carbinoläther, in welchen das vorhandene Alkyl durch ein anderes ersetzt wird, wenn man die Äther mit dem betreffenden Alkohol erhitzt. Von einer Spaltung und Wiederschließung des Ringes kann hier keine Rede sein, die Reaktion kommt auf ein einfaches Verdrängen des einen Alkyls durch ein anderes

---

gehen können. Der Verlauf der Reaktion spricht zugunsten von Formel IX, wahrscheinlich ist die Carbinolbase in dem zunächst entstehenden dunklen Niederschlag enthalten, isolieren läßt sie sich aber nicht. Auffallend ist die Indifferenz der roten Verbindung gegen Alkohol, die vielleicht auf physikalischen Gründen beruht. Aber auch aus dem Pyridiniumsalz haben sich die Äther nicht in der oben angegebenen Weise darstellen lassen.

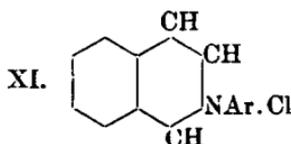
<sup>1)</sup> Die Beobachtungen von W. König [Journ. prakt. Chem. (N. F.) 83, 406 (1911)], dem es gelungen ist, aus der Pseudobase des *Tribrom-m-chlorpyridiniumbromids* mit Methyl- und Äthylalkohol Additionsprodukte darzustellen, sprechen nur scheinbar zugunsten der Aldehydformel, denn diese Produkte haben sich, wie König erwähnt, nicht in die Carbinoläther umwandeln lassen, was der Fall hätte sein müssen, wenn sie als Zwischenprodukte beim Übergang der Aldehydbasen in die Carbinoläther auftreten.

hinaus.<sup>1)</sup> Das ist im wesentlichen nichts anderes, wie der Ersatz des Wasserstoffatoms der Carbinolbase durch ein Alkyl, wie er sich abspielt, wenn die Base mit Alkohol erhitzt wird.

Auch der Übergang der Pseudobase in ein der Aldehydform entsprechendes *Hydrazid* läßt sich mit der Carbinolformel leicht erklären (vgl. unten).<sup>2)</sup>

In gleicher Weise wie Alkali wirken organische Basen: — *Methylamin, Anilin* usw. — in wäßriger Lösung auf das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* ein; es scheidet sich die Pseudobase ab. Geht die Einwirkung von *Anilin* aber in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung vor sich, so treten Nebenreaktionen ein, außer der Pseudobase bilden sich Additionsprodukte dieser Base mit Anilin und mit Alkohol (vgl. den experimentellen Teil).

Das Auftreten von Farbbasen, welche den Pyridin-farbstoffen entsprechen, ist aber bei der Einwirkung von Arylamin auf die Dinitroverbindung niemals beobachtet worden, auch nicht bei der Einwirkung ohne Lösungsmittel. Hierbei tritt Spaltung des *Dinitrophenylisochinoliniumchlorids* ein, neben *Dinitranilin* bildet sich ein *Aryl-isochinoliniumchlorid*:



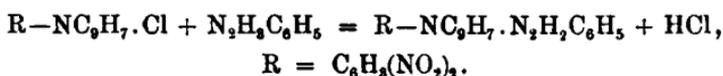
Der Verlauf der Reaktion ist derartig, daß die Farbbasen nicht als Zwischenprodukte entstehen können, es sieht vielmehr so aus, als ob eine einfache Verdrängung des Restes  $C_6H_3(NO_2)_2$  durch Aryl stattfindet.

<sup>1)</sup> Siehe hierüber auch Decker, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1715 (1900).

<sup>2)</sup> Auf ein weiteres Eingehen auf diese Frage müssen wir verzichten, weisen aber hin auf die Abhandlungen von Gadamer (Arch. d. Pharm. 1905, 55; 1908, 247; 1910, 317), die schon erwähnte Arbeit von Kaufmann und Strübin und die Untersuchungen von Decker, Roser und Reinert.

In der Pyridiniumreihe ist eine solche Verdrängung nur einmal beobachtet worden, bei der Einwirkung von *o*-Chloranilin auf das *Dinitrophenylpyridiniumchlorid*<sup>1)</sup>; in allen übrigen Fällen konnte zunächst das Auftreten der Farbbasen konstatiert werden.<sup>2)</sup>

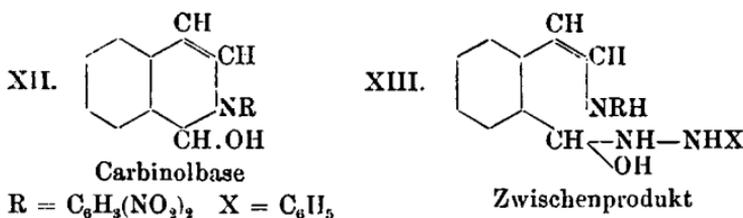
Gegen *Phenylhydrazin* verhält sich das *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* in warmer alkoholischer Lösung genau wie das entsprechende Pyridiniumsalz. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die entstehende Verbindung ist tiefschwarz. In gleicher Weise reagieren *p*-Tolylhydrazin und *as*. Methylphenylhydrazin.

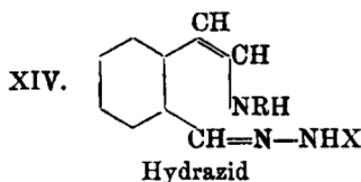
In kalter alkoholischer Lösung entsteht dagegen ein rotbraunes amorphes Produkt, welches aber beim Erhitzen mit Alkohol in das schwarze, schön krystallisierende Hydrazid übergeht. Augenscheinlich handelt es sich hier um die Bildung eines Zwischenproduktes.

Was den Verlauf der Reaktion angeht, so dürfte sich wohl, genau wie bei der Einwirkung von Anilin zunächst die *Pseudobase* bilden, welche unter Aufnahme von Hydrazin und Ringspaltung in das Zwischenprodukt übergeht, aus dem dann durch Austritt von Wasser das Hydrazid entsteht.



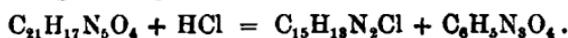
<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **333**, 334 (1904).

<sup>2)</sup> Auch das Einwirkungsprodukt von *Pyridin* auf *Dinitrochlorbenzoesäure* gibt mit Anilin keine Farbstoffe, hier wird einfach das *Pyridin* durch Anilin verdrängt, es entsteht *Dinitroanilidobenzoesäure* [*Journ. prakt. Chem.* (N. F.) **82**, 17 (1910)].

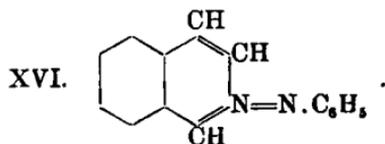
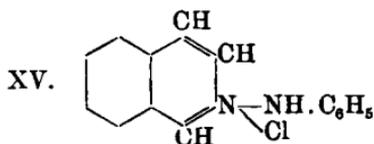


Daß die Wasserabspaltung in anderer Weise erfolgt und wieder Ringschluß unter Bildung des Hydrazids der Carbinolbase eintritt, halten wir für wenig wahrscheinlich. Das Verhalten des Hydrazids spricht durchaus zugunsten der oben gegebenen Formel.

Alkoholische Salzsäure zersetzt die *schwarzen Hydrazide* leicht, es tritt Spaltung in *Dinitranilin* und eine Verbindung ein, welche sich ganz wie ein *quaternäres Ammoniumsalz* verhält. Die aus dem *Phenylhydrazid* dargestellte Substanz entspricht der Formel:  $C_{15}H_{13}N_2Cl$ . Die Spaltung erfolgt also nach der Gleichung:



Es ist jedenfalls wieder Ringschluß eingetreten und ein *Isochinoliniumderivat* zurückgebildet; die Verbindung  $C_{15}H_{13}N_2Cl$  kann nur ein *Anilinoisochinoliniumchlorid* sein, dem die Formel XV zukommt.



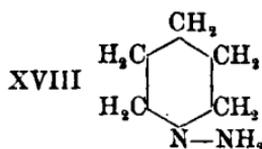
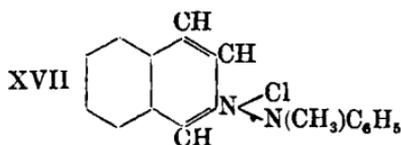
Der Vorgang ist vergleichbar mit der Spaltung der Arylpyridinfarbbasen durch Salzsäure<sup>1)</sup>; bei diesen Verbindungen wird *Arylamin* abgespalten und die offene Kette schließt sich zum Pyridinring, es entstehen *Arylpyridiniumchloride*. Bei dem Hydrazid der Isochinolinreihe spaltet sich dagegen *Dinitranilin* ab und die beiden Seitenketten schließen sich zum Isochinolinring. Der Reaktionsmechanismus ist in beiden Fällen der gleiche und ohne weiteres verständlich.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese *Annalen* **333**, 328 (1904).

<sup>2)</sup> Auch das *Phenylhydrazid* der *Pyridinreihe* läßt sich durch Salzsäure spalten, es entsteht *Dinitranilin* und ein Chlorid von der

Das *Anilinoisochinoliniumchlorid* gibt mit Alkali einen tiefroten amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure unter Rückbildung des Salzes löst; er zeigt also das Verhalten einer *Pseudobase*, die aber in dieser Reihe schwerlich rot gefärbt sein dürfte. In der Tat besteht der rote amorphe Körper aus zwei Verbindungen, welche aber nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten, einer wenig gefärbten — der *Pseudobase* — und einer roten, der wir die Formel XVI geben; sie ist durch Abspaltung von Salzsäure aus der Anilinoverbindung entstanden und geht durch Addition von Säure wieder in diese zurück. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkali verschwindet die rote Farbe.

Für die obige Auffassung der roten Verbindung spricht vor allem der Umstand, daß die aus dem *Methylphenylhydrazid* durch Spaltung mit Salzsäure entstehende Verbindung (XVII)



durch Alkali weiß gefällt wird, hier ist der Wasserstoff durch Methyl ersetzt und Abspaltung von Salzsäure daher ausgeschlossen.

Die Verbindungen XV, XVI, XVII stehen vorläufig noch ziemlich isoliert da; in der Pyridin- und der Isochinolinreihe dürfte es noch ganz an Vergleichsobjekten fehlen, in der Piperidinreihe sind sie dagegen vorhanden. Wir erwähnen z. B. das *Piperylhydrazin* (XVIII)<sup>1)</sup>, ferner den von Schlenkel dargestellten *Anilino-trischweffigsäure-*

Formel  $C_{11}H_{11}N_2Cl$ , *Anilinopyridiniumchlorid*. Die Spaltung verläuft aber unter Bildung von sehr viel Nebenprodukten, die Ausbeute von Pyridiniumsalz ist gering. Wahrscheinlich spaltet sich neben dem *Dinitranilin* auch *Phenylhydrazin* ab, wobei *Glutaconaldehyd* entstehen könnte, der dann die Verharzungen veranlaßt.

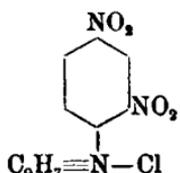
<sup>1)</sup> Knorr, diese Annalen 221, 299 (1883).

ester des  $\alpha, \gamma, \alpha$ -Trioxypiperidins<sup>1)</sup>, auch das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure könnte hierher gehören.<sup>2)</sup>

Mit der Anilinverbindung (XV) sind dann noch einige Reduktionsversuche gemacht worden; sie spaltet sich dabei augenscheinlich in Isochinolin und Anilin; wir haben aber nur das Isochinolin nachweisen können. (Vgl. den experim. Teil.)

### Experimenteller Teil.

#### 1,3-Dinitrophenyl-4-isochinoliniumchlorid,



Man löst 20 g Dinitrochlorbenzol in 200 ccm Äther, setzt 12,5 ccm Isochinolin zu und läßt die etwas trüb und rötlich gelb gewordene Lösung gut verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Abscheidung des Chlorids erfolgt langsam, sie ist erst nach 2—3 Monaten beendet, doch hat sich schon nach 14—15 Tagen so viel abgeschieden, daß die weitere Verarbeitung lohnt. Die abgegossene ätherische Lösung bleibt wieder einige Wochen stehen. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt beträgt 24—25 g.

Das ausgeschiedene Chlorid enthält immer Dinitrochlorbenzol; zur Reinigung wird es in Wasser gelöst, mit Tierkohle geschüttelt, filtriert, die wäßrige Lösung vorsichtig im Wasserbade bis zum Syrup eingedampft und dann einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Die dicke gelbliche Masse reibt man mit etwas Aceton an, wodurch sie in einen weißen flockig-krystallinen Brei übergeht, man setzt Äther zu, saugt ab und wäscht mit Äther aus. So gereinigt, bildet das

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2597 (1910).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 257, 272 (1890).

Chlorid ein gelblich-weißes, in Wasser klar lösliches Pulver, das zu den weiteren Versuchen ausreichend rein ist.

Durch Lösen in absolutem Alkohol und vorsichtigen Zusatz von wasserfreiem Äther kann das Chlorid in dicken, rhombischen Krystallen erhalten werden, welche gekrümmte Flächen zeigen und schwach gelblich gefärbt sind. In Wasser, Äthyl- und Methylalkohol ist das Salz leicht löslich, in Äther so gut wie unlöslich, in Aceton sehr wenig löslich; es ist wasserfrei und zersetzt sich beim Erhitzen gegen  $130^{\circ}$  unter Aufschäumen.

Zur Analyse wurde bei  $50^{\circ}$  im Vakuum getrocknet.

- I. 0,2834 g gaben 0,5636  $\text{CO}_2$  und 0,0835  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1384 g „ 0,2747  $\text{CO}_2$  „ 0,0401  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,2791 g „ 30 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  u. 774 mm Druck.  
 IV. 0,2257 g „ 0,0964 AgCl.

	Ber. für	Gef.			
	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}$	I	II	III	IV
C	54,27	54,24	54,13	—	—
H	3,04	3,30	3,24	—	—
N	12,70	—	—	12,93	—
Cl	10,69	—	—	—	10,56

Die alkoholische Lösung des Chlorids zeigt eine gelbliche Farbe, wahrscheinlich ist ein kleiner Teil des Salzes in seine Komponenten, in *Dinitrochlorbenzol* und *Isochinolin* zerlegt worden. In wäßriger Lösung tritt bei Gegenwart von Natriumnitrit leicht hydrolytische Spaltung ein. Auch Schwefelwasserstoff bewirkt sowohl in wäßriger wie in alkoholischer Lösung eine Zersetzung (vgl. die Einleitung und weiter unten).

Alkali, Soda, Ammoniak und aliphatische Amine fällen die rote *Pseudobase* aus, die sich in verdünnter Salzsäure unter Rückbildung des Salzes löst. Aromatische Amine führen Spaltung des Chlorids in *Dinitranilin* und *Arylisochinoliniumchlorid* herbei; aromatische Hydrazine bewirken Bildung dunkler, fast schwarzer *Hydrazinverbindungen*.

*Platindoppelsalz*,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{PtCl}_6$ . In alkoholischer

Lösung dargestellt. Gelblicher flockiger Niederschlag, beim Stehen rötlich gelb und krystallinisch werdend. Schmelzp. 222°; in Wasser und in Alkohol fast unlöslich.

0,2634 g gaben 0,0514 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,49	19,51

*Perjodid*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>J<sub>2</sub>. Aus dem Chlorid mit Jodkalium dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Jod gereinigt. Feine, dunkelbraune glänzende Nadelchen.

0,1450 g verbrauchten 4,40 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat.

	Ber.	Gef.
J <sub>2</sub>	37,51	38,18

*Hydrolytische Spaltung des Chlorids.* Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:



sie ist aber niemals eine vollständige. Am leichtesten tritt sie bei Gegenwart von Natriumnitrit ein, weniger leicht wenn Natriumacetat zugegen ist. Das Chlorid wird in 20 Tln. Wasser gelöst, 10 Tle. eines 20prozentigen Natriumnitrits zugesetzt, und auf dem Wasserbad erhitzt. Es tritt Geruch nach Isochinolin und Abscheidung eines dunklen Öles<sup>1)</sup> ein, von dem heiß abfiltriert wird. Beim Erkalten krystallisieren gelbe bei 127° schmelzende Nadeln aus, welche aus der *Dinitrophenolverbindung* des *Isochinolins* bestehen, was durch Analyse, Spaltung und Vergleich sicher festgestellt wurde.

*Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Chlorid.* Überführung in *Dinitrophenylmercaptan* und *Dinitrophenylsulfid*

Die Reaktion ist bereits in der Einleitung besprochen worden; sie verläuft verschieden, je nachdem Wasser

<sup>1)</sup> Das Öl besteht der Hauptsache nach aus dem Dinitrophenolsalz des Dinitrophenylisochinoliniums. Auch das Pikrat dieser Base geht leicht in einen dickflüssigen Zustand über.

oder Alkohol als Lösungsmittel angewendet wird; im ersteren Falle entsteht das *Mercaptan*, im zweiten das *Sulfid*.

*Einwirkung in wäßriger Lösung.* Das Chlorid wird in 100 Tln. Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es tritt rötlich gelbe Färbung und Abscheidung geringer Mengen einer rötlichen Substanz ein, die fest am Glas haftet. Bei längerem Stehen scheiden sich dicke gelbe Flocken ab, nach 24 Stunden ist das Ganze fast breiartig geworden, man saugt ab, wäscht mit Wasser aus, löst in verdünntem Ammoniak, filtriert von dem geringen Rückstand ab, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert aus Benzol-Benzin um.

Lange, feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 131°, in allen Eigenschaften mit dem *Dinitrophenylmercaptan* übereinstimmend.

Die Reaktion geht fast zu Ende, die vom Rohmercaptan abfiltrierte Lösung enthält neben Isochinolin nur noch Spuren des ursprünglichen Chlorids, wie sich das aus ihrem Verhalten gegen Alkali ergibt.

*Einwirkung in alkoholischer Lösung.* Man löst das Chlorid in 40 Tln. 90 prozentigen Alkohols<sup>1)</sup> und leitet Schwefelwasserstoff ein. Die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet beim längerem Stehen das *Sulfid* in langen Nadeln ab. Auch hier geht die Reaktion nahe zu Ende.

#### **Einwirkung von Alkali, Soda oder Ammoniak auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid.**

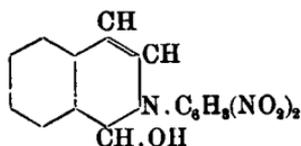
Die theoretischen Gesichtspunkte sind in der Einleitung ausführlich erörtert worden, hier folgen nur die experimentellen Daten.

---

<sup>1)</sup> Bei Anwendung von absolutem Alkohol tritt nur sehr langsam Reaktion ein; auch scheidet sich infolge von Reduktionswirkungen fast immer etwas Schwefel aus.

A. Carbinolbase und ihre Äther.

Carbinolform des Dinitroisochinoliniumhydroxyds,



Das Chlorid wird in 50 Thn. Wasser gelöst und unter Umrühren so lange verdünntes Ammoniak zugesetzt, bis eben alkalische Reaktion eingetreten ist. Es entsteht ein orangeroter Niederschlag, der bei längerem Stehen in ein ziegelrotes Pulver übergeht. Man filtriert, wäscht gut aus und trocknet im Vakuum.

An Stelle von Ammoniak kann auch Soda angewendet werden, Alkali gibt dagegen leicht zu Nebenreaktionen Veranlassung.

Die *Pseudobase* kann krystallisiert erhalten werden. Man löst sie in der Kälte in Aceton, setzt sofort Wasser zu bis Krystallabscheidung eintritt und läßt einige Zeit stehen. Glänzende, hell orangerote, breite Nadeln; gegen 90° färben sie sich dunkel und schmelzen bei 141—142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, warmem Benzol und warmem Chloroform. Die Analysen sind mit der ursprünglichen, im Vakuum getrockneten Substanz ausgeführt worden.

I. 0,2186 g gaben 0,4581 CO<sub>2</sub> und 0,0739 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2193 g „ 27 cem Stickgas bei 21° u. 743,3 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	I	II
C	57,48	57,16	—
H	3,54	3,78	—
N	13,43	—	13,66

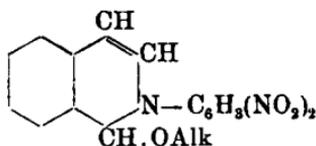
Von verdünnten Säuren, auch von Essigsäure wird die Pseudobase farblos und unter Rückbildung von *Isochinoliniumsalz* gelöst. Bisweilen bleibt ein geringer roter Rückstand, der auch beim Erwärmen nicht in Lösung geht; er besteht aus der zweiten unten beschriebenen Form der Pseudobase.

Diese zweite Form erhält man leicht durch Erhitzen der Carbinolbase mit Wasser, sie entsteht auch, wenn die Base mit Aceton oder Essigsäureanhydrid erhitzt wird.

Gegen primäre aromatische Amine und Hydrazine verhält sich die *Pseudobase* wie das ursprüngliche Chlorid; im ersten Fall tritt Spaltung unter Bildung von *Dinitranilin* und *Arylisochinoliniumsalz* ein, im zweiten bilden sich die schwarzen *Hydrazide*.

In Methyl- und Äthylalkohol löst sich die Base unter Bildung von Äthern.

*Äther der Carbinolbase,*



Alk = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (iso).

Die Äther bilden sich beim Erwärmen der Carbinolbase mit den betreffenden Alkoholen, sie entstehen auch, wenn das Chlorid in Alkohol gelöst und konz. Ammoniak zugefügt wird. Die Äther sind gut krystallisierende charakteristische Verbindungen, die sich klar und farblos unter Rückbildung des Chlorids in verdünnter Salzsäure lösen. Bemerkenswert ist, daß die Äther durch Erwärmen mit den betreffenden Alkoholen ineinander übergeführt werden können.

*Methyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>. Tiefrote, glänzende, derbe Krystalle, unter Dunkelfärbung bei 149° schmelzend; am besten direkt aus dem Chlorid dargestellt. Er ist in Methylalkohol schwer löslich, beim Kochen mit Äthylalkohol geht er unter Umwandlung in den Äthyläther in Lösung.

0,2163 g gaben 0,4628 CO<sub>2</sub> und 0,0726 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	58,69	58,35
H	4,01	3,76

*Äthyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Sehr schön erhält man diesen Äther, wenn die Base in warmem Chloroform ge-

löst und das doppelte Volumen Äthylalkohol zugesetzt wird. Der Äthyläther scheidet sich dann langsam in schiefen, goldig glänzenden, hellroten Prismen vom Schmelzpt. 135° (Dunkelfärbung) ab. In ziegelroten glänzenden Blättern von demselben Schmelzpunkt erhält man den Äther durch Lösen der Base in heißem Alkohol. Der Äthyläther ist leichter löslich als der Methyläther, durch Kochen mit Methylalkohol geht er in diesen über.

I. 0,1875 g gaben 0,4089 CO<sub>2</sub> und 0,0778 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1628 g „ 17,9 ccm Stickgas bei 20° u. 752 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	I	II
C	59,80	59,48	—
H	4,43	4,64	—
N	12,32	—	12,29

*Isobutyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Man kocht die Base mit 20 Thn. Isobutylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle eben auf und filtriert. Der Äther scheidet sich beim Erkalten in derben orangeroten Krystallen vom Schmelzpt. 122° ab. Aus Isobutylalkohol läßt er sich umkrystallisieren.

0,2336 g gaben 0,5265 CO<sub>2</sub> und 0,1058 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	61,76	61,47
H	5,19	5,07

#### B. Indifferente Form der Base (Formel VI?).

Die frisch gefällte Carbinolbase wird mit der 10 bis 20 fachen Menge Wasser einige Stunden im Wasserbade erwärmt; sie nimmt eine tiefrote Farbe an und sintert zusammen. Nach dem Trocknen wird aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, doch ist ein längeres Kochen zu vermeiden, da sich hierbei immer etwas Isochinoliniumsalz bildet. An Stelle von Eisessig kann auch Essigsäureanhydrid zum Umkrystallisieren verwendet werden.

Auch durch Lösen in warmem Aceton oder warmem Essigsäureanhydrid kann man die Carbinolbase in die zweite Form überführen, die Umwandlung ist aber nur

eine teilweise. Man löst die Base in 10 Tln. Aceton und erhitzt im geschlossenen Rohr auf 100°; beim Erkalten krystallisiert das Umwandlungsprodukt aus. Bei Anwendung von Essigsäureanhydrid genügen 2—3 Tle., man erhitzt kurze Zeit und läßt erkalten, die Ausbeute ist gering.

Die Verbindung bildet dunkelrote, violett schimmernde Krystalle vom Schmelzp. 151°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer oder sehr schwer löslich. Ziemlich leicht löst sie sich in warmem Essigsäureanhydrid, beim Erkalten scheiden sich leuchtend rote Nadeln aus, die hernach in die dunkleren, derben Krystalle übergehen.

- I. 0,1714 g gaben 0,3644 CO<sub>2</sub> und 0,0555 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1884 g „ 0,3950 CO<sub>2</sub> „ 0,0616 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1716 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 20,5° und 747,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gef.		
		I	II	III
C	57,48	57,64	57,18	—
H	3,54	3,60	3,66	—
N	13,43	—	—	13,42

Von verdünnter Salzsäure wird die Base auch in der Wärme nur sehr langsam unter Rückbildung des Chlorids angegriffen. Konz. Salzsäure (40 prozentige) oder ein Gemisch von Eisessig mit konz. Salzsäure wirken rascher ein, doch bedarf es auch hier eines längeren Erwärmens, um alles in Lösung zu bringen. Eine Spaltung in *Dinitranilin* und den gesuchten *Aldehydalkohol* (II) findet aber nicht statt, als einziges Produkt erhielten wir das ursprüngliche *Isochinoliniumchlorid* (I) zurück. Nur bei einem Versuch, der in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig im geschlossenen Rohr ausgeführt wurde, schied sich beim Verdünnen mit Wasser etwas *Dinitranilin* aus; ein weiteres Reaktionsprodukt außer dem Chlorid war aber nicht aufzufinden.

Gegen Alkohol ist die Base ganz beständig, bei mehrstündigem Erhitzen mit Methyl- oder Äthylalkohol

im geschlossenen Rohr auf 100° bleibt sie unverändert. Anilin bewirkt bei kurzem Erwärmen keine Veränderung, bei längerer Dauer tritt Abspaltung von *Dinitranilin* und Bildung von *Phenylisochinoliniumchlorid* ein. Mit Phenylhydrazin tritt keine Reaktion ein, die Base bleibt unverändert.<sup>1)</sup>

**Einwirkung von primären aromatischen Aminen. Überführung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids und der Pseudobase in Arylisochinoliniumchlorid.**

Anilin und Toluidin wirken auf das Chlorid zunächst in der Weise ein, daß die vorhin beschriebene Carbinolbase entsteht<sup>2)</sup>; man kann das Chlorid in Wasser lösen und dann das Amin zusetzen oder auch das Chlorid mit dem Amin verreiben und die Carbinolbase durch Zusatz von Alkohol und Wasser zur Abscheidung bringen. Durch die Überführung in den *Methyl-* oder *Äthyläther* läßt sich die Base mit Sicherheit identifizieren.

Löst man aber das Chlorid in Methyl- oder Äthylalkohol und setzt dann Anilin zu, so scheiden sich bei längerem Stehen rote, kugelige Krystallaggregate aus, die aber nicht einheitlicher Natur sind. An Aceton gibt die Substanz *Pseudobase* ab unter Zurücklassung eines gelben krystallinischen Körpers, welcher verschieden ist, je nachdem Methyl- oder Äthylalkohol angewendet wurde. Der mit Äthylalkohol entstehende Körper kann aus Essigäther umkrystallisiert werden, er bildet kleine gelbe bei 170° schmelzende Kryställchen, entsteht aber nur in geringer Menge und ist nicht näher untersucht worden.

---

<sup>1)</sup> Die entsprechende Base der Pyridiniumreihe reagiert dagegen mit Phenylhydrazin, es entsteht das schon beschriebene schwarze Hydrazid [diese *Annalen* 333, 304 u. 326 (1904)].

<sup>2)</sup> Aliphatische Amine wirken genau wie Alkali; Verbindungen, wie sie in der Pyridinreihe beobachtet worden sind, entstehen hier nicht. Läßt man die Einwirkung in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung vor sich gehen, so bilden sich die Äther der Pseudobase.

Bedeutend besser sind die Ausbeuten beim Methylalkoholprodukt, 3 g Chlorid lieferten 1,5 g in Aceton unlösliche Verbindung in Form eines gelben krystallinischen Pulvers vom Schmelzp. 161°. In warmem Aceton löst sie sich unter Zersetzung, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie nicht löslich. Die Analysen haben Zahlen ergeben, aus denen sich eine einigermaßen wahrscheinliche Formel nicht berechnen läßt. Gegen Alkali, auch gegen alkoholisches, ist die Verbindung recht beständig, von alkoholischer Salzsäure wird sie dagegen leicht zersetzt; es entsteht *Dinitranilin* und *Phenylisochinoliniumchlorid*.<sup>1)</sup>

Wirkt das primäre Amin aber in der Wärme auf das Chlorid ein, so findet Spaltung statt, es entsteht *Dinitranilin* und *Arylisochinoliniumchlorid*. Die Ausbeute ist aber eine sehr schlechte, es entstehen viel Nebenprodukte. Bessere Resultate erhält man, wenn an Stelle des Chlorids die *Pseudobase* in der einen oder anderen Form angewendet wird. Wir haben auf diese Weise das *Phenyl-* und das *p-Tolylisochinoliniumchlorid* dargestellt.

*Phenylisochinoliniumchlorid*,  $C_9H_7N(C_6H_5)Cl, 2H_2O$ .

Die Pseudobase — Carbinol- oder indifferente Form — wird mit 25—30 Tln. Alkohol und 1—1,5 Tln. Anilin 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht oder so lange bis alles in Lösung gegangen ist. Man läßt erkalten, filtriert von ausgeschiedenen roten Nebenprodukten ab, übersättigt mit Salzsäure und fällt das entstandene Dinitroanilin mit Wasser aus. Das Filtrat wird von neuem mit Salzsäure versetzt, um die Fällung des Anilins durch Quecksilberchlorid zu verhindern und dann das Isochinoliniumsalz durch Zusatz einer gesättigten Quecksilberchloridlösung als Quecksilberdoppelsalz gefällt. Das Doppelsalz wird abfiltriert, in heißem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat dampft

<sup>1)</sup> Vgl. im übrigen die Dissertation Marburg 1911 S. 45—47.

man zur Sirupdicke ab und läßt im Exsiccator stehen; das Phenylisochinoliniumchlorid krystallisiert dann aus.

Die Ausbeute ist schlecht, die Carbinolbase lieferte 28 Proz. der berechneten Menge, die zweite Form bis 37 Proz.

Noch geringer ist die Ausbeute (15—20 Proz.), wenn man direkt von dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid ausgeht; das Verfahren ist dasselbe. Neben dem Dinitroanilin entsteht hier immer *Dinitrodiphenylamin*, welches sich nur durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrochlorbenzol gebildet haben kann; die schon angedeutete Spaltung des Dinitrophenylisochinoliniumchlorids in seine Komponenten macht sich hier bemerkbar.

Das *Phenylisochinoliniumchlorid* krystallisiert aus der konz. wäßrigen Lösung in feinen Nadeln, welche beim Liegen an der Luft undurchsichtig werden; durch Lösen in absolutem Alkohol und Zusatz von wasserfreiem Äther kann es gereinigt werden. In schönen, langen, durchsichtigen Nadeln erhält man es beim Umkrystallisieren aus warmem, alkoholfreiem Chloroform. Das Salz enthält 2 Mol. Wasser, beim Trocknen im Vakuum bei 50—60° verliert es über 10 Proz. an Gewicht, färbt sich dabei aber schön braun.

Zur Analyse wurde das aus Chloroform umkrystallisierte, kurze Zeit im Exsiccator getrocknete Salz benutzt.

I. 0,1472 g gaben 0,3520 CO<sub>2</sub> und 0,0802 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1184 g „ 0,0622 AgCl.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NCl, 2H <sub>2</sub> O	I	II
C	64,84	65,22	—
H	5,81	6,09	—
Cl	12,77	—	12,99

Alkali, Soda und Ammoniak bewirken in der Lösung des Chlorids einen weißen Niederschlag, der von verdünnter Säure sofort wieder gelöst wird; Pikrinsäure gibt einen gelben Niederschlag von *Pikrat*, welcher aus Alkohol in feinen leuchtend gelben Nadelchen vom Schmelzp. 136—137° krystallisiert.

Das *Platindoppelsalz*, scheidet sich als weißlicher Niederschlag ab, der beim Stehen hellorange und krystallinisch wird. Auß heißem Wasser krystallisiert das Salz in orangefarbenen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229°.

I. 0,2055 g gaben 0,3293 CO<sub>2</sub> und 0,0570 H<sub>2</sub>O.

II. 0,0902 g „ 0,0215 Pt.

	Ber. für (C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gef.	
		I	II
C	43,92	43,70	—
H	2,59	3,10	—
Pt	23,76	—	23,83

Das *Quecksilberdoppelsalz*, durch Fällen mit Quecksilberchlorid dargestellt, bildet einen weißen Niederschlag; aus heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren, man erhält weiße bei 183—184° schmelzende Nadelchen.

*Phenylisochinoliniumdichromat*, (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Durch Fällen mit Kaliumdichromat und Umkrystallisieren aus heißem Wasser dargestellt. Kleine hellorange-gelbe Krystalle, welche sich beim Erhitzen allmählich zersetzen, ohne zu verpuffen; bei etwa 195° tritt Zusammensintern ein.

0,1406 g gaben 0,0342 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Ber.	Gef.
Cr	16,59	16,65

*p-Tolylisochinoliniumchlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>p)Cl, 2H<sub>2</sub>O.

Man geht auch hier am besten von der Pseudobase aus und verfährt genau wie bei der Darstellung der Phenylverbindung. Die Ausbeute betrug bis 33 Proz. der berechneten.

Die Verbindung stimmt in Löslichkeit und Eigenschaften fast vollständig mit dem Phenylderivat überein; durch Lösen in absolutem Alkohol und Zusatz von Äther erhält man sie leicht rein, sie krystallisiert in farblosen Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten und beim Liegen an der Luft verwittern.

Beim Trocknen im Vakuum bei 60° betrug der Gewichtsverlust 12,34 Proz., während sich für 2 Mol. H<sub>2</sub>O 12,68 Proz. berechnen. Das Salz zeigte aber schon Dunkelfärbung. Zur Analyse wurde kurze Zeit im Vakuum getrocknet.

0,2110 g gaben 0,5093 CO<sub>2</sub> und 0,1160 H<sub>2</sub>O.

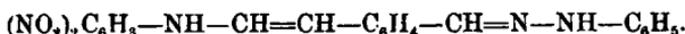
Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> NCl, 2H <sub>2</sub> O		Gef.
C	65,84	65,83
H	6,22	6,15

*Platindoppelsalz.* Durch Fällung dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hellorange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 216—217°.

### Einwirkung von aromatischen Hydrazinen auf das Dinitrophenylisochinoliniumchlorid.

Die Versuche sind mit *Phenyl-, p-Tolyl- und as. Methylphenylhydrazin*<sup>1)</sup> angestellt worden; bei der Einwirkung in kalter alkoholischer Lösung entsteht ein roter amorpher Niederschlag, der mit verdünnter Salzsäure wieder farblos in Lösung geht, er gleicht der Pseudobase und könnte eine Verbindung dieser Base mit Hydrazin sein, da er beim Kochen mit Alkohol in das schwarze Hydrazid übergeht. Näher untersucht haben wir die roten Körper vorläufig nicht. Bei den schwarzen Hydraziden nehmen wir wie in der Pyridinreihe eine Aufspaltung des Ringes an. (Vgl. die Einleitung.)

#### *Phenylhydrazinverbindung,*



5 g Chlorid werden in 100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und 5 ccm Phenylhydrazin, gelöst in etwas Alkohol, hinzugefügt. Es tritt Rotfärbung ein und bei weiterem Erhitzen scheidet sich plötzlich ein Brei schwarzer feiner Nadelchen aus; man saugt ab, wäscht erst mit warmem Alkohol, dann mit salzsäurehaltigem Wasser.

<sup>1)</sup> Hydrazinhydrat bewirkt Fällung der Pseudobase.

Die *Phenylhydrazinverbindung* ist in Alkohol, Benzol, Chloroform sehr schwer löslich, läßt sich aber aus heißem Aceton umkrystallisieren, man erhält schwarze glänzende Nadeln vom Schmelzp. 183—184°.

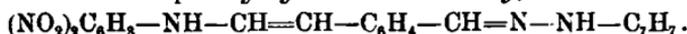
I. 0,1930 g gaben 0,4390 CO<sub>2</sub> und 0,0749 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1304 g „ 20,2 ccm Stickgas bei 17° u. 740 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	I	II
C	62,49	62,03	—
H	4,25	4,34	—
N	17,39	—	17,43

Alkoholische Salzsäure spaltet die Hydrazinverbindung unter Bildung von *Dinitranilin* und dem unten beschriebenen *Anilinoisochinoliniumchlorid*.

*p-Tolyldiazinverbindung,*



Wird in derselben Weise dargestellt, wie die Phenylverbindung und scheidet sich in feinen schwarzen Blättchen mit einem Stich ins Rötliche ab. Es ist schwer löslich, auch in heißem Aceton, läßt sich aber in kleinen Mengen daraus umkrystallisieren, man erhält schwarze, rötlich schimmende Blättchen vom Schmelzp. 185—186°.

Die Hauptmenge wurde durch Auskochen mit Aceton gereinigt.

I. 0,1575 g gaben 0,3644 CO<sub>2</sub> und 0,0655 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2242 g „ 32 ccm Stickgas bei 15° u. 745 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	I	II
C	63,28	63,10	—
H	4,59	4,65	—
N	16,79	—	16,32

Gegen alkoholische Salzsäure verhält sich die Tolylverbindung wie die Phenylverbindung: es tritt Spaltung ein.

*Methylphenylhydrazinverbindung,*



5 g Chlorid werden in 40 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 5 ccm asym. Methyl-

phenylhydrazin in 10 ccm Alkohol versetzt; man erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Abscheidung eines dunkel rotbraunen Breies, saugt ab und krystallisiert aus heißem Aceton um.

Rotbraune Blättchen vom Schmelzp. 181—182°, etwas leichter löslich, wie die Phenylverbindung.

0,2202 g gaben 32,3 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{19}O_4N_6$	Gef.
N	16,79	16,95

Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure tritt Spaltung in *Dinitranilin* und *Methylanilinoisochinoliniumchlorid* ein.

#### Spaltung der Hydrazine durch Salzsäure. Überführung in Arylaminoisochinoliniumchloride.

Durch Salzsäure werden die schwarzen Hydrazinverbindungen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung leicht gespalten; es entsteht *Dinitranilin* und ein *quaternäres Chlorid*, welches wir als ein *Arylaminoisochinoliniumchlorid* auffassen (vgl. die Einleitung).

#### *Anilinoisochinoliniumchlorid*,



10 g rohes, aber gut ausgewaschenes Phenylhydrazid werden mit 100 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure (1,19 spez. Gew.) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist und die Farbe sich nicht mehr ändert. Eine vollständige Entfärbung tritt aber nicht ein, die Flüssigkeit bleibt rötlichgelb. Nach dem Erkalten setzt man 200 ccm Wasser zu, das Dinitranilin scheidet sich fast vollständig und nahezu rein ab; es wird abfiltriert, das Filtrat im Wasserbade vorsichtig eingengt, wieder mit Wasser aufgenommen, filtriert, mit Tierkohle geschüttelt, wieder filtriert, und dann im Wasserbade zur Trockne verdampft. Man läßt noch einige Tage im Vakuumexsiccator stehen, löst dann in absolutem Alkohol und fällt mit Äther aus. Die Aus-

beute beträgt 5—6 g, doch ist das Salz noch nicht ausreichend rein; man löst nochmals in Wasser, schüttelt mit etwas Tierkohle, trocknet vollständig und krystallisiert aus wenig absolutem Alkohol um; der in Lösung bleibende Rest wird durch Äther ausgefällt. Auch durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther läßt sich das Salz reinigen, die ersten Ausscheidungen enthalten die Verunreinigungen.

Das *Anilinoisochinoliniumchlorid* krystallisiert in dicken, anscheinend monoklinen, schwach gelblichen Prismen von bitterem Geschmack; es schmilzt bei 198—200°, in Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich, weniger in Chloroform, in Äther fast unlöslich.

Die Krystalle enthalten 1 Mol Wasser, an trockner Luft verwittern sie etwas; beim Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz verloren sie 6,79 Proz. am Gewicht, während sich für 1 Mol H<sub>2</sub>O 6,85 Proz. berechnet.

- I. 0,2327 g, lufttrocken, gaben 0,5648 CO<sub>2</sub> und 0,1144 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1156 g, „ „ 0,0608 AgCl.  
 III. 0,2270 g, wasserfrei, gaben 0,5820 CO<sub>2</sub> und 0,1051 H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0,3121 g, „ „ 30 cem Stickgas bei 16° und  
 760,7 mm Druck.

	Ber. für		Gef.			
	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Cl, H <sub>2</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> Cl	I	II	III	IV
C	65,56	70,15	66,19	—	69,92	—
H	5,50	5,11	5,50	—	5,28	—
Cl	12,91	—	—	13,01	—	—
N	—	10,92	—	—	—	11,19

Gegen Salzsäure ist die Verbindung beständig, Alkali zerlegt sie sofort (vgl. unten); mit Kaliumbichromat entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, Pikrinsäure gibt ebenfalls eine Fällung. Das entstehende Pikrat kann aus heißem Wasser oder wenig Alkohol umkrystallisiert werden; es bildet glänzende, leuchtend gelbe Nadeln vom Schmelzp. 151°.

*Platindoppelsalz.* Orangegelber krystallinischer Niederschlag, aus heißem Wasser umkrystallisiert, kleine röt-

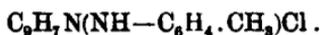
lichgelbe Krystalle, welche bei 190° unter Schwarzwerden schmelzen.

*Einwirkung von Alkali.* Auf Zusatz von Alkali, Soda oder Ammoniak entsteht in der wäßrigen Lösung des Chlorids ein roter Niederschlag, der sich fast vollständig unter Rückbildung des Chlorids in verdünnter Salzsäure löst. Der Niederschlag ist nicht einheitlich, der Hauptsache nach dürfte er aus der wenig gefärbten *Pseudobase* bestehen, welcher eine dunkelrote Verbindung beigemischt ist; die wir für eine eigenartige *Azoverbindung*  $C_9H_7=N=N-C_6H_5$  halten, entstanden aus dem Chlorid durch Abspaltung von Salzsäure (vgl. im übrigen die Einleitung).

Daß es sich hier um zwei Verbindungen handelt, erkennt man leicht, Methyl- und Athylalkohol lösen beim Erwärmen hauptsächlich die rote Verbindung, es bleibt ein nur schwach gefärbter Rückstand. Versetzt man die Lösung des Chlorids in verdünnter Essigsäure tropfenweise mit Alkali, so tritt zunächst eine gelblichweiße Fällung ein, erst später wird der Niederschlag rot.

Eine Trennung der beiden Verbindungen oder auch nur die Reindarstellung der einen ist nicht gelungen, auch haben wir vergebens versucht, eine Abspaltung von Salzsäure durch Behandeln des Chlorids mit Pyridin, Chinolin oder Anilin zu erreichen.

*Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure.* Wir hofften das Chlorid durch Reduktion in Anilin und Isochinolin spalten zu können, was in gutem Einklang mit der angenommenen Formel stehen würde. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure tritt jedenfalls auch Spaltung ein; Isochinolin haben wir durch Überführung in das *Pikrat* und durch Darstellung und Analyse des *Platindoppelsalzes* ganz sicher nachweisen können. Der Nachweis von Anilin ist dagegen nicht gelungen, obwohl der Versuch mehrfach wiederholt und ausreichend Material angewendet worden ist.

*p-Toluidinoisochinoliniumchlorid,*

Aus dem schwarzen Tolylylhydrazid in derselben Weise dargestellt wie die Anilinverbindung und in ähnlicher Weise gereinigt.

Schwachgelbe rhombische Tafeln, die ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Anilinverbindung.

Zur Analyse wurde bei 70° im Vakuum getrocknet.

0,2024 g gaben 0,5242 CO<sub>2</sub> und 0,1044 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	70,96	70,64
H	5,58	5,77

Gegen Alkali verhält sich die Toluidinverbindung genau wie die Anilinverbindung; es entsteht ein roter, in verdünnten Säuren löslicher Niederschlag.

*Methylanilinoisochinoliniumchlorid,*

Die Spaltung des Hydrazids durch alkoholische Salzsäure erfolgt leicht; die Reinigung des Chlorids bietet aber Schwierigkeiten. Man führt es am besten nach dem Schütteln der wäßrigen Lösung mit Tierkohle in das Quecksilberdoppelsalz über, wäscht dieses gut aus und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung wird dann eingedampft, das Salz gut getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und durch Äther zur Abscheidung gebracht.

Lange schwachgelbliche Nadeln, wie die Anilidoverbindung leicht löslich in Alkohol und in Wasser, nicht löslich in Äther.

Zur Analyse wurde im Vakuum von 80° getrocknet.

0,1023 g gaben 0,2648 CO<sub>2</sub> und 0,0510 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.
C	70,96	70,59
H	5,58	5,55

Alkali bewirkt in der wäßrigen Lösung des Chlorids einen weißen Niederschlag, der sich in verdünnter Salz-

säure löst und wohl die Pseudobase sein dürfte. Die Bildung einer Azoverbindung wie bei dem Anilinoderivat ist hier ausgeschlossen (vgl. die Einleitung).

Das *Pikrat*, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet feine gelbe Nadeln, welche bei 170° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

Das *Mercuridoppelsalz* krystallisiert aus heißem Wasser in feinen flockigen Nadeln vom Schmelzp. 174°.

*Platindoppelsalz*. Orangefarbener krystallinischer Niederschlag bei 185° schmelzend.

I. 0,2114 g gaben 0,3372 CO<sub>2</sub> und 0,0646 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1288 g „ 0,0284 Pt.

	Ber. für (C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gef.	
		I	II
C	43,75	43,51	—
H	3,45	3,42	—
Pt	22,19	—	22,05

---

(Geschlossen den 16. Februar 1913.)