

Bezug auf ihre Anziehungsgrösse unterscheiden, darüber ist bisher gar keine Ansicht ausgesprochen worden. Jedenfalls ist die Verschiedenheit von sehr feiner Art, so dass dieselbe z. B. nach den neuesten Untersuchungen Brühl's refractometrisch garnicht nachweisbar ist ¹⁾).

Dass dem Begriff der potentiellen Valenz keine klare physikalische Vorstellung ²⁾ zu Grunde liegt, scheint mir kein Hinderniss zu sein, welches ihrer Einführung im Wege steht. Sie hat — zunächst wenigstens — ihre Aufgabe erfüllt, wenn sie der Annahme zum Ausdruck verhilft, dass neben dem gewöhnlichen Valenzzustand, wie er in der aliphatischen Reihe auftritt, noch ein zweiter existirt. Diese Annahme hat überdies den nicht zu unterschätzenden Vorzug, dass sie den Kampf zwischen den verschiedenen Benzolformeln ³⁾ zum Schweigen bringt, indem sie an die Gegenstandslosigkeit desselben erinnert. Das centrische Symbol ist die höhere Einheit, in welcher alle übrigen Formeln zusammengefasst sind.

328. Eug. Bamberger und P. Wulz: »Ueber Homologe des Tetrahydrochinolins«.

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

[IV. Mittheilung: Ueber hydrirte Chinoline.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Um den Gültigkeitsbereich des Hydrirungsgesetzes innerhalb der Chinolinreihe zu prüfen, haben wir eine Reihe von Homologen des Tetrahydrochinolins dargestellt und einer genaueren Untersuchung unterzogen. Das Resultat war das erwartete: die Herrschaft jenes Gesetzes hat sich für alle Substanzen, welche überhaupt Gegenstand der Prüfung waren, unbedingt nachweisen lassen. An der Hand desselben war es sogar möglich, in Bezug auf das Verhalten gewisser, bereits bekannter Benzolabkömmlinge neue Thatsachen vorherzusagen,

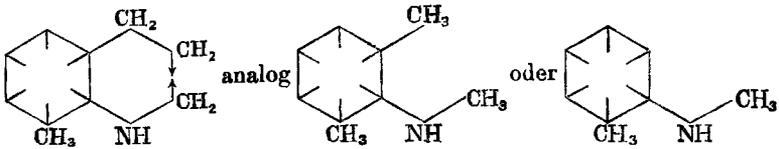
¹⁾ Zeitschr. für physik. Chemie 7, 184, 185 und diese Berichte XXIII, 666. Nach v. Baeyer bedingen gerade die centrischen Valenzen vermöge des »inneren Druckes« die Beständigkeit des Ringsystems.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 42, 206.

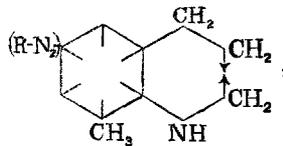
³⁾ resp. Pyridin-Naphtalin- und Chinolinformeln.

deren Richtigkeit sich aus dem Inhalt der nachfolgenden Mittheilung ergeben wird.

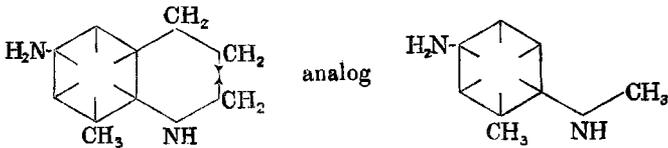
Orthotoluchinolin wurde durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in das Tetrahydrür übergeführt. Wie das Hydrirungsgesetz es verlangte, zeigte diese Base die Charaktere eines methylirten Orthotoluidins.



Bei Ausschluss von Mineralsäuren¹⁾ der Einwirkung eines Diazosalzes überlassen, liefert es eine schön krystallisirende Diazoamidoverbindung von der Formel $C_{10}H_{12}:N(N_2-R)$; in Form des neutralen oder mit Säure versetzten Chlorhydrats dagegen einen Azofarbstoff — und zwar mit derselben Leichtigkeit wie Tetrahydrochinolin²⁾ —



dessen Constitution aus der Natur eines seiner Spaltungsproducte, des *p*-Amidotetrahydro-*o*-toluchinols



hervorgeht. Dass in diesem thatsächlich ein paraamidirtes Hydrochinolin vorliegt, ist ebensowohl durch die auffällige Aehnlichkeit mit dem Paraamidotetrahydrochinolin³⁾ wie durch seine später zu beschreibenden Paraphenylendiaminreactionen verbürgt.

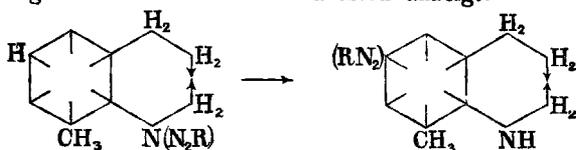
Auch das Verhalten der oben erwähnten Diazoamidverbindung lässt den Parallelismus zwischen Tetrahydroorthotoluchinolin und Orthotoluidin sehr deutlich erkennen; versetzt man die alkoholische Lösung derselben mit einem Tropfen Salz- oder Schwefelsäure, so

¹⁾ Durch Zusatz von Natriumacetat z. B. erreichbar.

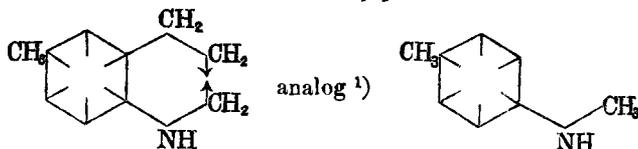
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 24.

³⁾ Ziegler, diese Berichte XXI, 862, und Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 25.

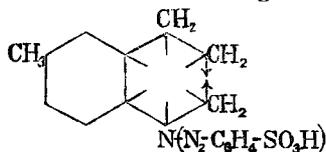
tritt momentan eine intensiv violettere Färbung auf, welche die »Umlagerung« in den isomeren Azofarbstoff anzeigt:



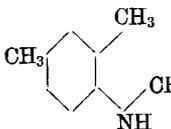
Durchaus verschieden von dem Verhalten des Tetrahydroorthotoluchinolins ist dasjenige der isomeren Parabase. Dieselbe erweist sich bis in's Kleinste als Analogon des — in der folgenden Mittheilung genauer charakterisirten — Methylparatoluidins:



Schon die äusseren Reactionserscheinungen, welche die Einwirkung der Diazosalze begleiten, sind hier wesentlich anders als beim Orthokörper. Während sich dieser — in Form des neutralen Chlorhydrats mit diazotirter Sulfanilsäure versetzt²⁾ — augenblicklich intensiv röthet, scheidet die Parabase unter gleichen Bedingungen zunächst nur eine milchige, langsam zu gelblichen Flocken sich verdichtende Trübung der sulfirten Diazoamidoverbindung ab

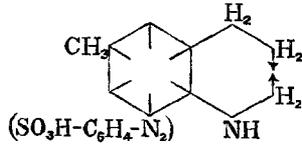


und erst allmählich gesellen sich derselben geringere Mengen des isomeren Azofarbstoffs hinzu: man erkennt deutlich den Widerstand, welchen die in Parastellung befindliche Methylgruppe dem Eintritt des Substituenten entgegensetzt. Vermindert man aber diesen Widerstand, indem man von vornherein für Anwesenheit freier Mineralsäure sorgt, so tritt zwar im ersten Moment auch dann keine Färbung auf, allein schon nach wenigen Secunden nimmt die Flüssigkeit einen

1) Eigentlich analog ist ; doch ist die kohlenstoffständige Methylgruppe im Allgemeinen ohne Bedeutung.

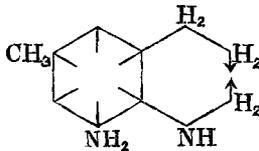
2) Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Tetrahydro-*p*-toluchinolin vgl. die folgende Mittheilung.

grünlich grauen Ton an, welcher allmählich durch Grauviolett in reines Violett übergeht und nach kurzer Zeit findet man die nun in überwiegender Menge gebildete isomere Farbsäure

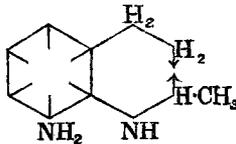


in Form eines glänzend schwarzen Pulvers an Boden und Wandung des Gefäßes reichlich abgeschieden.

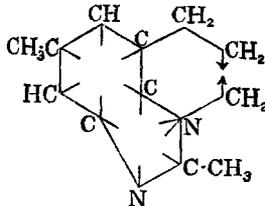
Die Richtigkeit der hier benutzten Farbstoffformel haben wir wieder durch die Untersuchung der Spaltungstücke mit Sicherheit feststellen können. Neben Sulfanilsäure findet man ein vierfach hydrirtes Orthoamido-*p*-toluchinolin



dessen Homologie mit dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Tetrahydroorthoamidochinaldin



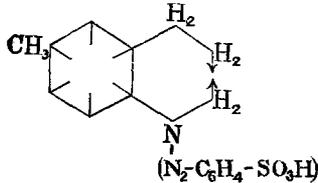
in verschiedenen Reactionen unzweifelhaft zum Ausdruck kommt. Nicht nur zeigt die durch Reduction der Farbsäure erhaltene Base die charakteristische Rothfärbung der Orthodiamine auf Zusatz von Oxydationsmitteln, sondern sie liefert auch mit kochendem Eisessig ein dem zuvor charakterisirten genau entsprechendes Chinimidazol



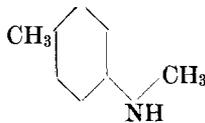
welches in seinen Functionen keine Unterschiede von den Imidazolen (Anhydrobasen) der Benzolreihe erkennen lässt.

Den der Farbstoffbildung entgegenwirkenden Einfluss der Methylgruppe des hydrirten Paratoluchinolins haben wir übrigens nicht nur

an den äusseren Erscheinungen verfolgen können, welche die Entstehung der Farbsäure begleiten, sondern vor allen Dingen an den gleichzeitig mit dieser gebildeten Reactionsproducten. Im Filtrat derselben trifft man nämlich eine isomere Säure an, deren gesamtes Verhalten das Vorliegen einer sulfirten Diazoamidoverbindung



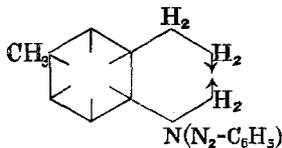
unzweifelhaft beweist. Das Auftreten eines derartigen Körpers unter Bedingungen, welche der Entstehung von Diazoamidoverbindungen so ungünstig sind, nämlich bei Anwesenheit reichlicher Mengen freier Mineralsäure beweist deutlicher als alles Uebrige die Wirksamkeit der paraständigen Methylgruppe. Unsere Theorie verlangt das gleiche Verhalten von einem methylirten Paratoluidin



und in der That wird man in der — in der nachfolgenden Abhandlung zu gebenden — Charakteristik dieses Körpers lediglich eine Wiederholung der hier angedeuteten Reactionen des hydrirten Paratoluchinolin^s finden.

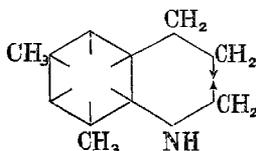
Das die Farbsäure begleitende Isomere zeigt alle typischen Charaktere einer Diazoamidoverbindung: es verpufft beim Erhitzen, es zersetzt sich unter dem Einfluss von Mineralsäuren in Stickstoff, Phenolsulfosäure und Tetrahydro-*p*-toluchinolin, es färbt sich mit schmelzendem Resorcin roth u. s. w.

Bei Anwesenheit einer Mineralsäure — sei es nun der als Folge der Reaction zwischen Diazokörper und Hydrochinolinsalz freiwerdenden oder aber zugleich der von vornherein hinzugefügten — entsteht also stets ein Gemenge von sulfirter Amidoazo- und Diazoamidoverbindung. Bei Ausschluss von Mineralsäure dagegen — z. B., wenn man essigsäures Natrium zu dem Gemenge von Diazobenzolchlorid und Chinolinbase hinzusetzt — entsteht lediglich die prächtig krystallisierende Diazoamidoverbindung.

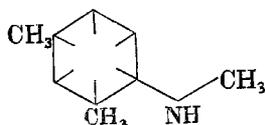


In diesem Fall unterscheidet sich der Reaktionsverlauf begreiflicher Weise nicht von demjenigen, welcher oben für das Tetrahydroorthotoluchinolin angegeben wurde. Indess lässt die Diazoamidverbindung der Parareihe die stark ausgeprägte Umlagerungsfähigkeit des isomeren Orthokörpers (s. oben) vermissen, was bei der Stellung der Methylgruppe nicht Wunder nehmen kann und die Paratoluidinnatur des hydrirten *p*-Toluchinolins von Neuem beweist.

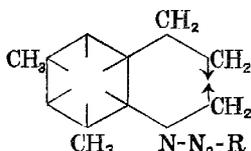
Als drittes und letztes Versuchsobject diente unseren Versuchen das zweifach — in der Ortho- und in der Parastellung — methylierte Tetrahydrochinolin



welches bei der Einwirkung von Diazokörpern die Functionen seines monocyclischen Analogons, des asymmetrischen Xylidins von der Formel



erkennen liess. Die Fähigkeit zur Farbbildung ist hier, wo Ortho- und Parastellung mit Methylgruppen besetzt sind, gänzlich erloschen und man erhält, wenn überhaupt eine Reaction erfolgt, lediglich die Diazoamidverbindung:



Diese färbt sich weder in alkoholischer Lösung noch in wässriger Suspension auf Zusatz von Mineralsäuren — natürlicher Weise, denn der »Umlagerung« in den isomeren Azofarbstoff stehen ja die beiden Methylgruppen hindernd im Wege.

Dass die von uns gewählten Basen, Tetrahydroortho- und paratoluchinolin und ebenso asymmetrisches Tetrahydroxylochinolin die vier additionellen Wasserstoffatome im sogenannten Pyridinring tragen, war zwar von vornherein sehr wahrscheinlich — Chinolinbasen nehmen bekanntlich bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure den Wasserstoff stets in diesem auf — wir haben es jedoch in jedem einzelnen Falle durch Darstellung der betreffenden Acetyl-, Nitroso- und Diazoamidverbindung unzweifelhaft dargethan.

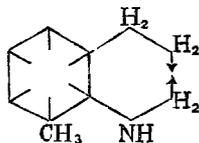
Das Ergebniss dieser Untersuchung ist also — kurz gesagt — folgendes:

Tetrahydro-*o*-toluchinolin ist seinen Functionen nach ein alkylirtes Orthotoluidin,

Tetrahydro-*p*-toluchinolin ist seinen Functionen nach ein alkylirtes Paratoluidin,

Tetrahydro-*o-p*-Xylochinolin ist seinen Functionen nach ein alkylirtes *as.* Xylidin.

Tetrahydroorthotoluchinolin



20 g *o*-Toluchinolin¹⁾, unter einem Druck von 720 mm bei 244—245° siedend, (Skraup giebt 247.3—248.3° bei 751 mm an) wurden in 100 g 38procentiger Salzsäure gelöst und allmählich in das erwärmte Gemisch von 55 g Zinngranalien und 100 g Salzsäure eingetragen. Schon nach Zusatz einer geringen Menge schied sich ein Brei feiner Nadelchen aus, so dass man nachträglich abermals 100 g hinzugeben musste. Da ein Theil des Metalls von dem Krystallbrei umschlossen und der Einwirkung der Säure entzogen wurde, sorgte man durch erneuten Zusatz für Ergänzung des Zinns. Nachdem alles Metall durch anhaltendes Kochen in Lösung gebracht war, liess man erkalten; die reichlich ausgeschiedene Krystallmasse des Zinndoppelsalzes wurde abgeseugt, mit Natronlauge zersetzt und die Hydrobase mit Hilfe eines Dampfstroms isolirt; aus dem Filtrat des Zinnsalzes konnte noch eine weitere (geringe) Menge derselben gewonnen werden.

Da die einmalige Behandlung mit Zinn und Salzsäure, wie wir durch eine Analyse²⁾ des so erhaltenen Tetrahydroorthotoluchinolins feststellten, zur vollständigen Reduction nicht ausreicht, so wurde die Operation mit der dem Dampfdestillat durch Aether entzogenen Base wiederholt. Erst dann erwies sich dieselbe frei von unangegriffenem Ausgangsmaterial. Ueber festem Kali getrocknet, siedet sie scharf bei 255—257° (717 mm). Die Siedepunkt-erhöhende Wirkung der addirten Wasserstoffatome tritt hier also ebenso zu Tage wie beim Chinolin³⁾.

1) Näheres über Darstellung der Toluchinoline s. Wulz, Inaug.-Diss. München, 1891. Die Ausbeute bei der Chinolisirung wird nach den neuesten Angaben Noelting's (diese Berichte XXIII, 3654) durch Verlängerung der Digestionsdauer (bis auf 20 St.) wesentlich erhöht.

2) Bei welcher $\frac{7}{10}$ Procent Wasserstoff zu wenig erhalten wurden.

3) Auch bei den Homologen, s. später.

Die Base stellt ein farbloses, scharf riechendes Oel dar, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt und durch den Luftsauerstoff schnell gelb gefärbt wird. In Wasser ist es ziemlich schwierig, in organischen Solventien leicht löslich.

0.1952 g gaben 0.4759 g Kohlensäure und 0.1258 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N$	Gefunden
C	81.63	81.53 pCt.
H	8.84	8.79 »

Das Chlorhydrat $C_{10}H_{13}N, HCl$ wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte, ätherische Lösung der Base in undeutlichen, schneeweissen Kryställchen erhalten. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol nahm die mit Aether gewaschene Substanz die Form prachtvoll diamantglänzender, dünner Täfelchen vom Schmelzpunkt 214° an. Aus 10 g *o*-Toluchinolin erhielt man 7.5 g chemisch reines Chlorhydrat.

In Chlorform, besonders heissem, ist es leicht löslich; ebenso in kochendem Alkohol, erheblich weniger in kaltem; sehr leicht in Wasser, unlöslich in Benzol, Aether, Ligroin.

Die angesäuerte Lösung färbt sich mit etwas Kaliumbichromat erst braungelb, später dunkel braungrün, mit Eisenchlorid anfangs gelbbraun, allmählich dunkelbraun mit olivgrüner Nuance.

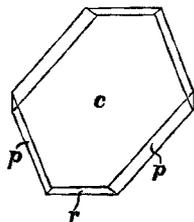
0.3109 g gaben 0.2404 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_{14}NCl$	Gefunden
Cl	19.35	19.13 pCt.

Bezüglich der Krystallform hatte Hr. Prof. Haushofer die Güte, uns Folgendes mitzutheilen:

»System: monoklin.

Eine Berechnung der morphologischen Constanten wurde wegen unzulänglicher Flächenentwicklung unterlassen. Tafelförmige Krystalle von rhombischen Umrissen (Figur), an welchen die Winkel



$$p : c = 112^{\circ} 26'$$

$$p : p = 66^{\circ} 0'$$

sehr genau gemessen werden konnten, während die Fläche *r* stets stark gewölbt war und eine Messung nicht gestattetete; annäherungsweise wurde

$r : c = 37^{\circ}$ gefunden.

Acetyltetrahydro-*o*-toluchinolin $C_{10}H_{12} = N(COCH_3)$

durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid bereitet, wurde durch Destillation als farbloses Oel erhalten, welches leicht zu schönen, glasglänzenden Prismen erstarrte.

Es siedet bei 297—299° (718 mm) unzersetzt und schmilzt bei 53—54°. An der Luft färben sich die weissen Krystalle in feuchtem Zustande allmählich bläulich. In Wasser sind sie wenig, in Alkohol, Ligroin, Benzol etc. leicht löslich.

0.1304 g gaben 8.6 ccm Stickstoff, Barom. 709 mm, Temp. 4.5°.

Ber. für $C_{12}H_{15}NO$	Gefunden
N 7.41	7.53 pCt.

Nitrosotetrahydro-*o*-toluchinolin $C_{10}H_{12}=N(NO)$

wird zunächst als gelblich gefärbtes Oel erhalten, wenn man die wässrige Lösung von 1 g Chlorhydrat mit einer Lösung von 0.37 g Natriumnitrit unter Kühlung und Umrühren versetzt. Die ätherische Lösung hinterlässt das Nitrosamin nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in nahezu farblosen, dünnen sechsseitigen Tafeln, welche die Liebermann'sche Reaction zeigen.

Aus den üblichen organischen Solventien, welche es sämtlich leicht aufnehmen, krystallisirt es in dünnen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 51°. Besonders schöne Individuen werden aus der langsam verdunstenden alkoholischen Lösung erhalten; soweit die sehr flächenreichen, aber ungleichmässig entwickelten und meist verkümmerten Krystallexemplare erkennen liessen, scheinen dieselben nach Angabe von Hrn. Prof. Haushofer dem monoklinen System anzugehören.

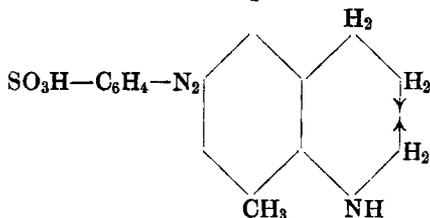
0.2615 g gaben 37 ccm Stickstoff, Barom. 711 mm, Temp. 6.5°.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 15.91	16.04 pCt.

Benzoldiazoamidotetrahydro-*o*-toluchinolin, $C_{10}H_{12} = N(N_2C_6H_5)$.

Eine wässrige Emulsion der Base — bereitet aus 2 g ihres salzsauren Salzes und 7 g Natriumacetat — wurde unter Kühlung und Umschütteln mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid vermischt. Die Diazoamidoverbindung scheidet sich sofort als orangegelbe Trübung ab, welche sich beim Schütteln an den Wänden ölförmig festsetzt. Die ätherische, mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterlässt einen Brei feiner, gelber Nadelchen, welche nach dem Aufstreichen auf Thon bei 99° schmelzen. Zum Umkrystallisiren reichte die Substanzmenge nicht aus.

Mit einer Spur Mineralsäure versetzt, färbt sich die alkoholische Lösung — Alkohol löst die Verbindung ebenso wie die übrigen organischen Solventien leicht auf — momentan violettroth, indem der isomere Azofarbstoff gebildet wird (s. die Einleitung). Die Substanz zeigt alle typischen Reactionen der Diazoamidoverbindungen: Rothfärbung mit schmelzendem Resorcin, violettrothe Färbung auf Zusatz von Eisessig und α -Naphtylamin, Spaltung durch Säuren in Stickstoff, Phenol und die ursprüngliche Base etc. . .

Tetrahydro-*o*-toluchinolin-*p*-azobenzolsulfosäure

2 g salzsaures Tetrahydro-*o*-toluchinolin wurden in wässriger Lösung und unter Kühlung mit einer wässrigen Suspension der gleichen Menge fein unter Wasser verriebener *p*-Diazobenzolsulfosäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich — gerade wie beim Tetrahydrochinolin — momentan roth und setzt in kurzer Zeit braunviolette, flimmernde Nadelchen ab. Zur vollständigen Abscheidung bedarf es einiger Stunden; nach dieser Zeit ist das Filtrat gelbbraun und durch Kochsalz nicht fällbar.

Die Farbsäure löst sich auch in heissem Wasser nur wenig auf und zwar mit orangerother Farbe; leicht in Alkalien, deren dunkelgefärbte heisse Lösung sie auf Zusatz von Salzsäure allmählich in federartig zusammenhängenden, dunkelvioletten Nadelchen von metallischem Oberflächenschimmer ausscheidet. Alkohol nimmt sie ziemlich schwierig mit fuchsinrother Farbe auf. Die Aehnlichkeit mit dem homologen Farbstoff aus Tetrahydrochinolin¹⁾ ist unverkennbar.

Aus 2 g Hydrochlorat wurden 3.1 g Farbsäure erhalten. Die Theorie verlangt 3.6 g.

Sie färbt Seide und Wolle in saurem Bade orange gelb und zeigt die schlechten, tinctoriellen Eigenschaften der Tropäoline in erhöhtem Maasse.

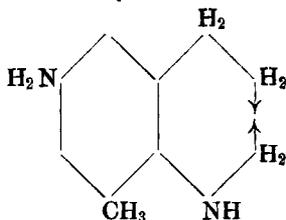
Das Natriumsalz, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, wird durch Aussalzen der wässrigen Lösung in ziegelrothen Flocken erhalten, welche bald flimmernd werden und sich allmählich in dünne, stark glänzende Blättchen von grünem Oberflächenschimmer verwandeln.

Die Farbsäure ist schwer verbrennlich.

- I. 0.2228 g gaben 24.7 ccm Stickstoff, Barom. 718 mm, Temp. 17°.
 II. 0.1803 g gaben 20.5 ccm Stickstoff, Barom. 716 mm, Temp. 20°.

Ber. für C ₁₆ H ₁₇ N ₃ SO ₃	Gefunden	
	I.	II.
N	12.69	12.25 pCt.

¹⁾ Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 24.

p-Amidotetrahydro-*o*-toluchinolin

Der Farbstoff wird mit Wasser angerieben, damit aufgekocht — auf 30 ccm nimmt man etwa 1 g Farbstoff — und unter beständigem Sieden so lange mit einer Lösung von 40 g Zinnsalz in 100 g starker Salzsäure versetzt, bis die dunkelrothe Farbe verschwunden ist. Dabei geht alle Substanz in Lösung. Auf 1 g derselben werden etwa 8 ccm der Reductionsflüssigkeit verbraucht.

Der abgekühlten und mit Natronlauge versetzten Lösung wird die Spaltbase durch vier- bis fünfmaliges Ausäthern entzogen. Die ätherische, mit Kali getrocknete und gekühlte Lösung scheidet das Chlorhydrat beim Einleiten von Salzsäure als schmutzigen, bald heller werdenden, zum Schluss fleischfarbigen Niederschlag ab. Da er schnell verschmiert, ist rasche Filtration geboten.

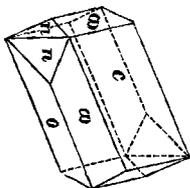
Er wird sofort auf Thon gestrichen, schnell mit kochendem Alkohol übergossen und durch tropfenweisen Zusatz von Wasser in Lösung gebracht. Setzt man nun Aether bis zur eben beginnenden Trübung hinzu, so erhält man das Salz in sehr schönen, glasglänzenden Prismen von theilweise beträchtlicher Grösse, welche zunächst gelblich gefärbt sind, durch nochmalige Reinigung aber farblos werden. Sie schmelzen noch nicht bei 310°.

0.2386 g gaben 0.2889 g Silberchlor.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 HCl$
Cl 30.21

Gefunden
29.96 pCt.

Ueber die Krystallform dieses Salzes theilte uns Herr Dr. de Neufville — dem wir auch hier unsern verbindlichsten Dank aussprechen — Folgendes mit:



System: monosymmetrisch

$a : b : c = 2.3876 : 1 : 8830$

$\beta = 77^\circ 46.9'$

Beobachtete Formen:

$\omega = (111)$; $o = (\bar{1}11)$; $c = (001)$; $n = (120)$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis ausgebildet; die letztere ist fast immer etwas gekrümmt. Die Reflexe am Goniometer waren ziemlich gut.

$n : n = (120) : (\bar{1}\bar{2}0)$	$98^{\circ} 48'$
$c : n = (001) : (120)$	$*82^{\circ} 5'$
$c : \omega = (001) : (111)$	$*67^{\circ} 19'$
$\omega : \omega = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$*116^{\circ} 39'$

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

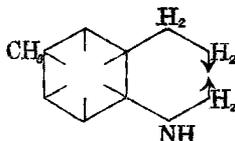
Die Base zeigt — ebenso wie ihr niederes Homologes¹⁾ — alle typischen Eigenschaften eines Paraphenylendiamins:

1. Schwefelwasserstoff ruft in der mit etwas Salzsäure und Eisenchlorid versetzten Lösung eine prachtvoll violette Färbung (Thionin) hervor.
2. Bei Gegenwart von Anilin in essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat versetzt, färbt sich die Base intensiv grün (Indamin).
3. Diese Farbe geht beim Erwärmen der Flüssigkeit in das charakteristische Roth (Saffranin) über.
4. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats wird auf Zusatz von salzsaurem *m*-Tolyldiamin und Kaliumbichromat tiefblau und sondert ebenso gefärbte Flocken ab (Tolylenblau).
5. Dieser Farbstoff verwandelt sich beim Kochen der Flüssigkeit durch Violett in Roth (Tolylenroth).

Das Tetrahydro-*p*-amido-*o*-toluchinolin färbt sich in salzsaurer Lösung auf Zusatz von etwas Eisenchlorid prachtvoll smaragdgrün — gerade wie das homologe *p*-Amidotetrahydrochinolin.

Unsere Base hat bereits Ziegler²⁾ — wie es scheint aber nur in sehr geringer Menge — in Händen gehabt, jedoch kaum untersucht; den von ihm angegebenen Schmelzpunkt des Chlorhydrats (166°) können wir nicht bestätigen (s. oben). Er erhielt sie durch Reduction des *p*-Nitrosotetrahydro-*o*-toluchinolins.

Tetrahydroparatoluchinolin



Zur Reduction diente *p*-Toluchinolin, welches wir nach Skraup's Angaben herstellten. Dabei beobachteten wir, dass, nachdem bereits alles unveränderte Nitrotoluol aus der sauren Flüssigkeit durch einen Dampfstrom entfernt war, noch ein mit sehr schwach basischen Eigenschaften ausgestatteter Körper in weissen, glänzenden Blättchen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 28.

²⁾ Diese Berichte XXI, 866.

übergang, welcher — dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen — Diparatolylamin¹⁾ sein dürfte, das sich bei 79° verflüssigen soll. Seine Entstehung würde sich aus der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf *p*-Toluidin erklären lassen.

Unser *p*-Toluchinolin siedete genau bei 256° (715 mm). Skraup giebt 257.4—258.6° an, für 745 mm²⁾.

Die Lösung von 25 g in 115 g Salzsäure (38 pCt.) wurde allmählich und unter beständigem Kochen in ein Gemisch von 70 g Zinn und 115 g Salzsäure eingetragen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung etwas nachgelassen, folgten noch 115 g Salzsäure. Man kochte bis zur vollständigen Lösung, dampfte auf die Hälfte des ursprünglichen Volums ein, saugte den beim Erkalten abgeschiedenen aus strahlenförmig angeordneten Nadeln bestehenden Krystallbrei des Zinndoppelsalzes ab, schlemmte ihn mit Wasser auf und zersetzte ihn mit Natronlauge. Ein Dampfstrom entführte nun die Hydrobase in Form eines gelblichen Oels, das noch erhebliche Mengen unveränderten Ausgangsproducts einschloss und daher einer abermaligen Reduction unterzogen werden musste. Jetzt ging die Base, im Dampfstrom destillirt, sofort in festen Zustand über in Form weisser, atlasglänzender, bläulich fluorescirender Blättchen. Man isolirte sie durch öfteres Ausschütteln mit Aether und reinigte sie — eine vielleicht überflüssige Operation — durch Destillation.

Tetrahydro-*p*-toluchinolin geht bei 262.3° (712 mm) als ein sofort zu silberweissen, prismatischen Tafeln erstarrendes Oel über, welche den constanten Schmelzpunkt 38° zeigen. Bei langsamem Erkalten oder beim Krystallisiren von unreinerem Product wurden bis 2 qcm grosse, stark lichtbrechende, rhombische Platten erhalten.

Aebnliche Formen bilden sich aus den (leicht erfolgenden) Lösungen in Ligroïn, Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w.; breite, benzoësäureähnliche Nadeln erhält man nach längerer Zeit, wenn die stark verdünnte saure Lösung der Base mit Alkalien versetzt wird. Wasser nimmt nur wenig auf — noch weniger Salzlösungen.

0.2098 g gaben 0.1702 g Wasser und 0.6277 g Kohlensäure.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ N	Gefunden
C	81.63	81.66 pCt.
H	8.84	8.91 »

Das Chlorhydrat C₁₀H₁₃N, HCl fällt beim Einleiten von Salzsäure in die gekühlte ätherische Lösung der Base in weissen Nadelchen aus, welche mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Aether bis

¹⁾ Girard Laire Chapoteaut: Ann. Chem. Pharm. 140, 346; Gerber, diese Berichte VI, 446.

²⁾ Monatshefte für Chemie 2, 158.

zur eben beginnenden Trübung, so scheiden sich allmählich bis 2 cm lange, seideglänzende Nadeln aus, welche bei 189° schmelzen. Bisweilen erhält man auch glasglänzende Prismen.

In Alkohol und Wasser sind sie sehr leicht, in kaltem Chloroform schwer, in heissem leicht löslich; unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol.

Die neutrale Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief rothbraun mit olivgrünem Schimmer, nach einiger Zeit dunkler (bräunlich olivgrün), schliesslich rein olivgrün; die angesäuerte Lösung wird allmählich gelbbraun. Kaliumbichromat ruft in der mit Schwefelsäure versetzten Lösung nach einigen Augenblicken eine tiefrothbraune, später dunkelbordeauxrothe Färbung hervor, welche nach und nach einen grünlichen Ton annimmt.

0.1488 g gaben 0.1178 g Silberchlor.

Ber. für $C_{10}H_{14}NCl$	Gefunden
Cl 19.35	19.82 pCt.

Acetyltetrahydro-*p*-toluchinolin, $C_{10}H_{12} = N(COCH_3)$, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bereitet, stellt ein farbloses, zähflüssiges Oel dar, welches unter einem Druck von 719 mm bei 302—305° unzersetzt siedet. In organischen Solventien leicht, in Wasser kaum löslich.

0.2471 g gaben 16.4 ccm Stickstoff, Barom. 710 mm, Temp. 5.6°.

Ber. für $C_{12}H_{15}NO$	Gefunden
N 7.41	7.56 pCt.

Nitrosotetrahydro-*p*-toluchinolin, $C_{10}H_{12} = N(NO)$, wird ebenso wie das isomere Nitrosamin der Orthoreihe (s. oben) erhalten. Die getrocknete, ätherische Lösung hinterlässt es in schwach gelblichen, dünnen Tafeln, welche bei 65° schmelzen. Es löst sich leicht in kochendem Ligroin, aus welchem es beim Erkalten in Form übereinandergeschobener Lamellen auskrystallisirt; bei allmählichem Verdunsten der Mutterlauge bilden sich prachtvolle, bouquet- oder fächerartig von einem Punkt ausstrahlende, bis 2 cm lange Nadeln. Aus — leicht lösendem — Alkohol erhält man sehr charakteristische, strohgelbe, lange, platte Prismen.

Herr Professor Haushofer übernahm — wir danken ihm auch hier dafür — die krystallographische Untersuchung: »Kleine trübe Lamellen, welche dem monoklinen System angehören; ich fasse sie als Combination der basischen Fläche c mit dem Orthopinakoid a und dem negativen Hemitoma r auf. Als charakteristische Winkel sind gemessen $a:c = 108^\circ 41'$, $a:r = 144^\circ 30'$. Die Krystalle sind in der Richtung der Orthodiagonale gestreckt.

Als Nitrosamin zeigt es die Liebermann'sche Reaction.
 0.4836 g gaben 68.3 ccm Stickstoff, Barom. 711.5 ccm, Temp. 10°.
 Ber. für C₁₀H₁₂N₂O Gefunden
 N 15.82 15.91 pCt.

Benzoldiazoamidotetrahydro-*p*-toluchinolin,
 C₁₀H₁₂ = N(N₂C₆H₅),

wird ebenso wie der Orthokörper (s. oben) erhalten und hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers in Nadeln, welche aus Alkohol in schwach strohgelben, prächtig atlasglänzenden, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 74.5° krystallisiren. Sie sind leicht in organischen Solventien, nicht in Wasser löslich.

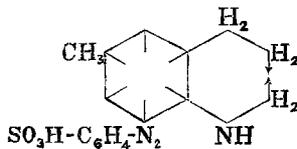
I. 0.1157 g gaben 17.5 ccm Stickstoff, Barom. 718 mm, Temp. 8°.
 II. 0.131 g gaben 0.368 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.

	Ber. für C ₁₆ N ₃ H ₁₇	Gefunden	
		I.	II.
N	16.73	17.28	— pCt.
C	76.50	—	76.61 »
H	6.77	—	6.88 »

Beim Erwärmen mit Säuren schmilzt die Substanz, es beginnt lebhafte Stickstoffentwicklung ohne wesentliche Farbstoffbildung — man beachte den Unterschied von dem isomeren Orthokörper — und in der Lösung ist Phenol und Tetrahydro-*p*-toluchinolin nachweisbar. Die Spaltung ist die für Diazoamidverbindungen charakteristische.

Die Substanz zeigt auch die übrigen Gruppenreactionen dieser Körperklasse: Röthung mit schmelzendem Resorcin, rothviolette Färbung mit α -Naphthylamin und Eisessig u. s. w.

Tetrahydro-*p*-toluchinolin-*o*-azobenzolsulfosäure



3 g Chlorhydrat werden in 40 g Wasser gelöst und mit 2 ccm rauchender Salzsäure (40 pCt.) versetzt. Dazu giebt man allmählich unter Kühlung 3 g Diazobenzolsulfosäure, welche mit etwas Wasser angerieben und in 100 g Wasser suspendirt sind. Zunächst tritt gar keine Färbung auf, allmählich wird die Flüssigkeit grünlich grau, dann grauviolett, zum Schluss rein violett. Bereits eine Stunde, nachdem alle Diazosäure eingetragen war, hatte sich ein schweres, krystallinisches, schwarzes Pulver abgesetzt; beim Reiben der Wandung mit dem Glasstab war ein metallisch glänzender, violetter Strich zu bemerken. Nach etwa 20stündigem Stehen in der Kälte — während welcher Zeit

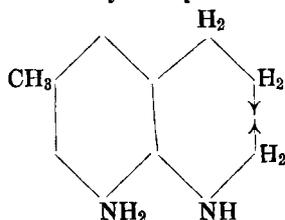
stets schwache Gasentwicklung und Schaumbildung stattfand — war alle Diazoverbindung verbraucht. Die nun abfiltrirte Farbsäure stellte nach dem Auswaschen und Trocknen ein dunkel violettes, fast schwarzes Krystallpulver dar. Sie wog 2.3 g. Da aus dem Filtrat 1.12 g Chlorhydrat (in Form von 0.9 g freier Base) zurückgenommen wurden, so betrug die Menge der Farbsäure 122 pCt. der salzsauren Hydrobase. Dass sich — im Gegensatz zum Orthokörper — ein so erheblicher Theil der Orthobase der Reaction entzieht, ist eine für den hindernden Einfluss der paraständigen Methylgruppe bezeichnende Erscheinung.

Der Farbstoff löst sich nicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol, etwas auch in Wasser und zwar mit tief weinrother Farbe, welche auf Zusatz von Mineralsäuren in Violett umschlägt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkel kirschroth, ähnlich diejenige in Alkalien. Das Natronsalz scheidet sich durch Kochsalz in prächtig bordeauxrothen Nadelchen von metallisch braungrünem Oberflächenschimmer ab.

Wolle und Seide werden in saurem Bade bordeauxroth gefärbt. 0.2838 g gaben 30.7 cem Stickstoff, Barom. 725 mm, Temp. 10°.

Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O_3$	Gefunden
N 12.69	12.35 pCt.

o-Amidotetrahydro-*p*-toluchinolin



Da manche Orthoazofarbstoffe — wie z. B. diejenigen des β -Naphthylamins — beim Kochen mit Säuren unter Stickstoffentwicklung wieder in die Base zurückverwandelt werden, welche zu ihrer Darstellung dient, so reducirten wir die Farbsäure in alkalischer Lösung. Portionen von je 1 g wurden in verdünnter, kochender Natronlauge gelöst und unter Umschütteln so lange mit Zinkstaub versetzt, bis die ursprüngliche dunkelrothe Farbe durch eine gelbe ersetzt war. Der erkalteten Flüssigkeit wurde die Spaltbase durch Aether entzogen und aus der ätherischen Lösung das Chlorhydrat hergestellt. Da dasselbe bei einem Filtrationsversuch sofort verschmierte, wurde die ätherische Flüssigkeit, in welcher es abgeschieden war, unmittelbar mit Alkohol versetzt und darauf durch Destillation von der Hauptmenge des Aethers befreit. Bei richtiger Wahl der Alkoholmenge löst sich das

Salz dabei auf und scheidet sich nun beim Erkalten in krystallisirter Form wieder aus. In anderem Fall muss noch mehr Alkohol zugefügt resp. nachher ein Theil desselben wieder entfernt werden.

Auf diese Weise gelingt es, das Chlorhydrat der gesuchten Base in Gestalt röthlich oder gelblich gefärbter, glasglänzender Prismen zu erhalten, welche durch nochmalige Krystallisation vollkommen farblos werden. Sie zersetzen sich bei 216° unter Gasentwicklung. Aus 5 g Farbsäure wurden 2.1 g des Salzes erhalten.

Die neutrale Lösung färbt sich mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat — wie die Orthodiamine des Benzols — augenblicklich tief bordeauxroth; ebenso beim Erwärmen mit einem Tropfen Salpetersäure, beim Erkalten schlägt diese Färbung in gelb um. Wenig Chlorkalk bringt ebenfalls ein tiefes Roth hervor, welches bei Zusatz weiterer Mengen in Gelb übergeht; beim Erwärmen bemerkt man Trübung.

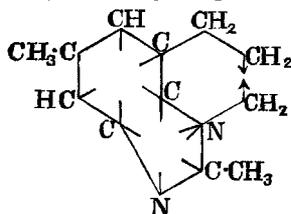
Auch Oxynaphtochinon gegenüber zeigt die Base das Verhalten eines alkylirten *o*-Phenylendiamins: versetzt man die alkoholische Lösung ihres Chlorhydrats mit essigsauerm Natrium und β -Oxy- α -naphtochinon, so tritt eine intensiv rothe Färbung auf, welche vermuthlich auf der Bildung eines Rosindons beruht¹⁾.

I. 0.1823 g lieferten 0.2225 g Chlorsilber.

II. 0.1653 g lieferten 17.6 cem Stickstoff, Barom. 733^o, Temp. 9^o.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$		Gefunden	
		I.	II.
Cl	30.21	30.19	— pCt.
N	11.91	—	12.1 >

α -Methyl-*m*-methyltetrahydroperichinimidazol²⁾



Um die Orthostellung der Amidogruppe in der durch Spaltung des Farbstoffs erhaltenen Hydrochinolinbase mit Sicherheit zu constatiren, wurde dieselbe der Einwirkung kochender Essigsäure unterzogen — denn wir haben kürzlich (s. die vorhergehende Mittheilung)

¹⁾ Vergl. Kehrman und Messinger, Journ. für prakt. Chem. 43, 269.

²⁾ In Bezug auf die Bezeichnung der Substituenten vergl. die folgende Mittheilung.

festgestellt, dass orthoamidirtes Tetrahydrochinolin unter diesen Bedingungen gerade wie Orthophenylendiamin, zu welchem es ja seinen Functionen nach gehört, in eine »Anhydrobase« verwandelt wird, für welche die Bezeichnung Chinimidazol eingeführt wurde.

0.8 g salzsaures *o*-Amidotetrahydro-*p*-toluchinolin wurden mit 2 g Eisessig, dem wenige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt waren, und 1 g entwässertem Natriumacetat eine viertel Stunde am Luftkühler gekocht. Die erkaltete, mit viel Wasser verdünnte Lösung schied die gebildete Base auf Zusatz von Ammoniak in gelbbraunen Flocken ab. Man schüttelte, ohne vorher zu filtriren, mit Aether aus, trocknete mit Kaliumhydroxyd und gewann durch Verdunsten des Lösungsmittels schwach gelblich gefärbte, seideglänzende Nadeln. Dieselben lösen sich sehr leicht in Alkohol und Chloroform, etwas schwieriger in Aether, schwer in Ligroin, selbst kochendem; beim Erkalten der Ligroinlösung krystallisiren sie in Form langer, weisser Nadeln oder kleiner, flacher, glänzender Prismen vom constanten Schmelzpunkt 163°. Das in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer lösliche Imidazol destillirt unzersetzt bei etwa 360°; der Schmelzfluss erstarrt zu zolllangen, glasglänzenden Prismen. Es sublimirt in prächtigen Nadeln. Die Analyse ergab:

I. 0.1693 g gaben 0.4801 g Kohlensäure und 0.1170 g Wasser.

II. 0.1850 g gaben 26.4 ccm Stickstoff, Barom. 713 mm, Temp. 23°.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	77.44	77.34	—	pCt.
H	7.53	7.68	—	»
N	15.01	—	15.08	»

Das Pikrat, in kaltem Wasser garnicht, in kochendem mässig leicht löslich, setzt sich beim Erkalten der Lösung als schweres, sandiges gelbes Krystallpulver zu Boden. Das Chromat, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, krystallisirt in schönen, glasglänzenden, gelben Nadelbüscheln.

Die Substanz hat die allgemeinen Eigenschaften der Imidazole: eine sehr beständige, in Säuren leicht lösliche Base, die ihre Abstammung von den Hydrochinolinen insofern verläugnet, als sie gegen Kaliumbichromat oder Eisenchlorid vollkommen unempfindlich ist.

Auch das, auf Zusatz von Platinchlorid sofort ausfallende Chloroplatinat ist ein sehr beständiger, gegen kochendes Wasser vollkommen resistenter Körper, welcher in letzterem leicht löslich ist und beim Erkalten in hell orangegelben, glasglänzenden Nadeln auskrystallisirt.

0.1495 g desselben — bei 100° getrocknet — hinterliessen 0.0374 g Platin

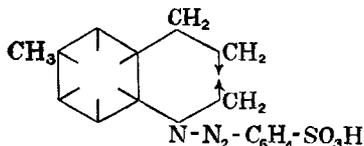
	Ber. für $[C_{10}H_{11}N_2(C_2H_5), HCl]PtCl_4$	Gefunden
Pl	24.93	25.02 pCt.

Vermöge der in der α -Stellung des Imidazolkerns stehenden Methylgruppe vermag die Base (s. die vorangehende Mittheilung) beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid ein Phtalon zu bilden, welches dem bekannten Chinolingelb in jeder Beziehung ähnlich ist. Die Schmelze erstarrt gegen 200° plötzlich zu einer Krystallmasse, welche den Farbstoff $C_{12}H_{11}N_2-CH:(C_2O_2 \cdot C_6H_4)$ beim Auskochen mit verdünnter Salzsäure als Nadelbrei hinterlässt. Derselbe ist in Aether und Alkohol selbst bei Siedetemperatur schwer löslich, erheblich leichter in Chloroform, Benzol und Eisessig, garrnigt in Wasser, Säuren und Alkalien. Er sublimirt in wolligen, gelben Nadeln und krystallisirt aus erkaltendem Eisessig in langen, seidenglänzenden, feinen Prismen von goldgelber Farbe, welche bei 310° noch nicht schmelzen.

0.1142 g gaben 9.9 ccm Stickstoff, Temp. 19.5° , Barom. 714 mm.

Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
N 8.92	9.31 pCt.

Sulfirtes Benzoldiazoamidotetrahydro-*p*-toluchinolin



entsteht — trotz der Anwesenheit reichlicher Mengen Mineralsäure — zugleich mit dem isomeren Farbstoff (s. oben) und findet sich in der Mutterlauge desselben. Man neutralisirt dieselbe mit Natronlauge, bis sie eben alkalisch ist, entfernt unverändertes Hydro-*p*-toluchinolin (0.9 g) durch Ausäthern und schlägt das Natriumsalz der in der Ueberschrift bezeichneten Diazoamidoverbindung durch partiellen Zusatz concentrirter Kochsalzlösung nieder. Dabei erhält man im ersten Präcipitat das gesuchte Salz, in Folge geringer Beimengungen des isomeren Farbsalzes (denn die Farbsäure ist in Wasser nicht unlöslich und daher auch in der Mutterlauge noch theilweise vorhanden) hellroth gefärbt¹⁾. Zur Entfernung des letzteren löst man den Niederschlag in Wasser und wiederholt die Behandlung mit Kochsalz. Schliesslich erhält man das Salz rein weiss.

¹⁾ Das Salz kann auch durch Behandlung mit Schwefelammonium auf dem Wasserbade, wobei allein der anhaftende Farbstoff zerstört wird, gereinigt werden, vergl. Bernthsen und Gosecke, diese Berichte XX, 924; von diesen wird auch eine Diazoamidoverbindung von weisser Farbe beschrieben.

Das Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum augenblicklich in krystallinischen Flocken aus, welche von selbst in flimmernde, weisse Blättchen übergehen.

0.1928 g ergaben 0.0551 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{12}N.N_2.C_6H_4.SO_3Ba$	Gefunden
Ba 17.18	16.81 pCt.

Dass hier eine sulfirte Diazoamidverbindung vorliegt, geht unzweifelhaft aus folgenden Reactionen hervor:

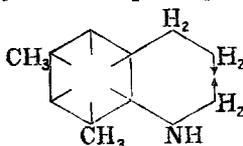
Das Natriumsalz verpufft beim Erhitzen.

In heisse verdünnte Schwefelsäure eingetragen, zersetzt es sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung und es bildet sich Tetrahydro-*p*-toluchinolin, an seinen Farbreactionen leicht erkennbar, zurück.

Beim Schmelzen mit Resorcin tritt die charakteristische rothe, beim Erwärmen mit Eisessig und α -Naphthylamin die violettrothe Farbe der betreffenden Sulfophenylazofarbstoffe auf.

Im Uebrigen verweisen wir auf die nachfolgende Abhandlung, in welcher ganz analoge Verhältnisse beim Methyl-*p*-toluidin ausführlicher behandelt werden.

Tetrahydro-ortho-, para-xylochinolin



o-p-Xylochinolin stellten wir nach Angabe von Berendt ¹⁾ — unter Anwendung von Nitrobenzol — dar. Es siedete unter einem Druck von 713 mm bei 264.5—265°. (Berendt 268—269°, ohne Angabe des Drucks.) Chlorid und Sulfat sind in Wasser erheblich schwerer löslich als die entsprechenden Salze der bisher behandelten Toluchinoline.

Arbeitsmethode und Reductionerscheinungen bei der Hydrirung sind dieselben wie beim *p*-Hydrotoluchinolin; die angewandten Mengenverhältnisse waren: 20 g Xylochinolin, 50 g Zinn und je 90 g Salzsäure von 38 pCt. Gehalt.

Die nach zweimaliger Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhaltene Base wurde in das Hydrochlorat übergeführt, welches aus erkalteuder Salzsäure in herrlichen, glasglänzenden Prismen von modellähnlicher Ausbildung anschoss. Einzelne Individuen erreichten das Gewicht von 0.75 g.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2716.

Hr. Dr. de Neufville übernahm mit gewohnter Liebenswürdigkeit die krystallographische Untersuchung:

System: rhombisch.

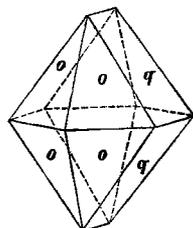
$$a : b : c = 0.6694 : 1 : 1.0880.$$

Beobachtete Formen:

$$[o = 111], \quad q = [021].$$

Ausserdem lagen noch Krystalle von prismatischem Habitus vor, die jedoch mit Aetzfiguren bedeckt am Goniometer nur schwache undeutliche Bilder gaben und deswegen nicht gemessen wurden. Der gemessene Krystall war von pseudohexagonalem, pyramidalem Aussehen und gab gute Bilder.

	Gemessen	Berechnet
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = *59^\circ 22'$		—
$o : o = 111 : 1\bar{1}\bar{1} = *54^\circ 8'$		—
$q : q = 021 : 0\bar{2}\bar{1} = 49^\circ 30'$		$49^\circ 22'$
$o : q = 111 : 021 = 50^\circ 5'$		$50^\circ 12'$



Vollkommen spaltbar nach der Basis und Andeutung von Spaltbarkeit nach dem Brachydoma [021].
Dr. de Neufville.

Die Rothfärbung, welche *p*-Diazobenzolsulfosäure in der wässrigen Lösung dieses Salzes hervorbrachte, deutete auf die Anwesenheit von Verunreinigungen hin. Wahrscheinlich haftete demselben salzsaures Tetrahydrochinolin an, entstanden aus dem bei der Darstellung des Ausgangsmaterials benutzten Chinolin. Durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Wasser konnte der Fremdkörper entfernt werden. Der Schmelzpunkt des reinen Salzes lag bei 212° .

Die neutrale Lösung giebt mit Eisenchlorid eine anfänglich gelbgrüne, allmählich smaragdgrün werdende Färbung, welche beim Erwärmen in Gelbbraun umschlägt. Die saure Lösung entfärbt Eisenchlorid anfangs, später tritt eine gelbgrüne, beim Erhitzen nachdunkelnde Farbe auf.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure rufen allmählich — beim Erwärmen sofort — eine grünbraune Färbung hervor.

I. 0.2024 g gaben 0.1427 g Chlorsilber.

II. 0.2207 g gaben 0.1610 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{15}N, HCl$	I.	II.
Cl	17.97	17.44	18.05 pCt.

Das Tetrahydro-*o, p*-xylochinolin selbst wurde aus dem reinen Chlorhydrat auf bekanntem Wege gewonnen. Es ist ein farbloses Oel, welche bei $272-273^\circ$ siedet (720 mm).

0.2041 g gaben 0.6124 g Kohlensäure und 0.1761 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{15}N$	Gefunden
C 81.99	81.79 pCt.
H 9.32	9.58 „

Acetyltetrahydro-*o, p*-xylochinolin, $C_{11}H_{14} = N(COCH_3)$,
ist ein farbloses, zähflüssiges Oel vom Siedepunkt 313.5° (719 mm).
0.2367 g gaben 14.5 ccm Stickstoff, Barom. 716.5 mm, Temp. 17° .

Ber. für $C_{13}H_{17}NO$	Gefunden
N 6.89	6.63 pCt.

Nitrosotetrahydro-*o, p*-xylochinolin, $C_{11}H_{14} = N(NO)$,
wurde nach derselben Methode wie die früher beschriebenen Nitrosamine
bereitet. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers in schwach
gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 42° . In den organischen Sol-
ventien leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt es bei vorsichtigem
Zusatz von Wasser in dünnen, glänzenden, polygonalen Blättchen.
Es zeigt die Liebermann'sche Reaction.

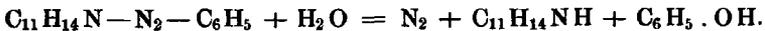
0.1440 g lieferten 20 ccm Stickstoff, Barom. 696 mm, Temp. 12° .

Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O$	Gefunden
N 14.74	15.07 pCt.

Benzoldiazoamidotetrahydro-*o, p*-xylochinolin,
 $C_{11}H_{14} = N(N_2C_6H_5)$.

Die Zugehörigkeit des hydrirten *o p*-Xylochinolins zu den asym-
metrischen Xylidinen zeigt sich auch darin, dass es Diazoverbindungen
gegenüber nicht die Eigenschaften einer Farbcomponente zeigt. Man
erhält vielmehr lediglich Diazoamidokörper. Der in der Ueberschrift
bezeichnete, ebenso wie die homologen hergestellt, krystallisirt aus
Ligroin oder Alkohol, welche ihn in der Hitze beträchtlich leichter
aufnehmen als in der Kälte, in dünnen, stark glänzenden Prismen mit
ausgebildeter Endfläche. Schmelzpunkt $88 - 89^{\circ}$.

Mineralsäuren vermögen weder auf die alkoholische Lösung noch
auf die wässrige Emulsion »umlagernd« einzuwirken. Sie bringen
beim Erwärmen die typische Spaltung hervor:



Jedes dieser Producte wurde durch seine specifischen Reactionen
nachgewiesen.

Die Analyse des Diazokörpers ergab:

0.1606 g lieferten 24 ccm Stickstoff, Barom. 717 mm, Temp. 19° .

Ber. für $C_{17}H_{19}N_3$	Gefunden
N 15.85	16.09 pCt.