

schmelzen und bei raschem Erhitzen im Reagirrohr verpuffen. Der Dampf der Verbindung riecht schwach alkaloïdartig. Beim Schütteln mit Sodalösung und Benzoylchlorid wird das Dibenzoylderivat regeneriert.

$C_4H_8N_4$. Ber. C 42.9, H 7.1, N 50.0.

Gef. » 42.9, » 7.5, » 49.8.

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr leicht in Wasser. Diese Lösung reagirt neutral. Quecksilberchlorid fällt einen weissen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Nadelchen krystallisirt, Schmp. 146—147°. Silbernitrat liefert nach einiger Zeit farblose Nadeln. Ferrichlorid färbt die Lösung gelbroth. Fehling'sche Lösung und alkalische Silberlösung werden beim Kochen reducirt. Dichromat und Schwefelsäure oxydiren in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung. Auffallend ist die relative Beständigkeit gegen Säuren im Vergleich zu der Leichtigkeit, mit welcher z. B. das *N*-Diphenylosotetrazin dadurch unter Austritt von C_6H_5N in einen Fünfring, das Phenylosotriazol verwandelt wird¹⁾.

Die weitere Untersuchung der sehr reactionsfähigen Verbindung ist im Gang, ferner sind wir damit beschäftigt, das Dihydotetrazin selbst herzustellen und zum ν -Tetrazin zu oxydiren.

99. Hjalmar Wikander: Ueber einige neue Derivate des *o-p-ana*-Trimethylchinolins.

(Eingegangen am 23. Februar.)

Das *o-p-ana*-Trimethylchinolin — schon von Berend²⁾ dargestellt — wird auf gewöhnlichem Wege vermittelt der Skraup'schen Chinolinsynthese aus *s*-Pseudocumidin gewonnen. Da aber in diesem Falle die Reaction nicht so sehr glatt vor sich geht, empfiehlt es sich, etwas mehr Schwefelsäure in Reaction zu nehmen, da sonst immer eine beträchtliche Menge des Amins unverändert bleibt. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, mischt man in einem Mörser 55 g Pseudocumidin, 25 g Nitrobenzol und 120 g Glycerin, bringt das Gemisch in einen Kolben und lässt unter stetem Schütteln 150 g concentrirte Schwefelsäure langsam zuliessen. Dann erwärmt man die Reaktionsmasse am Rückflusskühler bis zur eintretenden Reaction, nimmt dann die Flamme weg und erhitzt noch 8 Stunden. Die

¹⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 21, 2756. A. Jonas und H. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 262, 291.

²⁾ Diese Berichte 18, 376.

Masse wird dann in die gleiche Menge Wasser gegossen, und nach Entfernung des Nitrobenzols wird das Trimethylchinolin mit Wasserdampf übergetrieben.

o-p-ana-Trimethylchinolin-jodmethylat,

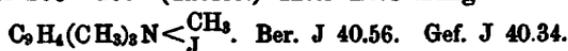


Die Verbindung wird aus den Componenten durch 3-stündiges Erhitzen im verschlossenen Gefäss auf 100° erhalten.

Das Trimethylchinolin löste sich in dem Jodmethyl schon in der Kälte auf, und nach dem Erkalten hatte sich das Jodmethylat in schönen, gelben Krystallen ausgeschieden.

Die Krystalle wurden mit Aether gut ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt, woraus das Jodmethylat in grossen, gelben, prismatischen Säulen und Nadeln krystallisirte.

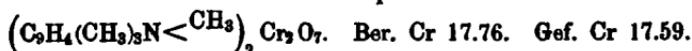
Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 207° und schmilzt bei 208—209° (uncorr.) unter Zersetzung.



o-p-ana-Trimethylchinolin-bichromatmethylat,



Das Bichromatmethylat fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur wässrigen Lösung des Jodmethylats als gelber, pulveriger Niederschlag aus. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet es kleine, gelbe, glänzende Nadelchen, die beim Erhitzen in der Capillare bei 206° braun werden und bei 216° explodiren.



o-p-ana-Trimethylchinolin-chlormethylat,

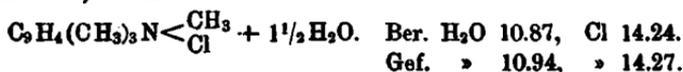


Die wässrige Lösung des Jodmethylats setzt sich mit frisch gefälltem Chlorsilber fast momentan um.

Die Lösung zeigte eine blaue Fluorescenz.

Das Chlormethylat ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich; es ist deshalb weder aus Alkohol noch Wasser umzukrystallisiren, und man erhält es deshalb am besten rein, indem man es in wenig Alkohol auflöst und die Lösung mit Aether fällt.

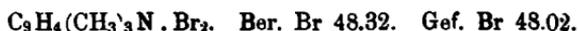
Das Chlormethylat scheidet sich dann in kleinen, bläulich-grünstichigen Prismen aus, die, im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, in Folge des Krystallwassers schon bei 82° weich werden und erst bei 135° (uncorr.) schmelzen.



Einwirkung von Brom auf *o-p-ana*-Trimethylchinolin.

Die Bromirung wurde bei gewöhnlicher Zimmertemperatur vorgenommen; zu diesem Zweck liess ich in eine Lösung von 5 g Trimethylchinolin in 50 g Eisessig eine Lösung von 5 g Brom (1 Mol.) in 50 g Eisessig ziemlich rasch zufließen. Nach 1—2 Stunden hat sich das Bromproduct vollständig und in ziemlich grossen, dunkelgelben Nadeln ausgeschieden, die aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Das Product, das ein Dibromid ist, ist an der Luft ziemlich beständig, reagirt mit Jodkaliumlösung unter Freiwerden von Jod und giebt, mit Alkalien behandelt, das Trimethylchinolin wieder.

In der Capillare erhitzt, wird das Dibromid erst weiss, unter Abgabe von Bromwasserstoff, und färbt sich über 200° grau, dann schwarz.



o p-ana-Trimethyltetrahydro-chinolin, $C_9H_8(CH_3)_3N$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 10 g Zinnspähne und 30 g concentrirte Salzsäure bis zum Kochen erhitzt, dann 5 g Trimethylchinolin, in einer genügenden Menge concentrirter Salzsäure gelöst, hinzugefügt und das Erhitzen fortgesetzt, bis Alles möglichst in Lösung gegangen war. Die Flüssigkeit wurde dann noch warm rasch filtrirt; nach dem Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz krystallinisch weiss aus. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit starker Kalilauge zerlegt und die Base mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Benzols resultirte das Hydrochinolin als ein dickflüssiges, stark riechendes Oel, das in einer guten Kältemischung und mit etwas Aether angerührt erstarrte, aber bei Zimmertemperatur wieder flüssig wurde. Bei gewöhnlichem Druck siedet das Trimethyltetrahydrochinolin bei 287—290° (uncorr.).



Salzsaures Salz, $C_9H_8(CH_3)_3N.HCl$.

Die Base wird mit Aether aufgenommen und das salzsaure Salz unter guter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure ausgeschieden. In der Capillare erhitzt, färbt es sich von 218° ab gelbbraun, wird bei 230° weich und schmilzt unter Zersetzung bei 238—239° (uncorr.). Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in kleinen, filzartigen Nadelchen.

Basel, Labor. des Hrn. Prof. Dr. R. Nietzki, im Febr. 1900.