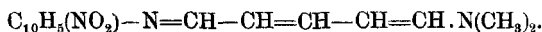


0,1367 g gaben 0,0582 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_4N_4Cl$	Gef.
Cl	9,87	9,63

Dimethylaminderivat.



Wie die Methylaminverbindung dargestellt, und aus Alkohol umkrystallisiert.

Schwarze, metallisch grün schimmernde Schüppchen, bei etwa 178—180° unter Zersetzung schmelzend. Schwerer löslich als das Methylaminderivat.

0,1580 gaben 22,8 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_4N_4$	Gef.
N	16,47	16,53

Mit starken Mineralsäuren bildet es Salze, welche sich wie die Salze des Methylaminderivats verhalten.

Das *salzsaure Salz* bildet dunkelrote, metallgrün schimmernde Schüppchen.

0,2001 g gaben 0,0779 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_4N_4Cl$	Gef.
Cl	9,42	9,63

II. Über Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid und Umwandlungsprodukte;¹⁾

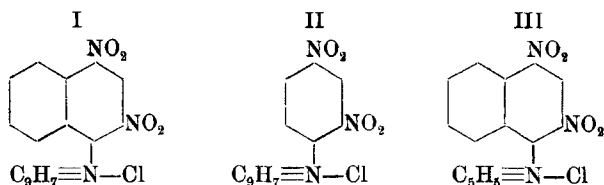
von Th. Zincke und Fr. Krollpfeiffer.

Die Darstellung des *Dinitronaphthylisochinoliniumchlorids* (I) bietet weniger Schwierigkeiten als die der entsprechenden *Dinitrophenylverbindung* (II)²⁾; die Vereinigung von *Dinitrochlornaphthalin* mit *Isochinolin* geht in alkoholischer Lösung leicht vor sich³⁾.

¹⁾ Dissertation Marburg 1914.

²⁾ Diese Annalen 396, 113 (1913).

³⁾ Chinolin reagiert dagegen nicht mit Dinitrochlornaphthalin.



Ähnlich wie das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* (III) unterliegt auch das *Isochinoliniumderivat* in alkoholischer Lösung in geringem Maße einer hydrolytischen Spaltung, wobei *Dinitronaphthol* und *Isochinolin* entstehen; ein Zusatz von Isochinolin begünstigt diese Zersetzung sehr. Infolgedessen bildet sich bei der Darstellung des Isochinoliniumderivates (I) immer in erheblicher Menge die *Dinitronaphtholverbindung* des *Dinitronaphthylisochinoliniums* (IV).



In wäßriger Lösung ist die hydrolytische Spaltung wenig bemerkbar, Natriumacetat und Natriumnitrit beschleunigen sie erheblich, doch kann Natriumacetat unter Umständen auch zur Bildung der *Pseudobase* führen, also wie Alkali wirken (vgl. den experimentellen Teil).

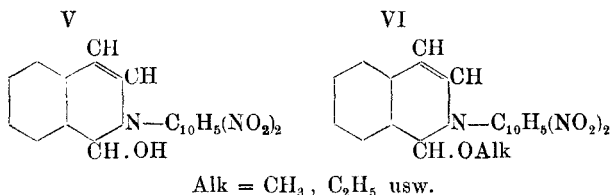
Beim Erhitzen zersetzt sich das *Isochinoliniumderivat* (I) in seine Komponenten, durch warme verdünnte Salzsäure wird es, im Gegensatz zu der *Pyridiniumverbindung* (III), nicht gespalten.¹⁾ Gegen *Schwefelwasserstoff* verhalten sich beide Verbindungen gleich; in alkoholischer Lösung entsteht aus dem *Isochinoliniumsalz* das *Dinitronaphthylsulfid*, in wäßriger Lösung dagegen das zugehörige *Mercaptan* und als Nebenprodukt auch wohl das *Disulfid* (vgl. die vorhergehende Abhandlung).

Im Verhalten gegen Alkali, Soda und Ammoniak treten aber scharfe Unterschiede zwischen beiden Verbindungen hervor. Das *Isochinoliniumsalz* (I) liefert mit diesen Reagenzien — am besten mit Soda — eine wirkliche *Pseudobase*, eine Carbinolverbindung (V); es entspricht

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

in dieser Beziehung durchaus dem von Zincke und Weißpfenning untersuchten *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* (II).¹⁾

Mit verdünnten Säuren, selbst mit verdünnter Essigsäure entsteht aus dem *Sodaprodukt* wieder ein *Isochinoliniumsalz* und beim Kochen mit Alkoholen geht es in *Äther*, Alkylderivate der Carbinolbase (VI) über.



Diese *Äther* entstehen auch, wenn das Isochinoliniumsalz in alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt wird; durch verdünnte Salzsäure werden sie wieder in die Isochinoliniumverbindung zurückverwandelt und durch Kochen mit den betreffenden Alkoholen können sie ineinander übergeführt werden. Mit Essigsäureanhydrid gehen die Carbinolbase und ihre Äther glatt in *Dinitronaphthol* und *Isochinolin* über.

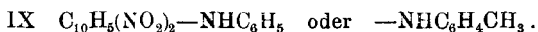
Aus *Dinitrophenyl-* und *Dinitronaphthylpyridiniumchlorid* haben sich derartige *Carbinolbasen* nicht erhalten lassen; hier tritt unter dem Einfluß von Alkali Aufspaltung des Pyridinringes und Bildung der Aldehydverbindung bzw. ihrer tautomeren Form ein.²⁾ Die *Carbinolbase* und die *Aldehydform* haben sich nebeneinander aus keiner der erwähnten Verbindungen darstellen lassen.³⁾ Die *Carbinolbase* aus dem *Dinitrophenylisochinoliniumchlorid* (II) hat sich allerdings durch Erhitzen mit Aceton oder mit Wasser

¹⁾ Diese Annalen **396**, 103 (1913).

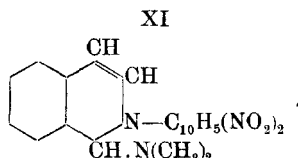
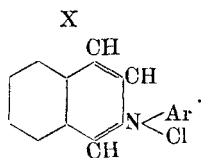
²⁾ Diese Annalen **333**, 302 (1904) und die vorhergehende Mitteilung. Vgl. auch diese Annalen **396**, 106 (1913) und Decker, Journ. prakt. Chem. (2) **84**, 244.

³⁾ Beide Formen der Pseudobase — die offene und die geschlossene — hat Gerngroß [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1914 (1913)] aus dem *Dibenzoylbenzimidazolol* darstellen können.

es tritt Dissoziation in Isochinolin und Dinitrochlor-naphthalin ein und dieses reagiert mit Anilin bzw. Toluidin unter Bildung von *Dinitronaphthylphenyl-* oder *-tolylamin*:¹⁾



Anders verhält sich die *Pseudobase* und ihre *Äther* gegen Anilin und Toluidin, es findet Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* und Bildung der schon früher beschriebenen *Arylisochinoliniumverbindungen* (X) statt²⁾; Benzpyridinfarbstoffe entstehen nicht.



Recht verschieden verläuft die Einwirkung der Alkylamine in alkoholischer Lösung; *Methyl-* und *Äthylamin* spalten *Dinitronaphthylamin* ab und geben, wenn auch nur in geringer Ausbeute, *Alkylisochinoliniumsalze* (Formel X, Ar = Alk). *Dimethylamin* wirkt, in geringer Menge der alkoholischen Lösung zugesetzt, genau wie Ammoniak: es entstehen Äther der Pseudobase; in größerem Überschuß veranlaßt es dagegen die Bildung einer Verbindung, die ihrem Verhalten nach eine *dimethylierte Pseudoammoniumbase* (XI) sein muß³⁾, sie dürfte der erste Repräsentant aus der Reihe der N-Dialkylpseudoammoniumamine sein.⁴⁾ Verdünnte Säuren führen die Base wieder in das Isochinoliniumsalz zurück, beim Kochen mit Alkoholen spaltet sich *Dimethylamin* ab und es entstehen die schon vorhin erwähnten *Carbinoläther*. Besonderes Interesse

¹⁾ Aus dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid entsteht unter denselben Bedingungen immer gleichzeitig etwas Arylisochinoliniumsalz [diese *Annalen* **396**, 122 (1913)].

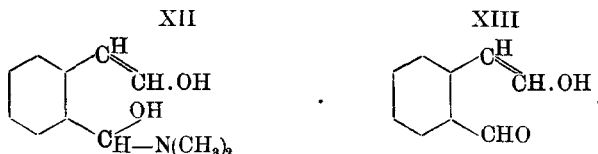
²⁾ Diese *Annalen* **396**, 122 (1913).

³⁾ Die einfache Pseudoammoniumbase, das Carbinolamin hat nicht erhalten werden können.

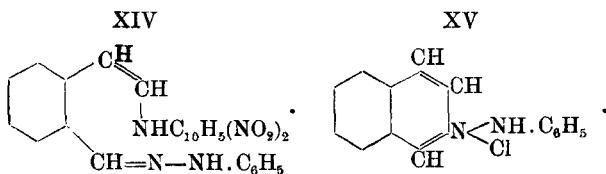
⁴⁾ Vgl. Decker u. Becker, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 969 (1913).

verdient das Verhalten der Verbindung beim Kochen mit *Dimethylamin* in alkoholischer Suspension; es findet Abscheidung von *Dinitronaphthylamin* statt, und das angesäuerte Filtrat gibt an Äther ein Öl ab, welches mit Nitrophenylhydrazin unter Bildung eines schön roten Körpers reagiert. Wahrscheinlich liegt in dem Öl der *Aldehydalkohol* in unreinem Zustande vor (vgl. den experimentellen Teil).

Es würde sich dann nur um eine hydrolytische Spaltung des *Pseudoammoniumamins* (XI) handeln, bei welcher 2 Mol. Wasser in Wirkung treten; unter Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* entsteht zunächst Verbindung XII, welche weiter in *Dimethylamin* und den fraglichen *Aldehydalkohol* (XIII) zerfällt.



Mit *Phenylhydrazin* gibt das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid sowohl in kalter als auch in warmer alkoholischer Lösung ein gut krystallisierendes braunrotes *Hydrazid*; die gleiche Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pseudobase. Wir fassen das *Hydrazid* in derselben Weise auf, wie die entsprechende Dinitrophenylverbindung¹⁾ und geben ihr die folgende Formel (XIV).

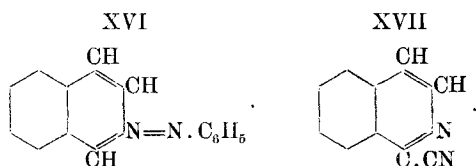


Gegen alkoholische Salzsäure verhält sich das *Hydrazid* (XIV) genau wie das *Hydrazid* der *Dinitrophenylisochinolinreihe*; unter Abspaltung von *Dinitronaphthyl-*

¹⁾ Zincke u. Weißpfenning, diese Annalen 396, 110 (1913).

amin entsteht in leidlicher Ausbeute *Anilinoisochinolinium-chlorid* (XV), das bereits von Zincke und Weißpfening untersucht worden ist.¹⁾ Soda und Alkali zersetzen die Anilinoverbindung unter Abscheidung eines dunkel-roten Niederschlags, der sich unter Rückbildung des *Anilinosalzes* in Salzsäure löst.

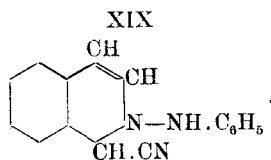
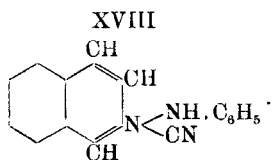
Die Natur dieser roten Verbindung ist noch nicht sicher festgestellt worden; nach Zinckes Ansicht liegt in ihr ein Gemenge der *Pseudobase* mit einer eigenartigen *Azoverbindung* (XVI) vor, deren Entstehung aus dem Chlorid unter dem Einfluß von Alkali ohne weiteres verständlich ist; Analysen fehlen aber noch.



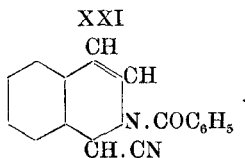
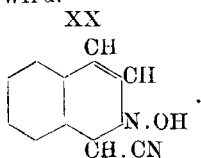
Die Reindarstellung der roten Verbindung ist auch jetzt nicht gelungen, wir haben uns mit der Analyse des aus reinem Material dargestellten Rohproduktes begnügen müssen. Die erhaltenen Resultate lassen aber keinen Zweifel darüber, daß das rote Produkt durch Abspaltung von Salzsäure aus der Anilinoverbindung (XV) entstanden ist und nur wenig Pseudobase enthält.

Von Interesse ist das Verhalten des roten Alkali-productes gegen Cyankalium, es wird dadurch in das *Nitril* der *Isochinaldinsäure* (XVII) übergeführt. Mit der oben gegebenen Formel (XVI) läßt sich diese Umwandlung gut verstehen; zunächst wird Addition von Cyanwasserstoff stattfinden; das dem Chlorid entsprechende Additionsprodukt (XVIII) ist aber nicht beständig, es geht in die *Pseudoform* über (XIX) und diese gibt unter Abspaltung von Anilin das *Nitril* (XVII).

¹⁾ Diese *Annalen* 396, 111 (1913).



Das *Pseudoammoniumcyanid* (XIX) haben wir bei diesen Versuchen nicht isolieren können; es hat sich aber leicht aus dem *Anilinoisochinoliniumchlorid* durch Einwirkung von Cyankalium darstellen lassen. Alkali oder besser noch Cyankalium zersetzen das *Pseudocyanid*, neben Anilin¹⁾ entsteht das *Nitril* (XX); konz. Salzsäure führt es dagegen hauptsächlich in das *Anilinoisochinoliniumsalz* zurück. Bei der Einwirkung von Alkali oder Cyankalium handelt es sich jedenfalls um einen hydrolytischen Prozeß, bei dem als Zwischenprodukt die Verbindung (XX) entstehen wird.



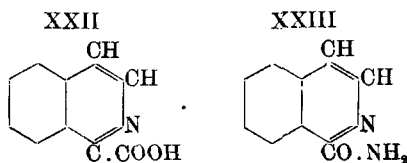
Dem obigen *Pseudoammoniumcyanid* entsprechende Verbindungen — *Cyancyclaminane* — sind bereits aus der Acridin- und Chinolinreihe bekannt und näher untersucht worden.²⁾

Ein völliges Analogon zu unserem *Pseudocyanid* liegt in dem von Reißert³⁾ dargestellten *Benzoylcyanidihydroisochinolin* (XXI) vor. Durch konz. Salzsäure zersetzt sich die Verbindung in *Benzaldehyd*, *Isochinaldinsäure* und deren *Amid* (XXII und XXIII).

¹⁾ Der Nachweis von Anilin ist sicher gelungen, während bei der Spaltung des *Anilinoisochinoliniumchlorids* durch Reduktion nur das *Isochinolin*, nicht aber das Anilin nachgewiesen werden konnte [diese Annalen 396, 129 (1913)].

²⁾ Kaufmann und Albertini, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1999 und 3776 (1909); ebenda 44, 2052 (1911). Vgl. auch Hantzsch und Kalb, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3109 (1899).

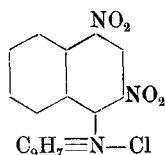
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3427 (1908).



Die gleichen Verbindungen erhielten wir beim Behandeln des *Nitrils* mit Alkali; gegen Salzsäure ist es dagegen sehr beständig.

Experimenteller Teil.

1,3-Dinitronaphthyl-4-isochinoliniumchlorid,



Man verteilt 10 g feingepulvertes Dinitrochlornaphthalin in 100 ccm Alkohol, setzt 5 g Isochinolin zu, erhitzt etwa eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden und filtriert heiß von dem ausgeschiedenen ziegelroten Nebenprodukt ab, das mit wenig Methylalkohol nachgewaschen wird. Beim Erkalten scheidet sich zunächst etwas unverändertes Dinitrochlornaphthalin aus, dem sich später kleine derbe Krystalle des Chlorids beimengen; nach völligem Erkalten wird die Ausscheidung abgesaugt und das Filtrat zur Gewinnung einer weiteren Krystallisation eingedunstet oder mit Äther versetzt. Zur Reinigung zieht man das Rohprodukt mit kaltem Methylalkohol aus, filtriert vom Dinitrochlornaphthalin ab, fällt mit Äther aus und krystallisiert aus Methylalkohol-Äther unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure um. Die Ausbeute beträgt gegen 60 Proz. der berechneten.

Das *Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid* krystallisiert in kleinen derben Prismen oder in zu Büscheln vereinigten Spießen, die einen Stich ins Gelbliche zeigen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in heißem. Äthylalkohol löst es in der Kälte ebenfalls verhältnißmäßig

schwer, spielend leicht löslich ist es in Methylalkohol, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen beginnt es bei ungefähr 100° zusammenzusintern, um bei 160 — 165° unter Zersetzung in die Komponenten zu schmelzen.

- I. 0,1512 g gaben 0,3300 CO_2 und 0,0470 H_2O .
 II. 0,1694 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 19° u. 737 mm Druck.
 III. 0,1786 g „ 0,0653 AgCl .

	Ber. für	Gef.		
	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$	I	II	III
C	59,75	59,52	—	—
H	3,17	3,48	—	—
N	11,02	—	11,09	—
Cl	9,29	—	—	9,05

Die Lösungen des *salzsauren Salzes* sind wie bei dem entsprechenden Pyridiniumchlorid infolge von geringer Dissoziation oder hydrolytischer Spaltung immer etwas gelblich gefärbt; Zusatz von Salzsäure hellt die Farbe auf. Beim Eindampfen der mit Salzsäure versetzten wäßrigen Lösung tritt keine Spaltung des Salzes ein; in rein wäßriger Lösung findet dagegen beim Eindampfen in geringem Maße Zersetzung statt. Auch beim Lösen in Essigsäureanhydrid zersetzt sich das Salz nicht.

Alkali, Soda und Ammoniak bewirken in der wäßrigen Lösung des Salzes braunviolette Niederschläge der *Pseudobase* (Carbinolform). Primäre Alkyl- und Arylamine wirken bei Gegenwart von Wasser in derselben Weise; in alkoholischer Lösung verläuft die Einwirkung verschieden: Benzpyridinfarbstoffe entstehen nicht. *Phenylhydrazin* führt Bildung eines *Hydrazids* herbei.

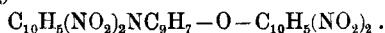
Das Nitrat und das Sulfat sind schwer löslich, sie können durch Zusatz von Salpetersäure bzw. Schwefelsäure aus dem Chlorid dargestellt werden.

Das *Nitrat* krystallisiert aus verdünnter Salpetersäure in farblosen kleinen Nadelchen, die gegen 170° unter Zersetzung schmelzen.

- 0,1606 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$	Gef.
N	13,73	13,94

Hydrolytische Spaltung des Chlorids. Bildung von Dinitronaphthylisochinolinium-dinitronaphthylat. In merklicher Weise tritt die Spaltung in *Dinitronaphthol*, *Isochinolin* und *Salzsäure* erst bei Gegenwart von Natriumnitrit oder Natriumacetat ein; sie geht in wäßriger Lösung hier aber ebensowenig zu Ende wie bei der entsprechenden *Pyridiniumverbindung* (vgl. die vorhergehende Abhandlung), man erhält neben Isochinolin das *Dinitronaphthylat* des *Dinitronaphthylisochinoliniums*:



Die Hydrolyse tritt bei Gegenwart von Natriumacetat erst beim Erwärmen ein, in der Kälte scheidet sich die *Pseudobase* ab.

In warmer alkoholischer Lösung kann mit Natriumnitrit die Spaltung zu Ende geführt werden, man erhält neben Isochinolin das Natriumsalz des Dinitronaphthols. Natriumacetat wirkt weniger energisch, es scheidet sich auch das oben formulierte Dinitronaphtholsalz aus; in der Kälte findet dagegen langsam Abscheidung des Äthyläthers der Pseudobase statt.

In alkoholischer Lösung begünstigt auch *Isochinolin* die hydrolytische Spaltung; bei der Darstellung des Dinitronaphthylisochinoliniumchlorids bildet sich daher immer in erheblicher Menge die oben formulierte Dinitronaphtholverbindung.

Dinitronaphthylisochinolinium-dinitronaphthylat. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlorids und kann leicht aus diesem Salz durch Hydrolyse oder durch Zusatz von Dinitronaphthol in alkoholischer Lösung dargestellt werden. Auch aus der Pseudobase oder deren Äthern läßt es sich durch Einwirkung von Dinitronaphthol erhalten. Zur Reinigung löst man unter Zusatz von etwas Isochinoliniumsalz in heißem Eisessig, setzt Alkohol zu, saugt nach dem Erkalten ab und wäscht mit heißem Alkohol aus.

Kleine ziegelrote Nadelchen, gegen 205° unter stürmischer Zersetzung schmelzend. Salzsäure zerlegt

die Verbindung in das Isochinoliniumsalz und Dinitronaphthol.

0,1808 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_{29}H_{27}N_5O_9$

Gef.

N

12,09

12,28

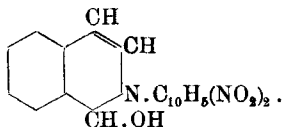
Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff verläuft in derselben Weise wie bei der Pyridiniumverbindung (vgl. die vorhergehende Abhandlung); in alkoholischer Lösung entsteht in glatter Reaktion das *Di-dinitronaphthylsulfid*, in wäßriger das *Dinitronaphthylmercaptan*, dem sich etwas *Disulfid* beimengen kann. Das Mercaptan und das Disulfid sind auch hier amorph und wenig charakteristisch erhalten worden.

Einwirkung von Alkalien auf das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid.

Carbinolbase und ihre Äther.

Alkali, Soda und Ammoniak fallen aus der wäßrigen Lösung des Chlorids die *Pseudobase* in der *Carbinolform* aus. Am glattesten verläuft die Einwirkung von Soda; in sehr geringer Menge bildet sich, namentlich bei Anwendung von Alkali, ein Nebenprodukt, wahrscheinlich eine Anhydrobase.

Carbinolform des Dinitronaphthylisochinoliniumhydroxyds,



Man löst 5 g Chlorid in 250 ccm Wasser und setzt 30 ccm 2n Sodalösung hinzu; die Flüssigkeit muß schwach alkalisch reagieren. Es entsteht ein braunvioletter amorpher Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum auf Ton getrocknet wird.

Die Base bildet, in dieser Weise dargestellt, ein dunkelbraunes amorphes Pulver, das gegen 165° unter Dunkelfärbung zu schmelzen beginnt und gegen 200° unter stürmischer Zersetzung schmilzt. In Äther und Benzin ist die Base sehr schwer löslich, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Aus keinem dieser Lösungsmittel hat sie sich in guter Form wieder abscheiden lassen; für die Analyse wurde das Material aus reiner Substanz dargestellt und schließlich im Vakuum bei 50° getrocknet.

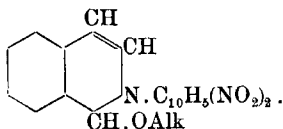
- I. 0,1540 g gaben 0,3552 CO_2 und 0,0539 H_2O .
 II. 0,1581 g „ 15,7 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_3$	I	II
C	62,79	62,90	—
H	3,61	3,92	—
N	11,57	—	11,50

Verdünnte Säuren, auch Essigsäure, lösen die Base, besonders leicht in frisch gefälltem Zustande, unter Rückbildung von Isochinoliniumsalz; immer blieb aber in geringer Menge eine rote Verbindung ungelöst zurück (vgl. unten). In eine indifferente Form¹⁾ hat sich die Base nicht überführen lassen; erhitzt man sie mit Wasser längere Zeit im Wasserbad, so tritt unter Zusammensintern Geruch nach Isochinolin auf und es bildet sich das oben beschriebene *Dinitronaphthylisochinolinium-dinitronaphthylat*. Zu dem gleichen Resultat gelangt man beim Erhitzen mit Aceton auf 100° . Erhitzt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so geht sie in das gleich zusammengesetzte *Isochinolin-dinitronaphthylat* über. Kochen mit Alkoholen verwandelt sie in die *Carbinoläther*, mit *Phenylhydrazin* entsteht das unten beschriebene *Hydrazid*; *Amine* wirken verschieden je nach der Natur des angewandten Amins.

¹⁾ Zincke u. Weißpfenning, diese Annalen 396, 119 (1913).

Äther der Carbinolbase,



Alk = CH₃, C₂H₅, C₄H₉ (iso).

Die Äther lassen sich leicht durch Kochen der Pseudobase mit den betreffenden Alkoholen darstellen; sie entstehen auch, wenn eine alkoholische Lösung des Chlorids mit Alkali, Soda oder besser Ammoniak versetzt wird. Es sind gut krystallisierende stark gefärbte Verbindungen, die sich in verdünnten Säuren unter Rückbildung von Isochinoliniumsalz farblos lösen. Leicht lassen sie sich durch Kochen mit Alkoholen ineinander überführen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gehen sie, wie die Pseudobase, in *Isochinolin-dinitronaphthylat* über.

Methyläther, C₁₉H₁₂O₅N₃·CH₃. Dunkelrote glänzende Nadelchen, bei 160° unter Zersetzung schmelzend, löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Chloroform, Benzol und warmen Aceton.

- I. 0,1580 g gaben 0,3620 CO₂ und 0,0586 H₂O.
 II. 0,2006 g „ , auf nassem Wege verbrannt, 0,4688 CO₂.
 III. 0,1541 g „ 15,3 ccm Stickgas bei 17° u. 750 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₂₀ H ₁₆ O ₅ N ₃	I	II	III
C	63,64	62,49	63,74	—
H	4,01	4,15	—	—
N	11,14	—	—	11,39

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (auf 1 g Äther 2 ccm Anhydrid) geht der Methyläther mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich schöne gelbe Nadeln von *Isochinolin-dinitronaphthylat* ab, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden können. Schmelzpunkt 190° unter Zersetzung.

0,1839 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 19° u. 730 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_5(NO_2)_2OH \cdot C_9H_7N$

Gef.

N 11,57

11,75

Die gleiche Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Isochinolin mit Dinitronaphthol in alkoholischer Lösung.

Äthyläther, $C_{19}H_{12}O_5N_3 \cdot C_2H_5$. Kleine braunviolette, schwach metallisch glänzende Blättchen, unter Dunkel-färbung und Zersetzung bei 150° schmelzend, leichter löslich als der Methyläther.

I. 0,1652 g gaben 0,3838 CO_2 u. 0,0652 H_2O .

II. 0,1566 g „ „ auf nassem Wege verbrannt, 0,3715 CO_2 .

III. 0,1553 g „ „ 14,8 ccm Stickgas bei 17° u. 750 mm Druck.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{21}H_{17}O_5N_3$	I	II	III
C	64,42	63,36	64,70	—
H	4,38	4,42	—	—
N	10,74	—	—	10,93

Isobutyläther, $C_{19}H_{12}O_5N_3 \cdot C_4H_9$. Aus dem Äthyläther durch Kochen mit der 20fachen Menge Isobutylalkohol unter Zusatz von Tierkohle dargestellt und aus Isobutylalkohol umkrystallisiert. Der Äther scheidet sich zunächst als orangefarbiges Pulver ab, das beim Stehen im Lösungsmittel in stark glänzende, fast schwarze Krystalle übergeht. Schmelzp. 118° unter Zersetzung.

Salzsaures Salz der Anhydrobase. Formel VII oder VIII?

Wir haben diese Verbindung, welche schon in der Einleitung besprochen worden ist, in sehr geringer Menge beim Lösen der frisch gefällten Pseudobase in verdünnter Salzsäure in Form eines roten Pulvers erhalten.

Um sie auf diese Weise in größerer Menge darzustellen, löst man das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid in 100 Tln. Wasser, setzt konz. Alkali bis zur schwachen alkalischen Reaktion zu und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an. Die sich abscheidende rote Verbindung wird abfiltriert, das Filtrat von neuem mit Alkali versetzt, wieder mit Salzsäure angesäuert und

dieses Verfahren so lange wiederholt, bis der größte Teil des Isochinoliniumsalzes zersetzt ist.¹⁾

Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen und im Vakuum über Alkali getrocknet; er bildet dann ein leuchtend rotes Pulver, das gegen 110° unter vollständiger Zersetzung schmilzt.

- I. 0,1561 g gaben 0,3498 CO₂ und 0,0514 H₂O.
 II. 0,1626 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 15° u. 734 mm Druck.
 III. 0,1962 g „ 0,0361 AgCl.

	Ber. für C ₃₈ H ₂₆ O ₉ N ₆ Cl	Gef.		
		I	II	III
C	61,23	61,12	—	—
H	3,46	3,69	—	—
N	11,29	—	11,42	—
Cl	4,76	—	—	4,55

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man die frisch gefällte Carbinolbase in eine methylalkoholische Lösung des Isochinoliniumchlorids einträgt und gut verreibt; man erhält zunächst eine braunrote Masse, die auf Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure in das rote Salz übergeht.

Die freie Base haben wir nicht isolieren können; sie bildet sich jedenfalls schon beim Behandeln des roten Salzes mit kaltem Wasser; man erhält ein braunrotes klebriges Produkt, welches mit verdünnter Salzsäure die rote Verbindung zurückbildet. Kocht man mit Wasser, so geht Isochinoliniumsalz in Lösung und die Pseudobase scheidet sich in verschmiertem Zustand ab. Alkali und Ammoniak zersetzen die rote Verbindung unter Bildung der Pseudobase.

Von konz. Salzsäure wird das rote *Anhydrosalz* in das normale Chlorid übergeführt; man suspendiert es in Methylalkohol, setzt etwas konz. Salzsäure zu und kocht,

¹⁾ In gleicher Weise läßt sich das schön rote Nitrat darstellen, welches aber schon durch stark verdünnte Salpetersäure in das normale Nitrat übergeführt wird. Oxalsäure und Essigsäure geben wenig charakteristische Produkte.

es tritt Lösung ein und nach dem Erkalten kann man mit Äther das Chlorid ausfällen. Erhitzt man dagegen mit methylalkoholischem Ammoniak, so tritt Lösung unter Bildung des *Methyläthers* der *Carbinolbase* ein, der sich beim Erkalten ausscheidet. Alkohol führt bei längerem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° Umwandlung der roten Verbindung in das *Dinitronaphthylisochinolinium-dinitronaphthylat* herbei, während Essigsäureanhydrid beim Erwärmen Spaltung in *Dinitronaphthylisochinoliniumsalz* und *Isochinolindinitronaphthylat* bewirkt.

Einwirkung von Aminen auf das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid, auf die Carbinolbase und deren Äther.

Ahnlich wie bei dem Dinitrophenylisochinoliniumchlorid verläuft auch hier die Einwirkung der Amine in wäßriger und in alkoholischer Lösung verschieden. In wäßriger Lösung entsteht die *Pseudobase*, gleichgültig welches Amin man anwendet; in kleiner Menge könnte vielleicht noch bei dem einen oder andern Amin eine Pseudoammoniumbase entstehen, näher untersucht haben wir diese Verhältnisse nicht. Neue Gesichtspunkte haben sich nur bei der Einwirkung von *Dimethylamin* ergeben. Wir stellen das Wichtigste kurz zusammen und verweisen auf die früheren Beobachtungen.¹⁾

Einwirkung von Anilin und p-Toluidin.

Das Isochinoliniumsalz wird in alkoholischer Lösung durch Anilin und p-Toluidin unter Abscheidung von *Dinitronaphthyl-phenylamin* bzw. *-tolylamin* zersetzt. Die Reaktion tritt langsam ein; versetzt man die Lösung bald nach dem Zusatz des Arylamins mit Äther, so scheidet sich unverändertes Isochinoliniumsalz aus. Auch ohne Lösungsmittel verläuft die Einwirkung der beiden Amine in derselben Weise. Augenscheinlich tritt zunächst Dissoziation in Isochinolin und Dinitrochlornaphthalin ein, und letzteres reagiert mit dem Arylamin.

¹⁾ Diese Annalen **396**, 121 (1913).

Das so dargestellte *Dinitronaphthylphenylamin* krystallisiert aus Eisessig oder Aceton in goldglänzenden orangefarbenen Blättchen vom Schmelzp. 180°; es ist identisch mit der von Ullmann¹⁾ dargestellten Verbindung.

Das *Dinitronaphthyl-p-tolylamin* krystallisiert in schönen orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 201°.

In ganz anderer Weise reagiert die *Carbinolbase* und ihre Äther mit Anilin und p-Toluidin; es tritt Abspaltung von *Dinitronaphthylamin* und Bildung von *Phenyl-* bzw. *p-Tolylisochinoliniumverbindung* ein. Man erhitzt die Base oder ihre Äther mit der 15—20fachen Menge Alkohol und 2 Tln. Anilin oder p-Toluidin 2 Stunden zum Sieden, läßt erkalten, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtriert das ausgeschiedene *Dinitronaphthylamin* ab. Zur Reindarstellung des *Phenyl-* bzw. des *Tolylisochinoliniumchlorids* verfährt man nach der von Zincke und Weißpfenning²⁾ befolgten Methode. Die Ausbeute ist gering.

Einwirkung von Methyl- und Äthylamin.

Isochinoliniumsalz und Carbinolbase verhalten sich hier gleich; in beiden Fällen wird *Dinitronaphthylamin* abgeschieden, und die Lösung enthält nach Zusatz von Salzsäure *Alkylisochinoliniumchlorid*. Eingehender ist nur die Einwirkung von Methylamin untersucht worden. 2 g *Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid* wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm 33prozentiges alkoholisches Methylamin zugesetzt und das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das doppelte Volumen Wasser zugesetzt, mit Salzsäure stark angesäuert und durch konz. Sublimatlösung das Methylderivat als Quecksilberdoppelsalz gefällt. Aus diesem Doppelsalz erhielten wir das *Methylisochinoliniumchlorid* in Form eines nicht krystallisierbaren Sirups; durch Behandeln mit Tierkohle, Fällern mit Äther aus der alko-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3936 (1900).

²⁾ Diese Annalen **396**, 122 (1913).

holischen Lösung und Umlösen in Chloroform ließ es sich aber soweit reinigen, daß es im Exsikkator krystallinisch erstarrte. An der Luft zerflossen die Krystalle wieder. Ein zum Vergleich aus Isochinolin hergestelltes Präparat war auch hykroskopisch, krystallisierte aber aus Alkohol-Äther recht gut.

Es wurden deshalb aus beiden Präparaten die *Platindoppelsalze* dargestellt und verglichen; es stellte sich vollständige Übereinstimmung heraus, beide schmolzen bei 230°, und eine Mischprobe ergab keine Depression. Danach unterliegt es keinem Zweifel, daß das Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid durch Methylamin in der angegebenen Weise zersetzt wird.

Auch die aus beiden Chloriden dargestellten *Nitrate*, welche mit 1 Mol. Salpetersäure krystallisierten, zeigten Übereinstimmung.¹⁾

Einwirkung von Dimethylamin.

Aus der alkoholischen Lösung des Isochinoliniumsalzes scheidet Dimethylamin, wenn es in geringer Menge zugesetzt wird, die *Äther* der *Pseudobase* ab, im Überschuß angewendet, entsteht dagegen die *Dimethylverbindung* der *Pseudoammoniumbase* (Formel XI), die sich bei längerer Einwirkung von viel Dimethylamin unter Abspaltung von Dinitronaphthylamin zersetzt.

Zur Darstellung der *Dimethylpseudoammoniumbase* löst man 1 g Dinitronaphthylisochinoliniumchlorid in 20 ccm Methylalkohol, erwärmt gelinde und setzt 4 ccm 33prozentige alkoholische Dimethylaminlösung zu. Sofort tritt Abscheidung eines blauschwarzen krystallinischen Niederschlags ein, der nach einigem Stehen abgesaugt und mit Methylalkohol und Äther ausgewaschen wird. Zur Reinigung löst man in Benzol und setzt Benzin zu. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. der berechneten. Die gleiche Verbindung erhält man, wenn in die benzolische Sus-

¹⁾ Dissertation S. 147.

pension des Isochinoliniumsalzes trocknes Dimethylamin eingeleitet wird; man filtriert vom ausgeschiedenen salzsauren Dimethylamin ab und fällt mit Benzin aus.¹⁾

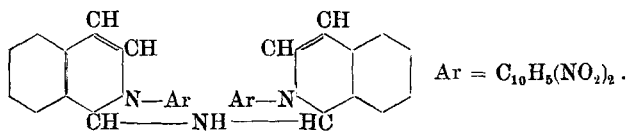
Die *Pseudoammoniumverbindung* (Formel XI) bildet stark glitzernde, tief blaustichige dunkle Schüppchen, die unscharf gegen 155° unter Zersetzung schmelzen. In Aceton, Benzol und Chloroform ist die Verbindung leicht löslich, in Äther und Benzin schwer löslich.

I.	0,1612 g	gaben 20 cem	Stickgas	bei 16° u.	745 mm	Druck.
II.	0,1097 g	„	13,7 „	„	16° „	748 „
		Ber. für			Gef.	
		$C_{21}H_{18}O_4N_4$			I	II
	N	14,36			14,21	14,36

I aus analysenreinem Material dargestellt, II aus Benzol-Benzin umkrystallisiert.

Das Verhalten der Verbindung ist ganz das der Deckerschen *Pseudoammoniumamide*. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren, selbst mit Essigsäure, wird ein Isochinoliniumsalz zurückgebildet. Durch Kochen mit Alko-

¹⁾ Die einfache Aminbase haben wir nicht darstellen können, sondern nur das *Imin*. Wird in eine methyl-alkoholische Lösung des Isochinoliniumsalzes ein kräftiger Strom von Ammoniak eingeleitet, so entsteht wesentlich nur der Methyläther der Pseudobase. Läßt man das Ammoniak bei Gegenwart von Benzol einwirken, so entsteht das *Imin*:

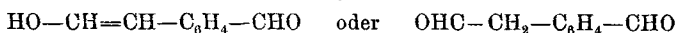


1 g Isochinoliniumsalz wurde in 20 cem Benzol möglichst fein verteilt und Ammoniak eingeleitet. Es tritt Lösung mit dunkelroter Farbe ein; man filtriert vom Salmiak ab und versetzt mit viel Benzin. Es scheidet sich ein schwarzer pulveriger Körper aus (0,25 g), welcher der obigen Formel entsprechen dürfte (N ber. 13,87, N gef. 13,99). Mit verdünnten Säuren regeneriert er Isochinoliniumsalz, beim Erwärmen mit Methylalkohol entsteht der Methyläther der Pseudobase.

Die Benzinlauge enthält noch viel Imin, es hat sich aber nicht in reinem Zustand daraus abscheiden lassen.

holen entstehen die betreffenden Äther der *Pseudobase*, umgekehrt gehen diese Äther in alkoholischer Lösung durch einen großen Überschuß von Dimethylamin in die Pseudoammoniumverbindung über.

Spaltung durch Dimethylamin. Bei der Spaltung der Pseudoammoniumbase durch Dimethylamin, die zur Abscheidung von Dinitronaphthylamin führt, kann es sich nur um einen hydrolytischen Prozeß handeln, bei dem als weiteres Produkt der schon von Zincke und Weißpfenning¹⁾ gesuchte Aldehyd:



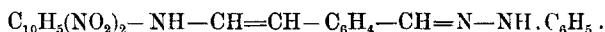
entstehen sollte. Allem Anschein nach ist das auch der Fall, isolieren haben wir ihn allerdings nicht können, aber doch Reaktionen beobachtet, die für sein Vorhandensein sprechen.

3 g Isochinoliniumsalz wurden in 60 ccm Alkohol gelöst, 12 ccm 33 prozentige alkoholische Dimethylaminlösung zugesetzt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die zunächst sich ausscheidende Pseudoammoniumbase unterliegt bald der Zersetzung, und Dinitronaphthylamin scheidet sich ab. Nach etwa 2 Stunden ist die Zersetzung beendet, man läßt erkalten, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, setzt ausreichend Salzsäure zu und filtriert. Eine Probe des Filtrats verharzte beim Eindampfen, nach dem Ausschütteln mit Äther dagegen nicht. Die Gesamtmenge wurde deshalb nach dem weiteren Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und der Äther verdunstet. Es hinterblieb ein gelbliches Öl (0,5—0,6 g) von schwach heliotropartigem Geruch, das in essigsaurer Lösung mit p-Nitrophenylhydrazin einen schön roten scheinbar krystallinischen Körper lieferte. Durch Auskochen mit Benzol gereinigt, sinterte er unter Dunkelfärbung gegen 175° zusammen und schmolz unscharf unter Zersetzung bei 185—190°. Zu weiteren Versuchen reichte die erhaltene Menge nicht aus.

¹⁾ Diese Annalen **396**, 103 (1913).

**Einwirkung von Phenylhydrazin.
Anilinoisochinoliniumchlorid und Umwandlungsprodukte.**

Phenylhydrazinverbindung,



Man löst 10 g Isochinoliniumsalz in 200 ccm warmem Alkohol und setzt nach und nach ein Gemisch von 10 ccm Phenylhydrazin mit 10 ccm Alkohol zu. Es tritt Rotfärbung ein und das Hydrazid scheidet sich, zunächst noch etwas schmierig, aus. Beim Stehen wird es krystallinisch. Man saugt ab, wäscht mit heißem Alkohol und dann mit heißem, salzsäurehaltigen Wasser gut aus, Ausbeute 10 g. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Aceton.

Das *Hydrazid* bildet braunrote, goldig glänzende Schüppchen, die bei etwa 145° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es fast unlöslich, in warmem Benzol löst es sich schwer, leichter in warmem Chloroform und in warmem Aceton.

I. 0,1545 g gaben 0,3735 CO₂ und 0,0588 H₂O.

II. 0,1773 g „ 23,9 ccm Stickgas bei 19° u. 758 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₅ H ₁₉ O ₄ N ₅	I	II
C	66,19	65,93	—
H	4,23	4,26	—
N	15,45	—	15,51

Von alkoholischer Salzsäure wird die Verbindung leicht unter Bildung von *Dinitronaphthylamin* und *Anilinoisochinoliniumchlorid* gespalten.

Anilinoisochinoliniumchlorid, C₉H₇N(NHC₆H₅)Cl.

Diese bereits von Zincke und Weißpfenning¹⁾ beschriebene Verbindung läßt sich leicht und mit guter Ausbeute aus dem Phenylhydrazid darstellen. Man verfährt genau nach der für die Darstellung aus der Dinitrophenylverbindung gegebenen Vorschrift. In bezug auf Eigenschaften und Verhalten stimmen unsere Beobach-

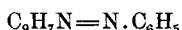
¹⁾ Diese Annalen **396**, 127 (1913).

tungen mit den früheren überein. Näher studiert haben wir die Einwirkung von Alkali und von Cyankalium.

Alkaliprodukt des Anilinoisochinoliniumchlorids.

Alkali scheidet aus der wäßrigen Lösung des Anilinosalzes einen roten Niederschlag ab, der sich unter Rückbildung des Salzes in verdünnter Salzsäure löst. Wie Zincke und Weißpfenning¹⁾ annehmen, liegt hier ein Gemenge der *Pseudobase* mit einer eigenartigen *Azo-verbindung* vor, die durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Anilinosalz entsteht. Eine Trennung beider Verbindungen ist nicht gelungen, auch Analysen fehlen noch.

Bei Wiederholung der Versuche zeigte sich, daß ein großer Überschuß von Alkali die Bildung der roten Verbindung, des vermeintlichen Azoderivats, fördert. 1 g Anilinoisochinoliniumchlorid wurde in 100 ccm Wasser gelöst und 20 ccm 2n-Sodalösung zugesetzt, der Niederschlag war rotbraun und etwas klebrig, wurde aber beim Stehen krystallinisch; er wurde abgesaugt, gut ausgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet und so analysiert. Die erhaltenen Resultate lassen deutlich erkennen, daß der rote Körper der Hauptsache nach aus dem Anilinosalz durch Abspaltung von Salzsäure entstanden ist, daß also die gegebene Formel:



durchaus wahrscheinlich erscheint.

I. 0,1970 g gaben 0,5718 CO ₂ und 0,0972 H ₂ O.					
II. 0,1956 g „ auf nassem Wege verbrannt, 0,5762 CO ₂ .					
III. 0,1674 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 14° u. 752 mm Druck.					
	Ber. für die	für die Azo-	Gef.		
	Pseudobase	verbindung	I	II	III
	C ₁₅ H ₁₄ ON ₂	C ₁₅ H ₁₂ N ₂			
C	75,59	81,78	79,16	80,34	—
H	5,92	5,49	5,52	—	—
N	11,77	12,73	—	—	12,75

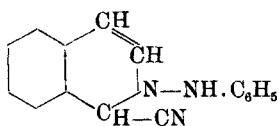
Auch das Verhalten des Sodaproduktes spricht zugunsten der Azoformel.

¹⁾ Diese Annalen **396**, 129 (1913).

Einwirkung von Cyankalium. Überführung in das Nitril der Isochinaldinsäure. Läßt man das rote Sodaprodukt mit einer mäßig konz. Lösung von Cyankalium unter häufigem Umschütteln stehen, so verschwindet die rote Farbe des Körpers und geht in eine schwach rötliche über. Gleichzeitig macht sich ein Geruch nach Carbylamin bemerkbar. Der Niederschlag wird in heißem Methylalkohol gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und vorsichtig Wasser zugesetzt. Das *Nitril* scheidet sich dann in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 93° ab; es ist in den folgenden Abschnitten näher charakterisiert worden.

Der Verlauf dieser Umwandlung ist bereits in der Einleitung dargelegt worden; das fraglos als Zwischenprodukt entstehende *Anilinoisochinoliniumpseudocyanid* haben wir aus dem Anilinoisochinoliniumchlorid darstellen können.

Anilinoisochinoliniumpseudocyanid,



Das Pseudocyanid entsteht aus dem Anilinoisochinoliniumchlorid durch Einwirkung von Cyankalium. Man löst das Chlorid in 50 Tln. Wasser und setzt eine konz. Lösung von Cyankalium im Überschuß zu. Es entsteht eine rote ölige Fällung, die sich bald zusammenballt; man wäscht mit Wasser und erhitzt dann mit wenig Methylalkohol, läßt erkalten, reibt bis die ölige Ausscheidung krystallinisch wird, und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Das *Pseudocyanid* bildet fast farblose, schwach rosa angehauchte Nadelchen, die bei 110° unter Dunkelfärbung schmelzen. In warmem Methyl- und Äthylalkohol löst es sich ziemlich leicht mit roter Farbe, die durch Spaltung in Blausäure und den Azokörper bedingt ist und beim Erkalten wieder zurückgeht. Äther löst mit gelbroter Farbe, ebenso Chloroform und Benzol, in denen

die Verbindung leicht löslich ist; beim Erhitzen nehmen diese Lösungen eine dunkelrote Farbe an.

0,1618 g gaben 24 ccm Stickgas bei 15° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{13}N_3$

Gef.

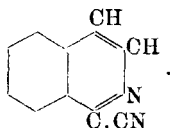
N

17,01

17,02

Eisessig löst das *Pseudocyanid* unter Abspaltung von Blausäure und Bildung von *Anilinoisochinoliniumacetat*. Mit konz. Salzsäure entsteht das entsprechende *Chlorid*, die Reaktion verläuft aber nicht glatt. Von Cyankalium wird das *Pseudocyanid* in methylalkoholischer Lösung unter Abspaltung von *Anilin* in das *Isochinaldinsäurenitril* übergeführt; ähnlich wirkt Natriummethylat, während wäßriges Alkali in komplizierter Weise reagiert, es tritt Geruch nach Carbylamin auf und neben der Azoverbindung bildet sich ein in verdünnter Salzsäure unlösliches Produkt.

Nitril der Isochinaldinsäure,



Die Überführung der Pseudobase in das Nitril gelingt am besten in methylalkoholischer Lösung mit Cyankalium. Man erhitzt das Pseudocyanid mit wenig Methylalkohol und etwas Cyankalium, bis alles in Lösung gegangen ist und die anfangs dunkelrote Lösung eine gelbrote Farbe angenommen hat, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol um. Auch mit Natriummethylat läßt sich das Nitril darstellen, die Reaktion vollzieht sich in der Kälte. Das bei der Bildung des Nitrils entstehende Anilin kann den alkoholischen Filtraten mit Äther entzogen und durch Eigenschaften und Verhalten leicht nachgewiesen werden.

Das *Isochinaldinsäurenitril* krystallisiert in farblosen, fein verfilzten Nadelchen vom Schmelzpt. 93°, in Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, leichter in heißem.

- I. 0,1592 g gaben 0,4546 CO₂ und 0,0576 H₂O.
 II. 0,1378 g „ 21,5 ccm Stickgas bei 13° und 745 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₀ H ₆ N ₂	I	II
C	77,89	77,88	—
H	3,93	4,05	—
N	18,19	—	18,08

Gegen konz. Salzsäure ist das *Nitril* recht beständig, durch konz. Schwefelsäure wird es bei gelindem Erwärmen in das *Amid* übergeführt, beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht die *Säure*.

Isochinaldinsäure und Isochinaldinsäureamid.

(Formel XXII und XXIII.)

Beide Verbindungen sind bereits von Reißert¹⁾ aus dem *Benzoylcyanidihydroisochinolin* durch Behandeln mit konz. Salzsäure dargestellt worden. Aus dem *Nitril* lassen sie sich durch Kochen mit 33prozentiger Kalilauge erhalten, das *Amid* auch durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure.

Das *Amid* wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Schmelzp. 168—169°.

Die *Säure* wurde zunächst als Kalisalz abgeschieden, dieses in das Kupfersalz übergeführt, die Säure mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, und aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzp. 162°.

Die so dargestellten beiden Verbindungen stimmten in allen Eigenschaften mit den von Reißert erhaltenen und uns freundlichst zur Verfügung gestellten Präparaten überein.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3428 (1905).

(Geschlossen den 7. März 1915.)