

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

| Ber. für $C_{14}N_2O_4H_{12}$ |       | Gefunden |       |       |         |
|-------------------------------|-------|----------|-------|-------|---------|
| C                             | 61.76 | 61.51    | 61.43 | —     | — pCt.  |
| H                             | 4.41  | 4.79     | 4.93  | —     | — »     |
| N                             | 10.29 | —        | —     | 10.55 | 10.38 » |

Wird die Verbindung im Capillarrohr schnell erhitzt, so verkohlt sie bei ungefähr  $250^{\circ}$ ; bei längerem Erhitzen verkohlt sie schon bei niedrigerer Temperatur.

Die Amidosäure ist nur schwach basisch, fügt man zu ihrer salzsauren oder schwefelsauren Lösung Wasser, so fällt sie als ein grüner Niederschlag aus.

Aus dieser Amidosäure versuchte ich vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction die Diphenyltetracarbonsäure darzustellen. Es erwies sich aber, wie es nach den bei dem Versuch, die *o*-Amidobenzoësäure in die Phtalsäure überzuführen, von verschiedenen Forschern gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war, dass dieses keine geeignete Darstellungsmethode dieser Säure sei. Ich habe daher die Diphenyltetracarbonsäure durch Oxydation der früher von mir<sup>1)</sup> beschriebenen Ditolyldicarbonsäure dargestellt. Ich gedenke Näheres über diese Verbindung, die schon analysirt ist, und über ihre Derivate ein anderes Mal zu berichten.

Berlin, im August 1892.

**424. G. Pinkus: Ueber die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf einige aromatische Amine und Amide.**

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXII.]

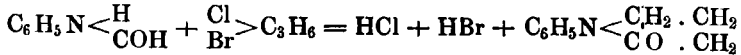
(Eingeg. am 15. August).

Im Anschlusse an einige später zu beschreibende Versuche über die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf geschwefelte Amide welche zu Penthiazolinen:  $RC < \begin{matrix} S - CH_2 \\ N - CH_2 \end{matrix} > CH_2$ , geführt hat, habe ich einige schwefelfreie Säurederivate des Anilins einer analogen Behandlung unterzogen. Die Untersuchung wurde unter Leitung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

Zunächst wählte ich Formanilid, um zu prüfen, ob die beiden dem Benzolkern nicht angehörenden Wasserstoffatome mit dem Ha-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 1036.

logen des Trimethylenchlorbromids als Halogenwasserstoff austreten würden im Sinne der Gleichung:



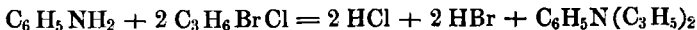
d. h. unter Bildung eines *n*-Phenyl- $\alpha$ -Pyrrolidons.

Doch bestätigte sich diese Erwartung nicht. Vielmehr entstanden beim Erhitzen von Formanilid mit überschüssigem Trimethylenchlorbromid zwei sauerstofffreie Basen:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$  und  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$  indem gleichzeitig Halogenwasserstoff, Kohlenoxyd und ein drittes, ungesättigtes Gas entwich. Es stellte sich bald heraus, dass die zweite Base,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , aus Methenyldiphenylamidin bestand, welches schon von Wallach <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Formanilid dargestellt worden ist und auch im vorliegenden Falle einem analogen Process seinen Ursprung verdanken dürfte.

Die Hauptmenge des Reactionsproductes bestand aus dem bromwasserstoffsauen Salze der Base  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ . Eine Bildungsgleichung ist leicht aufgestellt:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOH} + 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N} + \text{CO} + 4 \text{HBr}$ ; es handelt sich nunmehr darum, die Constitution der Base zu ermitteln.

Um zunächst die Frage, ob eine secundäre oder eine tertiäre Base vorliege, zu entscheiden, wurde das Jodmethylat der Verbindung dargestellt. Dasselbe liess sich nicht durch Kali, sondern nur durch Silberoxyd zersetzen: Es lag somit eine Nitrilbase vor. Aus diesem Ergebniss und aus der beobachteten Abspaltung des Kohlenoxydes war zu schliessen, dass die Formylgruppe für den Gang der Reaction ganz unwesentlich sei und in der That ergab ein mit Anilin selbst und Trimethylenchlorbromid angestellter Versuch in weit besserer Ausbeute dieselbe Base  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ , welche das Formanilid geliefert hatte. Auch aus Methylanilin bildete sie sich, indem die Methylgruppe abgespalten wurde.

Von den in Betracht kommenden Constitutionsformeln liess sich diejenige des Diallylanilins, welches nach der Gleichung



entstanden sein konnte, im Hinblick auf seine von Zander <sup>2)</sup> beschriebenen Eigenschaften ausschliessen, und so lag es nahe, in der Base einen Abkömmling des Tetrahydrochinolins zu vermuthen, denn zum mindesten eine der an Stickstoff gebundenen Trimethylengruppen musste unter Ringbildung in den Benzolkern eingegriffen haben.

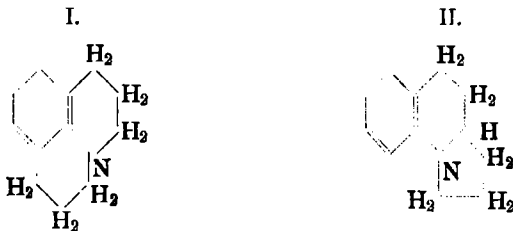
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 20S.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 214, 149.

Diese Vermuthung ward zur Gewissheit, da man die fragliche Base auch aus Tetrahydrochinolin mit Trimethylenchlorbromid erhalten konnte.

War hiermit die Stellung von drei an den Anilinrest getretenen Kohlenstoffatomen entschieden, so handelte es sich nun noch um die Gruppierung der letzten drei von dem zweiten Molekül Trimethylenchlorbromid herrührenden Kohlenstoffatome; möglicherweise bildeten letztere eine Allylgruppe; dann war die neue Base *n*-Allyl-Tetrahydrochinolin. Es wurde zur Entscheidung dieser Frage aus Jodallyl und Tetrahydrochinolin das Jodallyltetrahydrochinolin  $C_9H_{11}NC_3H_5J = C_{12}H_{15}NHJ$ , und daraus Chlorallyltetrahydrochinolin dargestellt.

Beide erwiesen sich aber als vollkommen verschieden von den entsprechenden Salzen der in Frage stehenden Base: Nicht nur die Schmelzpunkte differirten um mehr als 80 Grade, auch die der neuen Verbindung charakteristische Eisenchloridreaction <sup>1)</sup> trat bei den Allylverbindungen nicht auf. So blieb nur noch die Annahme übrig, dass auch die letzten drei Kohlenstoffatome sich als Glieder eines Ringes entweder dem Benzolkern (I) oder dem Pyridinring (II) eingefügt hätten:

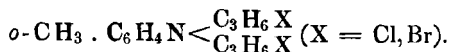


Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten suchte ich dadurch herbeizuführen, dass ich die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf Formo-*p*-toluid und Formo-*o*-toluid prüfte. Traf die Formel I zu, so musste sich ein Unterschied zwischen der Para- und der Ortho-Verbindung bemerkbar machen: Denn während beim *p*-Toluid nichts der Reaction im Wege stand, war in der Ortho-Verbindung der Eingriff der zweiten Trimethylenkette in den Benzolkern durch das in Ortho-Stellung befindliche Methyl voraussichtlich verwehrt. Bei Annahme der Formel II brauchten sich dagegen Ortho- und Para-Verbindung im Verhalten gegen Trimethylenchlorbromid nicht zu unterscheiden.

Die Resultate entsprachen der ersten Annahme. Das Formo-*p*-toluid lieferte ein Homologes der fraglichen Base, nämlich  $C_{12}H_{14}(CH_3)N$ . Aus dem Formo-*o*-toluid liess sich eine derartige Base nicht isoliren.

<sup>1)</sup> s. S. 1803.

Es wurde nun statt des Formylderivates des *o*-Toluidins das *o*-Toluidin selbst angewandt. Nach Einwirkung des Bromides erhielt ich zunächst eine Base von folgender Constitution:



Erst nach anhaltendem Erhitzen war diese Verbindung zur Ringschliessung zu bewegen, aber nicht  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{CH}_3)\text{N}$  war die Formel des Reactionsproductes, sondern  $\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{CH}_3)\text{N}$ . Es war nämlich eine der beiden Gruppen  $\text{C}_3\text{H}_6\text{X}$  abgespalten worden und das bereits bekannte Tetrahydro-*o*-Toluchinolin entstanden.

Auch eine weitere bemerkenswerthe Bildungsweise der Base  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$  ist zu verzeichnen. Das  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -oxy-julolin (aus Tetrahydrochinolin und Malonester), in welchem Reissert<sup>1)</sup> dieselbe Anordnung des Stickstoffatoms und der 12 Kohlenstoffatome annimmt, wie sie in der oben aufgeführten Formel I angedeutet ist, liefert bei energischer Reduction geringe Mengen der Base  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ . Letztere ist nach der von Reissert vorgeschlagenen Nomenclatur als Julolidin zu bezeichnen.

#### Experimentelles.

1) Formanilid. 20 g Formanilid und 70 ccm Trimethylenchlorbromid werden am Luftkühlrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Verlauf von etwa 4 Stunden beginnt eine schwache Entwicklung von Halogenwasserstoff. Nach 8 Stunden lässt man erkalten, entfernt durch Filtration mit der Saugpumpe die ausgeschiedenen Krystalle (A), füllt das Filtrat in den Kolben zurück und kocht es von neuem so lange, bis eine Probe am Glasstabe beim Erkalten vollkommen erstarrt (B). Diese Erscheinung tritt nach 12—16stündigem Kochen ein. Die gelb gefärbten Krystalle (A) bestehen fast vollständig aus dem Salze des Diphenylmethenylamidins,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C} \cdot \text{H} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Es wurde mit Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser aufgeschwemmt und mit Kali übergossen. Die ausgeschiedene feste Base schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol bei 136—137°.

| Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ | Gefunden   |
|---|------------|
| C 79.59   | 79.33 pCt. |
| H 6.12  | 6.29 »     |
| N 14.29   | 14.63 »    |

Der erstarrte Kolbeninhalt (B), welcher etwa 20 g betrug, wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, durch Waschen mit Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 1193.

vom Trimethylenchlorbromid befreit und dann in Wasser gelöst. Auf Zusatz von Kali schied sich eine Base ab, welche mit Aether abgehoben und durch Abblasen mit Dampf gereinigt wurde. In der Vorlage erstarrte die Base krystallinisch; sie wurde abfiltrirt, in einer geringen Menge starker Salzsäure warm gelöst, und die Lösung über Kalk völlig eingetrocknet. Der Rückstand krystallisirte aus Alkohol und Aether in prachtvollen weissen Prismen. Die Ausbeute an reinem salzsauren Salz (Julolidinchlorhydrat:  $C_{12}H_{15}N, HCl$ ) betrug 7g.

(Die Analysen siehe unten).

2) Methylanilin. Eine kochende Mischung von 4 ccm Methylanilin und 15 ccm Trimethylenchlorbromid beginnt schon nach 10 Minuten Halogenwasserstoff zu entwickeln. Nach 6stündigem Sieden erstarrt die Flüssigkeit. Man mässigt die Flamme und entfernt sie ganz, wenn die Gefahr, dass der Bodensatz verkohlt, zu gross wird. Die Reinigung geschieht in derselben Weise, wie im vorigen Abschnitt angegeben.

3) Anilin. Beim Erhitzen von 2 ccm Anilin mit 10 ccm Trimethylenchlorbromid tritt erst nach etwa 2 Stunden Halogenwasserstoff auf. Nach 8 Stunden ist der Inhalt fest. Die Aufarbeitung vollzieht sich, wie oben angegeben.

4) Tetrahydrochinolin. 1 ccm Tetrahydrochinolin und 5 ccm Trimethylenchlorbromid stossen beim Kochen bereits nach einer halben Stunde Halogenwasserstoff aus und schon nach  $1\frac{1}{4}$  Stunde erstarrt die ganze Masse.

Nachdem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, wird das überschüssige Chlorbromid abgeblasen, darauf setzt man Alkali hinzu und treibt die Base  $C_{12}H_{15}N$  über.

Von den nachstehend mitgetheilten Analysen ist No. I mit dem aus Formanilid bereiteten Julolidin, No. II resp. III mit seinem aus Methylanilin resp. Tetrahydrochinolin bereiteten Chlorhydrate ausgeführt worden.

| Ber. für $C_{12}H_{15}N$ | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{16}NCl$ | Gefunden |            |
|--------------------------|----------|----------------------------|----------|------------|
| C 83.23                  | 82.82    | 68.73                      | —        | 68.65 pCt. |
| H 8.67                   | 8.88     | 7.64                       | —        | 7.79 »     |
| N 8.09                   | 8.43     | 6.68                       | 6.71     | — »        |

#### Eigenschaften des Julolidins.

In reinem Zustande ist die Base eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei  $40^{\circ}$  und destillirt unter theilweiser Zersetzung und starker Röthung gegen  $280^{\circ}$ . Beim Stehen färbt sie sich bald tief braunroth. Sie ätzt die Zunge, ihre Dämpfe reizen zum Niesen und erzeugen anhaltenden Kopfschmerz.

Das Chlorhydrat ist in trockenem Zustande haltbar; durch Wasser wird es theilweise zerlegt. Es schmilzt bei  $218^{\circ}$  unter vorheriger langsamer Röthung. Der Schmelzpunkt des Jodhydrates liegt bei  $219$ — $222^{\circ}$ , der des Pikrats bei  $165^{\circ}$ . Das Platinsalz färbt sich bei  $218^{\circ}$  grau und schmilzt bei  $220^{\circ}$ . Die Analyse desselben ergab 25.91 pCt. Platin statt der berechneten 25.89 pCt.

Zum Vergleiche mit diesen Salzen habe ich durch Mischen äquivalenter Mengen von Jodallyl und Tetrahydrochinolin in alkoholischer Lösung das isomere Jodallyltetrahydrochinolin,  $C_9H_{11}NJ_3H_5$ , und daraus die Chlorallylverbindung dargestellt. Beide Körper bilden weisse, beim Aufbewahren eine schwach gelbliche Oberfläche annehmende Krystalle. Die Jodverbindung schmilzt bei  $141^{\circ}$ , die Chlorverbindung bei  $130$ — $131^{\circ}$ . Das Jodallylat wurde analysirt.

|   | Ber. für $C_{12}H_{18}NJ$ | Gefunden   |
|---|---------------------------|------------|
| C | 47.84                     | 47.76 pCt. |
| H | 5.31                      | 5.56 »     |

Julolidin oder eine salzsaure Lösung desselben giebt mit allen Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, Chlorsäure sofort, und mit dem Sauerstoff der Luft allmählich eine intensive blutrothe Färbung, durch rauchende Salpetersäure wird es unter heftiger Feuererscheinung oxydirt, durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Oxalsäure verbrannt. Salpetersäure, salpetrige Säure, Bromwasser, Eisenchlorid, Wasserstoffsperoxyd geben in concentrirter saurer Lösung zunächst eine blutrothe Färbung, dann scheiden sich metallisch glänzende purpurrothe Nadeln ab, die sich allmählich entfärben. Schneller tritt die Entfärbung beim Erwärmen ein, oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die entfärbten Krystalle sind weniger wasserlöslich als die rothen. Ihre wässrige Lösung färbt sich auf weiteren Zusatz des oxydirenden Mittels wieder roth. Leider konnten diese seltsamen Vorgänge auf analytischem Wege nicht völlig aufgeklärt werden; nur soviel liess sich feststellen, dass das farblose Product keinen Sauerstoff enthält, sondern dass es aus einem Gemenge von Salzen wasserstoffärmerer Basen besteht.

Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.96) und Phosphor greift das Julolidin erst bei  $210^{\circ}$  an. Es entsteht in äusserst geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Base von schierlingsartigem Geruche und höchst bitterem Geschmack.

Salzsäure ist selbst bei  $215^{\circ}$  wirkungslos.

Mit Jodmethyl bildet Julolidin eine Verbindung vom Schmp.  $186^{\circ}$ . Dieselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Sie wurde aus wenig Methylalkohol in farblosen Krystallen erhalten.

| Ber. für $C_{13}H_{18}NJ$ | Gefunden   |
|---------------------------|------------|
| C 49.52                   | 49.43 pCt. |
| H 5.71                    | 5.71 »     |
| J 40.31                   | 39.83 »    |

Kalilauge verändert das Jodmethylat nicht.

5. Formo-*p*-toluid. 9 g der Formylverbindung geben bei 8 stündigem Kochen mit 35 ccm Trimethylenchlorbromid unter Entwicklung von Halogenwasserstoff das Salz einer festen Base, welche wahrscheinlich Methenylditolylamidin darstellt; bei noch längerem Erhitzen das Salz einer flüssigen Base, welche die Formel  $C_{12}H_{14}(CH_3)N$  besitzt. Ihr jodwasserstoffsäures Salz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln; es ergab bei der Analyse:

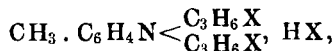
| Ber. für $C_{12}H_{14}NJ$ | Gefunden   |
|---------------------------|------------|
| C 49.52                   | 49.49 pCt. |
| H 5.71                    | 5.73 »     |

Die Base röthet sich an der Luft und zeigt mit Oxydationsmitteln dieselben Farbenerscheinungen wie das Julolidin. Es dürfte daher als *p*-Methyljulolidin zu bezeichnen sein.

6. *o*-Toluidin. Aus einem Gemisch von 10 ccm *o*-Toluidin und 50 ccm Trimethylenchlorbromid scheidet sich in der Kälte ein Additionsproduct ab. Erhitzt man zum Sieden, so entwickelt die Flüssigkeit etwa nach einer Stunde Halogenwasserstoff. Nach 9 stündigem Sieden lässt man erkalten und saugt die abgetrennten Krystalle ab. Grössere Mengen desselben Körpers sind im Filtrat enthalten. Zu ihrer Gewinnung wird letzteres nach Zusatz von Salzsäure durch Wasserdampf von Trimethylenchlorbromid befreit, wobei ein Oel im Kolben verbleibt, welches bald zu Krystallen erstarrt. Die Krystalle bilden das Salz einer schwachen, halogenhaltigen Base, dasselbe wird durch Wasser grossentheils zerlegt und ist in kaltem angesäuerten Wasser sehr schwer löslich; es schießt aus Alkohol in Form weisser Blättchen an. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185—186°. Die Analysen ergaben einen Gehalt von annähernd 2 Atomen Brom und einem Atom Chlor, jedenfalls von 3 Atomen Halogen:

| Ber. für $C_{13}H_{20}NClBr_2$ | Gefunden     |
|--------------------------------|--------------|
| C 40.46                        | 40.44 pCt.   |
| H 5.18                         | 5.32 »       |
| N 3.63                         | 3.97 »       |
| Cl 9.23 } 50.73                | 8.31 } 51.01 |
| Br 41.50 }                     | 42.69 }      |

Das Salz hat also die Formel



in welchem X theils Cl, theils Br bedeutet.

Das Atomverhältniss der Halogene im analysirten Salze erscheint sehr einfach, nämlich  $\text{Cl} : \text{Br}_2$ ; man hätte also erwarten sollen, in der mit Soda abgeschiedenen freien Base entweder  $\text{Br}_2$  oder  $\text{Cl}_1 + \text{Br}_1$  zu finden.

Die isolirte Base, ein mit Wasserdämpfen wenig oder garnicht flüchtiges Oel enthält jedoch ein Halogengemisch vom mittleren Atomgewicht 62.37, während das Atomgewicht von Brom bekanntlich gleich 80 und das mittlere Atomgewicht von  $\text{Cl}_1 + \text{Br}_1$  gleich 57.75 ist. Für eine halogenisirte Base, deren Halogengewicht dem gefundenen mittleren Atomgewicht 62.37 entspricht, wurde berechnet: 39.75 pCt. Halogen, gefunden 39.62 pCt.

Erhitzt man das oben erwähnte Gemisch von *o*-Toluidin und Trimethylenchlorbromid längere Zeit, nämlich 20—22 Stunden, so verwandelt sich die Flüssigkeit allmählich in ein dickes dunkles Oel. Nach dem Ansäuern und dem Abblasen des Chlorbromides wird mit Soda alkalisch gemacht und Wasserdampf durchgeleitet. Es gingen etwa 3 g einer sehr schwach halogenhaltigen Base über. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdunsten desselben mit einer geringen Menge starker Salzsäure übergossen. Das Chlorhydrat erstarrte und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Der Analyse zufolge konnte salzsaures Tetrahydro-*o*-toluchinolin vorliegen.

|   |            |
|---|------------|
| Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl}$ | Gefunden   |
| C 65.39   | 65.52 pCt. |
| H 7.63  | 7.87 »     |
| N 7.63  | 7.69 »     |

Da nun über Tetrahydro-*o*-toluchinolin ausser einer kurzen Notiz von Ziegler<sup>1)</sup> genaue Angaben nicht vorliegen, so wurde diese Base nach Ziegler durch Reduction des *o*-Toluchinolins bereitet, durch das Chlorhydrat:

|   |            |
|---|------------|
| Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl}$ | Gefunden   |
| Cl 19.34  | 19.45 pCt. |

gereinigt und mit der obigen Base verglichen. Dabei ergab sich, wie folgende Uebersicht zeigt, vollkommene Identität.

|                       | Base aus <i>o</i> -Toluidin<br>mit $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClBr}$ | Tetrahydro- <i>o</i> -<br>toluchinolin |
|-----------------------|--|--|
| —                     | Sdp. . . 252 <sup>0</sup>  | Sdp. . . 250 <sup>0</sup>              |
| Chlorhydrat . . . . . | Schmp. 210 <sup>0</sup>  | Schmp. 210 <sup>0</sup>                |
| Pikrat . . . . .      | » 166 <sup>0</sup>   | » 168 <sup>0</sup>                     |
| Platinat . . . . .    | » 212 <sup>0</sup>   | » 212 <sup>0</sup>                     |
| Nitrosoverbindung . . | » 136 <sup>0</sup>   | » 136 <sup>0</sup>                     |

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 866.



7. Thallin. 2 g Thallinbase (*p*-Methoxytetrahydrochinolin) werden mit 10 ccm Trimethylenchlorbromid zum Sieden erhitzt. Die nach kurzer Zeit beginnende Entwicklung von Halogenwasserstoff erlischt nach Verlauf von 3 Stunden.

Man versetzt mit Salzsäure, lässt das Chlorbromid im Scheidetrichter ab und entfernt die letzten Spuren desselben durch Ausschütteln mit Aether. Die saure Lösung wird mit Alkali übersättigt, die abgeschiedene Base in Aether aufgenommen und durch das Chlorhydrat gereinigt. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel des *p*-Methoxyjulolidins:  $C_{12}H_{14}N \cdot OCH_3$ .

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{12}H_{14}NOCl$ | Gefunden   |
| C 65.13                     | 65.08 pCt. |
| H 7.51                      | 7.60 »     |

Die Base selbst ist flüssig, riecht stechend und ätzt die Zunge gleich dem Julolidin.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus Wasser, in dem es sich klar löst, in langen Nadeln, in derberen Krystallen aus Alkohol und schmilzt unter Zersetzung bei 188°. Eisenchlorid erzeugt in wässriger Lösung keine Rothfärbung.

Das Platinsalz schmilzt bei 209—210°. Es enthält 24.36 statt der berechneten 24.68 pCt. Pt.

8. Benzolsulfanilid. Das Verhalten des Formanilids und Methylanilins lässt ersehen, dass gewisse am Stickstoff des Anilins haftende Gruppen beim Kochen mit Trimethylenchlorbromid verdrängt werden. Um nun die Wirkung kennen zu lernen für den Fall, dass die am Stickstoff des Anilins haftende Gruppe dem Angriffe des Chlorbromids widerstehen werde, liess ich Trimethylenchlorbromid auf Benzolsulfanilid wirken. Aber trotz tagelangen Erhitzens war eine Reaction nicht zu constatiren.

#### Benzylamin und Aethylenbromid.

Vollzog sich eine analoge Reaction, wie sie zwischen Anilin und Trimethylenchlorbromid verläuft, zwischen Benzylamin und Aethylenbromid, so müsste Tetrahydroisochinolin, oder doch ein Derivat desselben entstehen. Das scheint indess nicht der Fall zu sein. Aus einem Gemisch von 1 ccm Benzylamin und 10 ccm Aethylenbromid entwickelte sich während 12stündigen Kochens keine Bromwasserstoffsäure. Erst bei 200° trat Bromwasserstoff aus.

Im schwarz gefärbten Reactionsproduct war eine Base nicht nachzuweisen; nur Benzylbromid hatte sich in Mengen gebildet.