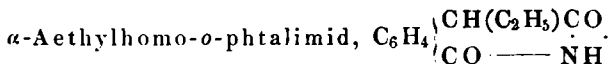
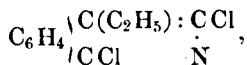


gelbes, pulveriges Kalisalz gefällt, zeigt also das gleiche Verhalten wie die entsprechende Methylverbindung, ist mithin zu bezeichnen als



Der Aethylkörper wird sich voraussichtlich durch Phosphoroxychlorid überführen lassen in (4, 3, 1)-Aethyldichlorisochinolin,



eine Verbindung, die in dem aus α -Dimethylhomophtalimid und Phosphoroxychlorid erhaltenen Producte $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NCl}_2$ ¹⁾ vielleicht bereits vorliegt und jedenfalls für die Beurtheilung der Constitution des letzteren von Bedeutung ist.

Hrn. Stud. Bruno Weise sage ich für seine Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank.

529. Constantin Schestopal: Ein Tetramethyldichinolylin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem Chem. Univ.-Laborat. in Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die von C. Engler und P. Riehm²⁾ ausgeführte Methode der Darstellung eines Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton lässt vermuthen, dass man zu einem Tetramethyldichinolylin gelangt, wenn man statt des Anilins Benzidin anwendet, da das letztere als ein Dianilin zu betrachten ist.

Lässt man auf je 1 Molekül Benzidin, welches mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure versetzt ist, etwas mehr als 4 Moleküle Aceton in zugeschmolzenen Röhren 2 Tage bei 180° C. einwirken, so scheiden sich in der That beim Erkalten der Röhre beträchtliche Mengen des salzsauren Salzes in feinen Nadelchen aus. Beim Oeffnen der Röhre ergab sich ein grosser Druck und das ausströmende Gas brannte mit einer etwas grün gesäumten Flamme (von der Salzsäure herrührend) und bestand fast aus reinem Sumpfgas. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgekocht und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es schieden sich gleich schwach gefärbte Nadelchen des salzsauren

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 1205.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2245.

Salzes aus, die auf einem Filter mit Alkohol gewaschen blendend-weiss wurden. Beim Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung dieses Salzes schied sich die Base (das Tetramethyldichinolylin) direct krystallinisch aus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man sie in prächtigen perlmutterglänzenden weissen Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 232° C. (uncorr.) zeigen, sich weder in kaltem, noch in heissem Wasser lösen, dagegen leicht in Alkohol und schwer in Aether.

Diese Base wurde auch von mir nach der von C. Beyer¹⁾ für das Dimethylchinolin ausgeführten Methode dargestellt. Ich leitete in ein Gemisch gleicher Molekularmengen von Aceton und Paraldehyd trockenes Salzsäuregas unter Abkühlung bis zur Sättigung ein und liess das Gemisch einen Tag stehen. Dann gab ich etwas mehr als die berechnete Menge des Gemisches zu dem mit der zweifachen Menge concentrirter Salzsäure versetzten Benzidin hinzu und erhitze auf einem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Reaction tritt beim Anfang des Kochens sehr heftig ein, wobei neben Salzsäuregas Methylchlorid zu bemerken war, dagegen keine Spur von Wasserstoff. Nach fünfständigem Kochen war die Reaction zu Ende. Beim Erkalten erstarrte alles zu einem gelben Krystallbrei, welcher dann, wie oben erwähnt, verarbeitet wird. Die Ausbeute an Base war eine viel bessere, als bei der ersten Methode; sie betrug etwa 30 pCt. des angewandten Benzidins.

Das salzsaure Salz des Tetramethylchinolylius ($C_{22}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$) ist leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in weissen glänzenden Nadeln. Eine Chlorbestimmung der bei $100-105^{\circ}$ C. getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

Ber. für ($C_{22}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$)	Gefunden
Cl 18.44	18.59 pCt.

Das schwefelsaure Salz ($C_{22}H_{20}N_2 \cdot H_2SO_4$). Es wird erhalten durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der alkoholischen Lösung der Base und krystallisirt aus Wasser in weissen Nadelchen, aus heissem Alkohol in grossen rhombischen Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt eine stark blaue Fluorescenz. Eine Schwefelsäurebestimmung der bei 110° getrockneten Substanz gab folgendes:

Ber. für ($C_{22}H_{20}N_2 \cdot H_2SO_4$)	Gefunden
SO ₄ 30.97	31.08 pCt.

Das Bichromat ($C_{22}H_{20}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$). Wird eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von Kaliumbichromat ver-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 48.

setzt, so scheidet sich das Bichromat krystallinisch aus. Aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, krystallisirt es in feinen orangegelben Nadelchen, die sich beim Aufbewahren am Licht bräunlich färben.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $(C_{22}H_{20}N_2 \cdot H_2Cr_2O_7)$		Gefunden
C	49.81	49.58 pCt.
H	4.15	4.43 »
N	5.28	5.52 »

Das Platindoppelsalz $(C_{22}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Man gewinnt es durch Fällen einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in rothgelblichen flachen Nadeln. Eine Platinbestimmung wurde von dem bei 110^0 C. getrockneten Salze ausgeführt.

Ber. für $(C_{22}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$		Gefunden.
Pt	19.07	18.89 pCt.

Das Pikrat entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure. Es ist in Wasser unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol; in heissem löst es sich sehr schwierig.

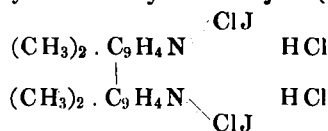
Das Jodmethylat $C_{22}H_{20}N_2 \cdot (CH_3J)_2$. Als eine di-tertiäre Base verbindet sich sehr leicht das Tetramethylchinolylin mit 2 Molekülen Alkylhaloiden. Wird die Base mit der berechneten Menge Jodmethyl in einer methylalkoholischen Lösung längere Zeit gekocht und dann etwas stehen gelassen, so scheiden sich gelbe Nadeln des Jodmethylats aus. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; in Aether unlöslich. Bei 270^0 C. fängt es unter Zersetzung an zu schmelzen. Eine Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2(CH_3J)_2$		Gefunden
J	44.11	43.98 pCt.

Das Jodäthylat $C_{22}H_{20}N_2(C_2H_5J)_2$. Kocht man eine alkoholische Lösung des Tetramethyldichinolylins mit Aethyljodid etwa eine Stunde am aufsteigenden Kühler, so scheiden sich nach dem Erkalten des Reactionsproductes grosse, strohgelbgefärbte flache Nadeln aus, die leicht löslich in Alkohol sind, schwerer in Wasser und ganz unlöslich in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung bei 158^0 C.

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2(C_2H_5J)_2$		Gefunden
J	40.51	40.62 pCt.

Tetramethyldichinolylinchlorjod (salzsaures),

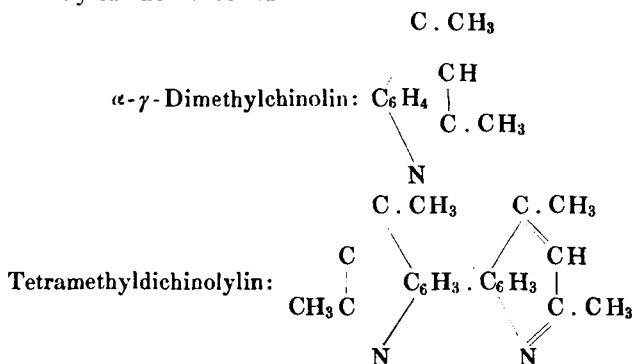


Nach einer allgemeinen von Dittmar¹⁾ gefundenen Methode erhält man diese Verbindung durch Fällen einer wässrigen Lösung vom salzsauren Tetramethyldichinolylin mit einer Chlorjodlösung. Es sind feine, fleischfarbige Nadelchen, welche, in Ammoniak gebracht, sich schwärzen und scheinbar zersetzen.

Bemerkenswerth ist das Verhalten von Brom zu dem Tetramethyldichinolylin. Bringt man zu einer alkoholischen Lösung des letzteren langsam Brom hinzu, so scheidet sich anfangs ein braungelber Körper aus, welcher beim weiteren Zusatz von Brom hellgelb wird. Beim Kochen dieses Körpers, welcher wahrscheinlich ein Bromadditionsproduct des Tetramethyldichinolylins ist, mit Wasser, resultirt eine ganz weisse, flockige Substanz.

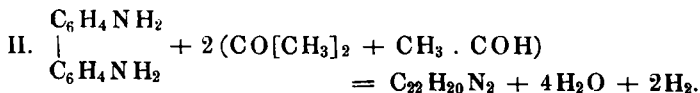
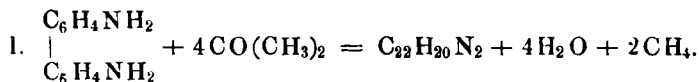
Lässt man Benzaldehyd auf das Tetramethyldichinolylin bei Gegenwart von Chlorzink in einem zugeschmolzenen Rohr bei 180° C. 4—5 Stunden einwirken, so entsteht eine hellgrüne Schmelze, die mit Alkohol ausgekocht, in grossen, intensiv gelben Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung ist von mir bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Die Analogie der Darstellung des Tetramethyldichinolylins aus Benzidin und Aceton (Aceton und Aldehyd) mit der des α - γ -Dimethylchinolins aus Anilin, Aceton oder Aceton und Aldehyd lässt auf eine analoge Constitution des Tetramethyldichinolylins und des α - γ -Dimethylchinolins schliessen. Es ist also anzunehmen, dass im Tetramethyldichinolylin die 4 Methylgruppen sich in den α - γ -Stellungen der beiden Pyridinkerne befinden:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1612.

Der Verlauf der Reaction ist in folgenden Gleichungen auszudrücken:



Ich möchte noch kurz erwähnen, dass C. Engler und ich seiner Zeit mitgetheilt haben¹⁾, dass es uns gelungen war, bei der Einwirkung von Azobenzol, Chlorzink und Aceton bei einer Temperatur von 150° C. grössere Quantitäten von Benzidin zu erhalten. Hätten wir die Temperatur bis auf 180° gesteigert, würde wahrscheinlich das Aceton auf das entstehende Benzidin weiter gewirkt haben, und das Tetramethyldichinolylin würde direct aus Azobenzol entstanden sein. Es ist auch höchst wahrscheinlich, dass ein Gemisch von Aceton und Aldehyd auch auf Azobenzol bei Gegenwart von Chlorzink in dieser Richtung einwirkt und auch das Tetramethyldichinolylin entsteht.

530. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Additionsproducte von China-Alkaloïden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

Aus dem Cinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ und dem Cinchen $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$ haben wir vor einiger Zeit²⁾ durch Anlagerung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur zwei bromhaltige Basen erhalten: das Cinchonindibromid $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ und das Cinchendibromid $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2$. Dieselben spalteten beim Kochen mit alkoholischem Kali zwei Moleküle Bromwasserstoff ab und verwandelten sich in die bromfreien Basen, das Dehydrocinchonin $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ und das Dehydrocinchen $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$.

Bei Darstellung grösserer Mengen von Cinchendibromid beobachteten wir jetzt, dass sich ausser der früher beschriebenen Substanz, welche wir als α -Cinchendibromid bezeichnen wollen, eine mit der-

¹⁾ C. Engler und Constantin Schestopal, diese Berichte XX, 482.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2853.