

0.0920 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 746 mm).

$$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3. \quad \text{Ber. N } 16.22. \quad \text{Gef. N } 16.35.$$

4. Dioxy-pyridin und diazotiertes α -Naphthylamin.

Aus Benzol wurden rote Nadeln erhalten, welche mit Natron in orange-rote Lösung gingen. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit violetter Farbe löslich.

0.0760 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 746 mm).

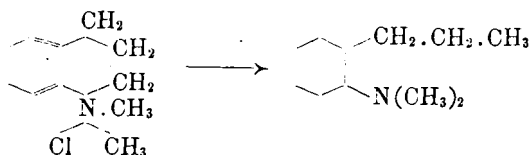
$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.80.

48. J. v. Braun und E. Aust: Die Aufspaltung des hydrierten Chinolin-Ringes durch Reduktion.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 21. Januar 1916.)

Vor mehreren Jahren zeigte Emde¹⁾, daß Dimethyl-tetrahydrochinoliumchlorid von Natriumamalgam leicht angegriffen wird; es resultiert eine Base $C_{11}H_{17}N$ vom Sdp. $228-229^{\circ}$ (733 mm), welche anilinartigen Geruch besitzt, tertiärer Natur ist, gleich dem Dimethylanilin intensive Färbung mit salpetriger Säure zeigt und sich mit Benzaldehyd und Chlorzink zu einem Produkt kondensieren läßt, das bei nachfolgender Oxydation mit Chloranil eine malachitgrüne Farbe zeigt. Aus allen diesen Tatsachen zog Emde den Schluß, daß unter der Einwirkung des Natriumamalgams im quartären Chlorid des Tetrahydrochinolins die Bindung zwischen dem Stickstoff und der Trimethylenkette aufgelöst wird und *o*-Propyl-dimethylanilin resultiert:



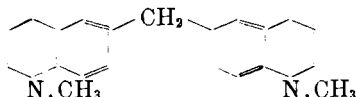
Schon bei der ersten Lektüre der Emdeschen Arbeit hatte der eine von uns (v. Braun) seinerzeit das Gefühl, daß die Deutung der Versuche keine ganz richtige sein könne; denn das oben erwähnte chemische Verhalten des Reduktionsproduktes, ferner seine von Emde mitgeteilte Fähigkeit, energisch Jodmethyl zu addieren, stellen Eigenschaften dar, die man gerade bei einem *ortho*-substituierten Dimethyl-

¹⁾ A. 391, 88 [1912].

anilin nicht erwarten sollte und die im höchsten Grade überraschend wirken, wenn man an das Verhalten z. B. des Dimethyl-*o*-toluidins, *o*-Chlor-dimethylanilins usw. denkt. Auch der Siedepunkt der Base, der um ca. 10° höher als der des *o*-Propylanilins¹⁾ liegt, entspricht nicht der sehr charakteristischen Gesetzmäßigkeit, wonach die Einführung zweier Methylgruppen in ein *ortho*-substituiertes Anilin ein Sinken und nicht ein Steigen des Siedepunktes bewirkt²⁾.

Zur experimentellen Prüfung der Frage, wie die Reduktion in Wirklichkeit verläuft, wurden wir durch eine größere, vor einiger Zeit begonnene Untersuchung geführt, welche den Vergleich der Ringfestigkeit verschiedener stickstoffhaltiger Ringe zum Gegenstand hat. Es war klar, daß die von Emde aufgefundene Reaktion für Verbindungen der Chinolin-, vielleicht auch der Indol-Reihe nach dieser Richtung von größtem Wert werden konnte, nur mußte zuerst einwandfrei festgestellt werden, welches ihr Verlauf ist.

Wir gingen bei unserer Untersuchung von der zunächst hypothetischen Annahme aus, es könnte im Reduktionsprodukt des Dimethyl-tetrahydrochinoliniumchlorids etwas Methyl-tetrahydrochinolin enthalten sein, das bekanntlich die eingangs erwähnten Farbreaktionen äußerst intensiv zeigt, und wir versuchten es chemisch so zu verändern, daß es vom Rest des Reduktionsproduktes getrennt werden kann. Das gelingt auf zwei Wegen in sehr einfacher Weise: mit salpetriger Säure geht Kairolin in die mit Wasserdampf nicht flüchtige *p*-Nitrosoverbindung, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd in das gleichfalls nicht flüchtige Diphenylmethan-Derivat:

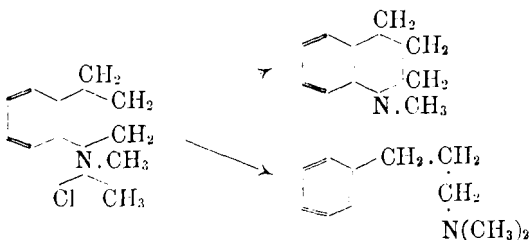


über. Behandelt man nun das Reduktionsprodukt mit einem dieser Mittel, so erhält man bei dem Abtreiben mit Wasserdampf eine Base, die nunmehr keine der oben erwähnten Farbreaktionen zeigt, in allen Eigenschaften scharf mit dem [γ -Dimethylamino-propyl]-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, stimmt und ferner als solches durch den stufenweisen Abbau zum [γ -Methylamino-propyl]-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ und

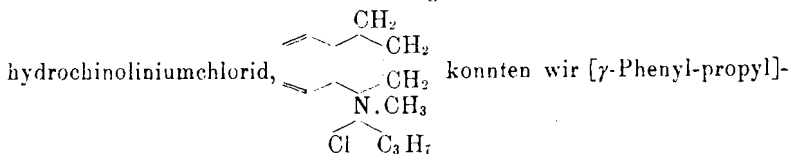
¹⁾ Piccinini und Camorri, G. **28** [II], 95; Gottlieb, B. **32**, 962 [1899].

²⁾ *o*-Toluidiu z. B. siedet bei 197°, Dimethyl-*o*-toluidin bei 183°, *o*-Chlor-anilin bei 207°, *o*-Chlor-dimethylanilin bei 206°, *o*-Brom-anilin bei 250°, *o*-Brom-dimethylanilin bei 107–108° unter 14 mm (Auwers, B. **40**, 2530 [1907]).

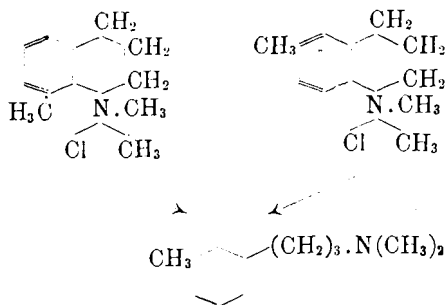
zum γ -Chlorpropyl-benzol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 Cl$, diagnostiziert werden konnte. An Stelle der Emdeschen Gleichung tritt also das Schema:



In Bezug auf das offene Produkt der Reaktion konnten wir noch an zwei weiteren Fällen durch eine unabhängige Beweisführung zeigen, daß es der fettaromatischen Reihe angehört: Aus Methyl-propyl-tetra-

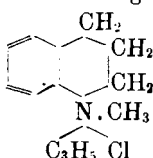


methyl-propyl-amin, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_3H_7$, rein gewinnen und aus *o*- und *p*-Methyl-dimethyl-tetrahydrochinoliniumchlorid ein in beiden Fällen identisches Amin fassen, was nur dann möglich ist, wenn die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem aromatischen Kern durch Reduktion aufgehoben wird:



Auch die Bildung des Kairolins ist nicht etwa durch die alkalische Reaktion der Flüssigkeit und höhere Temperatur bedingt, sondern erfolgt durch reduktive Abspaltung des Methyls. Das ließ sich einerseits durch die Untersuchung des Verhaltens von Dimethyl-tetrahydrochinoliniumchlorid gegen Natronlauge unter den ganz entsprechenden

Bedingungen zeigen und andererseits durch Heranziehung des Allyl-

methyI-tetrahydrochinoliniumchlorids  beweisen.

Bei der bekannten geringen Haftfestigkeit des Allyls am Stickstoff erstreckt sich hier die Wirkung des Wasserstoffs so gut wie ausschließlich auf die Stickstoff-Allyl-Bindung, und als einziges Produkt der Reaktion resultiert Kairolin, das hier endlich als solches rein gefaßt werden konnte.

Bei keinem der fünf bisher untersuchten Chinolinderivate konnten wir Anzeichen dafür finden, daß neben der offenen Kette und dem Benzolring noch die cyclische Trimethylenkette auch nur spurenweise vom Stickstoff abgelöst wird, so daß für Chinolinbasen, wenigstens für solche mit unverzweigtem Stickstoffring, diese dritte theoretisch durchaus denkbare Art der Reduktion wohl allgemein ausbleiben dürfte. Wie sich die Verhältnisse gestalten werden, wenn in der Pyridinhälfte des Chinolins Alkylreste auftreten, ferner wenn man zur hydrierten Indolreihe übergehen wird, das müssen weitere Untersuchungen zeigen. Schon die bisherigen Resultate erweisen jedenfalls, daß durch die Natrium-amalgam-Methode ein wichtiger neuer, in vielen Fällen gut gangbarer Weg gegeben ist, der in die fettaromatische Reihe hineinführt.

Experimenteller Teil.

Vom Dimethyl-tetrahydrochinoliniumjodid gibt Emde an, daß es gegen Natriumamalgam beständig sei. Im Gegensatze hierzu fanden wir, daß es (und dasselbe gilt für die Methyl-propyl-Verbindung und die im Benzolkern methylierten Derivate) genau so angegriffen wird, nur verläuft die Reaktion langsamer: während die achtstündige Einwirkung der doppelt berechneten Menge 5-prozentigen Amalgams auf das Chlorid das Gemisch der beiden oben erwähnten tertiären Basen in einer Durchschnittsausbeute von 72 % liefert, beträgt beim Jodid die Ausbeute weniger wie 40 %; aus der wäßrigen Lösung kann durch stärkeres Alkalischemachen unverändertes Jodid zurückgewonnen werden. Es erscheint daher rationeller, bei den Hydrochinoliniumsalzen den kleinen Umweg über das Chlorid zu nehmen. Im übrigen ist die Zusammensetzung des tertiären Basengemisches qualitativ und auch annähernd quantitativ dieselbe wie bei Anwendung des Chlorids (60 % fettaromatisches Amin, 40 % tertiäre Hydrochinolinbase).

Die Umwandlung des *N*-Methyl-tetrahydrochinolins in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Produkt läßt sich mit Hilfe von salpetriger Säure weit schneller als mit Hilfe von Formaldehyd erzielen, doch ist die Anwendung des letzteren in den weiter unten beschriebenen Versuchen aus folgendem Grunde vorzuziehen. Setzt man zu einer sauren Lösung von Kairolin 1 Mol. Natriumnitrit zu, macht nach 5 Minuten alkalisch, zieht die abgeschiedene Nitrosoverbindung mit Äther aus und treibt nach dem Abdunsten des Äthers Wasserdampf durch, so erhält man, während der Nitrosokörper als dickes Harz zurückbleibt, zwar ein klares Destillat, dieses ist aber durch eine geringe Beimengung intensiv gelb gefärbt, und diese Gelbfärbung geht auch — falls in der Ausgangssubstanz tertiäres fettaromatisches Amin mit enthalten war — auf dieses über. Nur durch mehrmalige Vakuumdestillation läßt sich dieser Schönheitsfehler, der im übrigen die Eigenschaften desamins und seiner Derivate nicht beeinflußt, beseitigen.

Läßt man auf Kairolin, das in etwas mehr als 1 Mol. 10-prozentiger Salzsäure gelöst ist, $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd bei Wasserbad-Temperatur einwirken, so gewinnt man, wenn man nach 8 Stunden alkalisch macht und Wasserdampf durchtreibt, noch einen kleinen Bruchteil (4 %) der Base unverändert zurück. Bei 16-stündiger Einwirkung ist man sicher, die Base völlig an Formaldehyd gebunden zu haben. Das Kondensationsprodukt stellt eine zähe, halbfeste Masse dar, läßt sich weder destillieren, noch krystallisiert erhalten und lieferte uns bis jetzt auch keine analysenreinen Derivate. Mit einer Spur Bleidioxid in essigsaurer Lösung färbt es sich genau so intensiv blauviolett, wie Tetramethyldiamino-diphenylmethan.

Läßt man endlich auf eines der weiter unten beschriebenen quartären Chloride in konzentrierter Lösung bei 100° NaOH einwirken, und zwar diejenige Menge (4 Mol.), die bei der Reduktion durch Natriumamalgam aus diesem entsteht, so werden die Chloride nur in minimaler Weise angegriffen: bei 8-stündiger Dauer entsteht nur eine Spur tertiärer Hydrochinolinbase an Stelle der fast 30 % ($72\% \times \frac{1}{10}$), die bei gleichdauernder Reduktion resultieren.

[γ -Dimethylamino-propyl]-benzol aus Dimethyl-tetrahydrochinoliniumchlorid.

Das Produkt der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dimethyl-tetrahydrochinoliniumchlorid, das genau unter den von Emde angegebenen Bedingungen gewonnen wurde, zeigte die sämtlichen von Emde hervorgehobenen Eigenschaften, insbesondere den gänzlich un-

scharfen Schmelzpunkt aller Derivate, der von vornherein auf das Vorliegen eines Gemisches hinwies.

Nach der Behandlung mit salpetriger Säure oder mit Formaldehyd (die man zweckmäßig in geringem Überschuß — berechnet auf etwa 75 % der Rohbase — anwendet), erhielten wir eine mit Wasserdampf flüchtige Base, die unter 14 mm völlig konstant beim Siedepunkt des Dimethylaminopropyl-benzols (99°) destillierte und deren Pikrat und Jodmethylat direkt nach der Bildung in ätherischer Lösung, ohne Umkrystallisieren, scharf bei 99° resp. 178° schmolzen. Mischproben mit den Derivaten des reinen, synthetisch gewonnenen Phenylpropyldimethylamins ergaben keine Depression.

Vom Gesamtprodukt der Reduktion unterscheidet sich die Base 1. dadurch, daß sie gar nicht mehr anilinähnlich riecht, sondern schwachen alipatischen Amingeruch besitzt, und 2. dadurch, daß sie auch nicht andeutungsweise die dem Gesamtprodukt zukommenden Farbreaktionen zeigt. Daß in ihr das isomere *o*-Propyl-dimethylanilin in nachweisbarer Menge nicht enthalten ist, konnten wir durch einen quantitativ durchgeführten Methylierungsversuch zeigen: 6 g Base gaben mit 9 g Jodmethyl in 30 ccn Äther beim Stehen in der Kälte nach 48 Stunden 11.2 g (statt 11.22 g) Jodmethylat vom Schmp. 178°, während im Filtrat keine tertiäre aromatische Base, die wegen der *ortho*-Substitution unter diesen Bedingungen der Hauptsache nach unverbunden hätte bleiben müssen, nachzuweisen war. Daß nicht etwa mit bei der Reduktion entstandenes *o*-Propyl-dimethylanilin durch salpetrige Säure oder Formaldehyd angegriffen und in ein nicht flüchtiges Produkt verwandelt wird, das kann nach allem, was man über das Dimethyl-*o*-toluidin weiß¹⁾, als sicher angenommen werden.

Der Abbau des Dimethylaminopropyl-benzols zum [Methylaminopropyl]-benzol, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, geschah durch Bromcyan, seine Abwandlung zum Phenyl-propylchlorid wurde nach der Chlorphosphor-Methode des einen von uns durchgeführt.

Die erste Phase nahm ganz den schon früher²⁾ an einem synthetischen Präparat beschriebenen Verlauf. Neben Phenyl-propyl-trimethylammoniumbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}$, gewannen wir das unter 20 mm bei 192—194° siedende, durch kleine Mengen von Phenyl-propylbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Br}$ verunreinigte Cyanid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_3$ und dessen Verseifung mit konzentrierter Salzsäure (bei 6-stündigem Erwärmen im Rohr auf 170°) führte zum reinen, unter

¹⁾ Vergl. Wurster und Riedel, B. 12, 1796 [1879]; J. v. Braun und O. Kruber, B. 45, 2977 [1912].

²⁾ J. v. Braun, B. 43, 3209 [1910].

20 mm bei 116° konstant siedenden sekundären Amin, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3$, das durch sein bei 188° schmelzendes Platinsalz identifiziert wurde.

Schmilzt man die dickölige Benzoylverbindung diesesamins mit Chlorphosphor zusammen und destilliert die Schmelze im Vakuum, so erhält man (zwischen 110° und 200°, bei 20 mm) ein wenig gefärbtes Destillat, das nach der Behandlung mit Eiswasser, Übertreiben mit Wasserdampf und Verseifen des Benzonitrils mit Salzsäure reines, unter 20 mm bei 110° siedendes [γ -Chlor-propyl]-benzol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 Cl$ lieferte.

0.1277 g Subst.: 0.3265 g CO_2 , 0.0842 g H_2O , 0.0292 g Cl (nach Dennstedt).

$C_9H_{11}Cl$. Ber. C 69.90, H 7.12, Cl 22.98.

Gef. » 69.73, » 7.33, » 22.88.

Die Natriumamalgam-Reduktion gestattet also, wenn man sie mit dem Halogencyan- und Halogenphosphor-Abbau kombiniert, die vollständige Eliminierung des Stickstoffs aus dem Chinolin-Molekül.

Methyl-propyl-tetrahydrochinoliniumchlorid und Natriumamalgam.

Die Anlagerung von Propyljodid an Kairolin verläuft sehr langsam; für die Darstellung des in der Überschrift genannten quartären Produkts erwies es sich daher zweckmäßiger, Jodmethyl auf *N*-Propyl-tetrahydrochinolin einwirken zu lassen, zumal letztere Base, wie der eine von uns vor mehreren Jahren gezeigt hat¹⁾, sich aus Propyljodid und Tetrahydrochinolin besonders schnell und in guter Ausbeute gewinnen läßt. Mehrstündige Einwirkung der äquivalenten Menge Jodmethyl bei 100° im Rohr führt in ausgezeichneter Ausbeute zum quartären, bei 135° schmelzenden Produkt.

Wird dieses mit Chlorsilber in das Chlorid verwandelt und die konzentrierte Lösung dieses letzteren der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt, so erhält man eine Base, deren Menge nach 8-stündiger Reduktion über 70 % der Theorie beträgt; sie siedet unter 16 mm bei 124—126° mit einem kleinen Nachlauf bis 135°, zeigt intensive Nitrit- und Malachitgrün-Färbung, besitzt eine auf ein Gemisch der Verbindungen $C_{12}H_{17}N$ und $C_{13}H_{21}N$ hinweisende Zusammensetzung und läßt sich mit Formaldehyd in ein nicht flüchtiges, dicköliges Diphenylmethan-Derivat und eine unverändert bleibende flüchtige Komponente $C_{13}H_{21}N$ zerlegen. Das Diphenylmethan-Derivat konnten wir ebensowenig wie beim Dimethyl-tetrahydrochinoliniumchlorid ana-

¹⁾ J. v. Braun, B. 42, 2219 [1909].

lysenrein fassen, glauben aber auf Grund der Analysen des Rohprodukts der Reduktion, daß es sich vom *N*-Propyl-tetrahydrochinolin ableitet, d. h. daß bei der Reduktion, wie zu erwarten war, der kleinere Methylrest und nicht der größere Propylrest eliminiert wird. Die flüchtige Komponente, deren Menge etwas über 60 % der Rohbase beträgt, siedet unter 14 mm konstant bei 117—118°, ist ziemlich geruchlos und zeichnet sich durch bläuliche Fluoreszenz aus.

0.1714 g Sbst.: 0.5140 g CO₂, 0.1760 g H₂O. — 0.1073 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 751 mm).

C₁₃H₂₁N. Ber. CO₂ 81.59, H 11.07, N 7.34.

Gef. » 81.78, » 11.49, » 7.78.

Sie liefert ölige Salze, vereinigt sich aber mit Jodmethyl unter energischer Reaktion zu einem nach einiger Zeit festwerdenden Jodmethylyat, das in Alkohol leicht löslich ist und nach der Reinigung bei 76° schmilzt.

0.1346 g Sbst.: 0.0509 g J (nach Dennstedt).

C₁₄H₂₄NJ. Ber. J 38.10. Gef. J 37.82.

Sehr charakteristisch ist die dem Jodmethylyat entsprechende Platinchlorid-Doppelverbindung: sie fällt als gelber Niederschlag aus, löst sich leicht in heißem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Form prachtvoller Blättchen ab, die bei 173—174° schmelzen.

0.1555 g Sbst.: 0.0371 g Pt.

C₂₈H₄₈N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 23.77. Gef. Pt 23.86.

Farbenreaktionen zeigt die neue Base ebensowenig wie das [Phenyl-propyl]-dimethyl-amin. Daß sie einheitlich ist, ließ sich durch ihre völlig quantitative Umwandlung in das einheitlich schmelzende Jodmethylyat beweisen. Daß sie der fettaromatischen Reihe angehört und zwar das [Phenyl-propyl]-methyl-propyl-amin, C₆H₅·(CH₂)₃·N(CH₃)·C₃H₇, darstellt, konnte leicht dadurch gezeigt werden, daß die — ziemlich träge verlaufende — Einwirkung von Propyljodid auf [Phenyl-propyl]-dimethyl-amin zum selben quartären Jodid vom Schmp. 76° und weiterhin zum selben Platindoppelsalz führte.

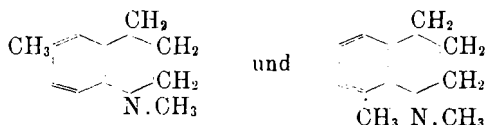
Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumchlorid und Natriumamalgam.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf das Umsetzungsprodukt von Cblorsilber mit Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid erfolgt energischer wie bei der Dimethyl- und der Methylpropyl-Verbindung. Das Produkt der Reduktion siedet unter 14 mm völlig konstant bei 118°, besitzt die genaue Zusammensetzung des Kairolins, liefert das Pikrat dieses letzteren vom Schmp. 140° und das Jodmethylyat vom Schmp. 173.5° und wird mit Formaldehyd restlos in das mit

Wasserdampf nicht flüchtige Diphenylmethan-Kondensationsprodukt übergeführt: die nach früheren Versuchen des einen von uns¹⁾ bei der Reaktion mit Bromcyan zutage tretende geringe Haftfestigkeit der ungesättigten Allylgruppe am Stickstoff offenbart sich also auch in charakteristischer Weise bei der reduktiven Abspaltung.

N-Dimethyl-tetrahydro-*para*- und -*ortho*-toluchinolinium-chlorid und Natriumamalgam.

Zur Darstellung der beiden quartären Verbindungen gingen wir aus vom *p*- und *o*-Toluchinolin, führten sie über in die Jodmethyle, reduzierten diese zu den hydrierten Basen:



und vereinigten letztere schließlich mit Methyljodid.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf *p*-Toluchinolin geschieht zweckmäßig bei Gegenwart von Benzol und verläuft bei zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade quantitativ. Wenig ergiebig ist dagegen die Reduktion, die in bekannter Weise mit der doppelten Gewichtsmenge Zinn und der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure vorgenommen wird: denn sie liefert das — sich sehr schwer mit Wasserdampf verflüchtigende — *p*-Methyl-kairolin in einer Ausbeute von nur 25 %. Es siedet unter 14 mm bei 130°, bei 756 mm bei 264—265° und zeichnet sich durch schöne blaue Fluoreszenz aus.

0.2041 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.79.

Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 152°, das in heißem Wasser etwas lösliche Platinsalz zeigt den Schmp. 175°, das sich leicht bildende Jodmethylat endlich wird von Alkohol schwer gelöst und zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 224°.

0.0755 g Sbst.: 0.0318 g J (nach Dennstedt).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N} \cdot \text{J}$. Ber. J 41.89. Gef. J 42.12.

Mit *o*-Toluchinolin vereinigt sich Jodmethyl viel langsamer wie mit der *para*-Verbindung, so daß nach 6-stündigem Erwärmen im Rohr auf 100° 20% noch unverbunden bleiben; die Reduktion mit Zinn und Salzsäure auf der anderen Seite geht mit weit besserer Ausbeute (53%) vor sich. Das *o*-Methyl-kairolin siedet unter 22 mm bei

¹⁾ J. v. Braun, B. 33, 2728 [1900].

127°, bei 756 mm bei 247–248° und fluoresciert auch, wenngleich schwächer wie das *p*-Methyl-kairolin.

0.1877 g Sbst.: 14.4 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{11}H_{15}N$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.83.

Das Pikrat stellt rote, bei 156° schmelzende Krystalle dar, das Platinsalz ist nur wenig in heißem Wasser löslich und schmilzt bei 208° (ber. 26.67 Pt, gef. 26.63 Pt), das Jodmethylat endlich bildet sich viel langsamer wie in der *para*-Reihe, ist in Alkohol leichter löslich und schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther bei 189°.

0.1475 g Sbst.: 0.2578 g CO_2 , 0.0826 g H_2O . — 0.1548 g Sbst.: 0.0645 g J.

$C_{12}H_{18}NJ$. Ber. C 47.48, H 5.94, J 41.89.

Gef. » 47.72, » 6.27, » 41.67.

Werden die quartären Jodide der *para*- und der *ortho*-Reihe mit Chlorsilber in die Chloride verwandelt, diese in konzentrierter Lösung mit Natriumamalgam reduziert und die basischen Produkte der Reduktion mit etwa der zwanzigfachen Menge Wasser durchgeschüttelt, so nimmt dieses in beiden Fällen dasselbe Amin auf: es wird mit Alkali abgeschieden und liefert mit Jodmethyl unter lebhafter Reaktion dasselbe quartäre, leicht in Alkohol lösliche Jodmethylat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 150° schmilzt (eine Mischprobe der beiden Jodide ergab keine Depression) und die Zusammensetzung $C_{13}H_{22}NJ$ besitzt.

0.1029 g Sbst.: 0.1851 g CO_2 , 0.0710 g H_2O , 0.0421 g J.

$C_{13}H_{22}NJ$. Ber. C 48.40, H 6.90, J 39.8.

Gef. » 48.85, » 7.23, » 39.95.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, kann es sich nur um das quartäre Jodid des *m*-Tolylpropyldimethylamins, *m*- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$ handeln; als fettaromatisches Amin muß es in Wasser etwas löslich sein, im Gegensatz zu den im Benzolkern methylierten Kairolinen, die aller Wahrscheinlichkeit nach als Begleiter mitentstehen, deren quantitative Abtrennung aber wegen der besetzten *para*- und *ortho*-Stellung schwieriger durchzuführen sein wird, als in allen den Fällen, wo man es mit einem unbesetzten Benzolkern zu tun hat.