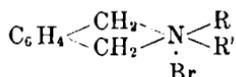


**305. M. Scholtz: Die Umsetzung bicyclischer Ammoniumverbindungen mit sekundären cyclischen Basen. Ein Beitrag zur Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs.**

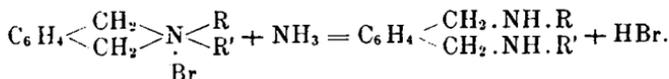
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald, pharmaz. Abt.]

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

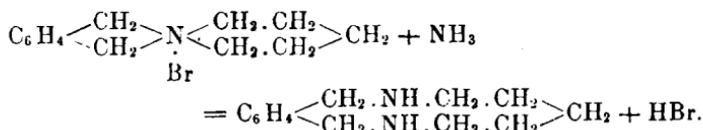
Die aus *o*-Xylylenbromid und sekundären aliphatischen Aminen entstehenden Ammoniumbromide, denen die Zusammensetzung



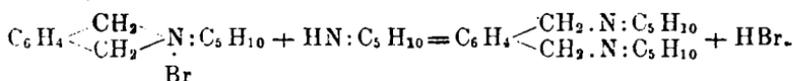
zukommt<sup>1)</sup>, tauschen das Brom beim Erhitzen mit Ammoniak gegen die Atomgruppe NH<sub>2</sub> aus; aber die entstehenden Basen besitzen zwei sekundäre Stickstoffatome, so daß eine Wanderung eines Alkyls von einem Stickstoffatom zum andren stattgefunden hat<sup>2)</sup>:



Ebenso wirkt Ammoniak auf das aus *o*-Xylylenbromid und Piperidin entstehende Xylylen-piperidoniumbromid, wobei eine Erweiterung des Ringsystems stattfindet<sup>3)</sup>:



Schon vor dieser Beobachtung hatte ich gezeigt, daß das Xylylen-piperidoniumbromid und andre Xylylen-ammoniumbromide beim Erhitzen mit sekundären aliphatischen Basen ebenfalls ihr Brom abgeben unter Bildung bitertiärer Basen, was ich damals für die Einwirkung von Piperidin auf *o*-Xylylen-piperidoniumbromid folgendermaßen deutete<sup>4)</sup>:



Seit der Beobachtung, daß Ammoniak eine Wanderung der Alkyle hervorruft, habe ich indessen in einen derartigen Verlauf der Reaktion Zweifel gesetzt<sup>5)</sup>. Will man bei der Einwirkung des Piperi-

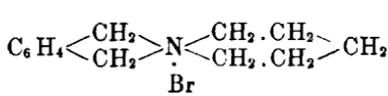
<sup>1)</sup> M. Scholtz, B. **31**, 414 [1898]. <sup>2)</sup> M. Scholtz, B. **31**, 1700 [1898].

<sup>3)</sup> M. Scholtz, B. **31**, 1702 [1898]. <sup>4)</sup> M. Scholtz, B. **31**, 419 [1898].

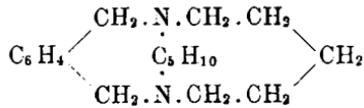
<sup>5)</sup> M. Scholtz und R. Wolfram, B. **43**, 2306 [1910].

dies einen analogen Reaktionsverlauf annehmen, wie bei der des Ammoniaks, so sollte es ebenfalls eine Aufspaltung des im Xylylenpiperidoniumbromid (I) vorhandenen Piperidinrings bewirken, was zu einer Verbindung der Formel II führen würde. Einen direkten Beweis für eine solche Konstitution der Base zu führen, ist bisher nicht gelungen; ich habe aber neuerdings bei analogen Verbindungen zwei Isomeriefälle beobachtet, die keine andre Deutung zuzulassen scheinen, wie die durch die Formel II ausgedrückte Brückenbildung.

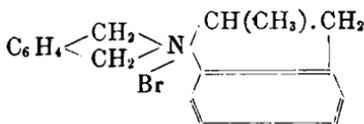
Wie Piperidin verbindet sich auch das durch Reduktion des  $\alpha$ -Methyl-indols entstehende 2-Methyl-dihydroindol mit *o*-Xylylenbromid zu einem Ammoniumbromid (III). Diese Verbindung liefert beim Erhitzen mit Ammoniak eine Base mit zwei sekundären Stickstoffatomen, der die Formel IV zuzuschreiben ist. Erhitzt man



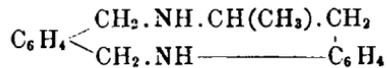
I.



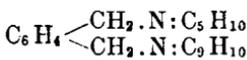
II.



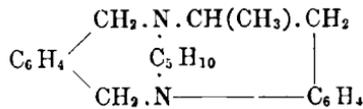
III.



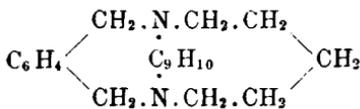
IV.



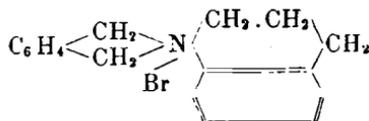
V.



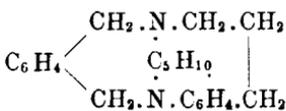
VI.



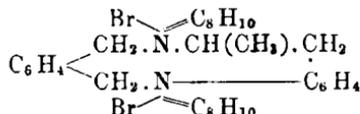
VII.



VIII.



IX.



X.

aber das *o*-Xylylen- $\alpha$ -methyl-dihydroindoliumbromid (I) mit Piperidin, so wird das Brom gegen den Piperidinrest ausgetauscht, und es entsteht eine Verbindung, für die nach den beiden soeben dargelegten Auffassungen die Wahl zwischen den Formeln V

und VI bleibt. Schreibt man ihr Formel V zu, so müßte die Einwirkung von  $\alpha$ -Methyl-dihydroindol auf *o*-Xylylen-piperidoniumbromid (I) zu derselben Verbindung führen, tatsächlich erhält man aber hierbei eine isomere Verbindung, was mit der Formel V unvereinbar ist. Formel VI hingegen scheint auf Grund der folgenden Erwägung eine Isomerie zuzulassen. Die bisherigen Untersuchungen über die sterischen Verhältnisse des dreiwertigen Stickstoffatoms haben zu der Anschauung geführt, daß die drei Valenzen in einer Ebene liegen. Hält man hieran fest, so erkennt man, daß die Möglichkeit für die Existenz zweier Verbindungen gegeben ist, deren Verhältnis durch die Formeln VI und VII ausgedrückt wird. Nur wenn die drei Stickstoffvalenzen aus der Ebene heraustreten, können diese Formeln identisch sein. Beide Verbindungen entstehen bei mehrstündigem Erhitzen der Reagenzien auf 200°, sie sind also bei höherer Temperatur sehr beständig, und ein Übergang der einen in die andre ließ sich nicht beobachten.

Dieselbe Isomerie liegt bei einem zweiten Verbindungspaar vor, das durch Einwirkung von Tetrahydro-chinolin auf *o*-Xylylen-piperidoniumbromid (I) und von Piperidin auf *o*-Xylylen-tetrahydro-chinoliniumbromid (VIII) entsteht. Hier kommt für die eine Verbindung Formel IX, für die andre, da Tetrahydro-chinolin und  $\alpha$ -Methyl-dihydroindol dieselbe Bruttoformel  $C_9H_{11}N$  besitzen, wiederum Formel VII in Betracht. Es fehlt vorläufig an jedem Anhalt dafür, in welchem Falle die Kohlenstoffkette des Piperidins, und in welchem die des Methyl-dihydroindols oder Tetrahydro-chinolins dem äußeren Ringsystem angehört. Die beiden Verbindungen aus Xylylen-piperidoniumbromid schmelzen niedriger als ihre Isomeren; sie sollen als  $\alpha$ -Verbindungen, die höher schmelzenden als  $\beta$ -Verbindungen bezeichnet werden.

Auffällig erscheint, daß die Isomeren sich nicht nur durch Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit unterscheiden, sondern daß sie auch in ihrem chemischen Verhalten starke Unterschiede zeigen. Die beiden Verbindungen aus *o*-Xylylen-piperidoniumbromid ( $\alpha$ -Verbindungen) sind, wie es ihre Formel erwarten lassen, zweisäurige Basen, die  $\beta$ -Verbindungen hingegen vereinigen sich nur mit einem Äquivalent Säure und mit einer Molekel Methyljodid.

Sämtliche hier beschriebenen Basen sind äußerst empfindliche Reagenzien auf Salpetersäure, mit der sie noch in den größten Verdünnungen intensive Rotfärbung geben. Die Intensität der Färbung übertrifft weit die durch Brucin unter gleichen Umständen hervorgerufene, auch verblaßt die Farbe nicht, wie beim Brucin, nach kurzer Zeit, sondern tritt im Laufe einiger Stunden immer stärker hervor.

Zum Vergleich mit Brucin diente die Verbindung aus *o*-Xylylen-tetrahydrochinoliniumbromid und Piperidin (Formel VII oder IX). Ein Körnchen der Base wurde in krystallisierter Schwefelsäure gelöst und mit salpetersäure-haltigem Wasser überschichtet. Ein Wasser, das im Liter 1 mg Salpetersäure enthält, zeigt die Reaktion sofort etwa ebenso stark, aber nach einigen Minuten viel deutlicher als Brucin, und nach 24 Stunden ist sie noch in unverminderter Stärke zu sehen. Ein Wasser, das im Liter 0.1 mg Salpetersäure enthält, gibt mit Brucin überhaupt keine Reaktion mehr und auch mit Diphenylamin erst nach einiger Zeit eine äußerst schwache, während bei Anwendung der neuen Base die Rotfärbung der Berührungszone nach wenigen Sekunden beginnt und noch nach einigen Stunden deutlich sichtbar ist. Auch andre Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Wasserstoffperoxyd, Eisenchlorid, Brom rufen in der schwefelsauren Lösung der Base dieselbe Rotfärbung hervor.

#### Experimenteller Teil.

*o*-Xylylen- $\alpha$ -methyl-dihydroindoliumbromid (Formel III).

Molekulare Mengen *o*-Xylylenbromid,  $\alpha$ -Methyl-dihydroindol und Ätzkali werden in alkoholischer Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wird die dunkelgefärbte Lösung eingedampft, der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Abfiltrieren einiger ungelöster öligter Bestandteile mit Ätzkali gesättigt. Hierbei scheidet sich das Ammoniumbromid als Öl aus, das bald erstarrt. Es wird auf Glaswolle gesammelt, in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch Äther krystallinisch gefällt. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich und krystallisiert aus ihm mit einer Molekel Krystallwasser in farblosen vierseitigen Prismen. Bei langsamem Erhitzen löst sich die Substanz zwischen 135° und 140° in ihrem Krystallwasser, wird oberhalb 140° wieder fest und schmilzt dann glatt bei 207°.

0.1852 g Sbst.: 0.4156 g CO<sub>2</sub>, 0.1004 g H<sub>2</sub>O. — 0.1650 g Sbst.: 0.0925 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NBr + H<sub>2</sub>O. Ber. C 61.1, H 6.0, Br 23.9.  
Gef. » 61.2, » 6.1, » 23.8.

Wird die krystallwasser-haltige Verbindung in Chloroform gelöst, so fällt sie durch Äther stets wieder mit Krystallwasser aus. Die wasserfreie Verbindung erhält man in sechseckigen Tafeln vom Schmp. 207° durch Auflösen der durch Erhitzen auf 150° entwässerten Substanz in Chloroform und Fällen durch wasserfreien Äther.

0.1534 g Sbst.: 0.3620 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NBr. Ber. C 64.5, H 5.7.

Gef. » 64.3, » 5.9.

Das Jodid ist in Wasser viel schwerer löslich und fällt aus der wäßrigen Lösung des Bromids auf Zusatz von Kaliumjodid. Aus heißem Wasser fällt es in sternförmig zusammenstehenden Nadeln und schmilzt bei 220°.

0.1789 g Sbst.: 0.1143 g AgI.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NI. Ber. I 35.0. Gef. I 34.6.

Das Chlorid, durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Bromids mit Silberchlorid erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich. Es fällt aus der Chloroformlösung durch Äther in sechseckigen Tafeln und schmilzt bei 210°.

0.2014 g Sbst.: 0.1032 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NCl. Ber. Cl 13.1. Gef. Cl 12.8.

[Propylen-phenylen]-1.2-xylylendiamin (Formel IV).

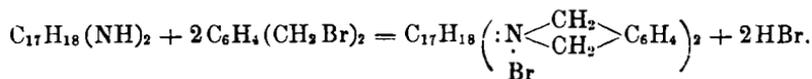
Das *o*-Xylylen- $\alpha$ -methyl-dihydroindoliumbromid (III) wurde mit wäßrigem Ammoniak im Einschlußrohr zehn Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich auf der wäßrigen Flüssigkeit eine ölige Base, die in Salzsäure gelöst, durch Kali wieder abgeschieden und mit Äther aufgenommen wurde. Die Base siedet unter 16 mm Druck bei 250—255° unter geringer Zersetzung und stellt dann ein nahezu farbloses, dickflüssiges Öl von basischem Geruch dar.

0.1634 g Sbst.: 0.4862 g CO<sub>2</sub>, 0.1203 g H<sub>2</sub>O. — 0.1704 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.9, H 7.9, N 11.1.

Gef. » 81.3, » 8.2, » 10.7.

Daß die Base zwei sekundäre Stickstoffatome enthält, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid<sup>1)</sup>. 1.4 g Base (1 Mol.) und 3 g *o*-Xylylenbromid (2 Mol.) wurden in Alkohol gelöst und 0.7 g Ätzkali (2 Mol.) hinzugefügt. Es scheidet sich sehr bald Kaliumbromid ab. Nach einigen Stunden wird filtriert und das Filtrat eingedunstet. Es hinterbleibt ein in Wasser und in Chloroform löslicher Sirup. Aus der Chloroformlösung fällt auf allmählichen Zusatz von Äther ein in farblosen Prismen krystallisierendes Ammoniumbromid vom Schmp. 112°. Die Verbindung ist nach der Gleichung entstanden:



Ihre Konstitution wird durch Formel X wiedergegeben.

<sup>1)</sup> M. Scholtz, Anwendung des *o*-Xylylenbromids zur Charakterisierung von Basen; B. 31, 1707 [1898].

0.1615 g Sbst.: 0.3802 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O. — 0.2104 g Sbst.: 0.1265 g AgBr.

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 64.1, H 5.5, Br 25.9.  
Gef. » 64.2, » 5.9, » 25.6.

Die wäßrige Lösung des Bromids gibt nach dem Schütteln mit Silberoxyd ein stark alkalisches Filtrat, aus dem nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Platinchlorid ein gelber Niederschlag gefällt wird. Er löst sich nur in sehr viel siedendem Wasser und fällt dann in orangegelben Nadelchen, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen.

0.1964 g Sbst.: 0.0441 g Pt.

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 22.5. Gef. Pt 22.4.

*o*-Xylylen-piperidyl-2-methyl-dihydroindyl  
(Formel VI und VII).

$\alpha$ -Verbindung. 4 Tle. *o*-Xylylen-piperidoniumbromid (I), 6 Tle. 2-Methyl-dihydroindol und 5 Tle. Alkohol wurden im Einschlußrohr 8 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus zwei klaren, fast farblosen Schichten. Der Rohrinhalt wurde mit Ätzkali versetzt, und zur Entfernung des überschüssigen Methyl-dihydroindols mit Wasserdampf destilliert. Das im Destillationskolben zurückbleibende Öl wurde mit Äther aufgenommen und der Äther verdunstet. Der Rückstand löst sich in wenig Alkohol nur beim Erwärmen und scheidet sich beim Erkalten wieder als Öl ab, das allmählich krystallisiert. Die Krystallmasse wurde durch Waschen mit Petroläther von den letzten Resten einer harzartigen Beimengung befreit. In warmem Petroläther löst sich die Verbindung leicht und krystallisiert aus ihm in farblosen Nadeln vom Schmp. 87°.

0.1105 g Sbst.: 0.3356 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O. — 0.1524 g Sbst.: 11.8 g ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.5, H 8.7, N 8.7.  
Gef. » 82.8, » 8.4, » 8.8.

Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte in Benzollösung nach Landsberger. 0.5324 g Sbst.: 23.52 g Benzol,  $d = 0.19^\circ$ . Molekulare Siedepunktserhöhung des Benzols = 26.7. — 0.5782 g Sbst.: 26.72 g Benzol,  $d = 0.19^\circ$ .

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 320. Gef. 318, 304.

Zur Darstellung des Jodmethylats wurde die Verbindung in alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Methyljodid eine Stunde gekocht. Aus der erkalteten Lösung fällt Äther ein Öl, das bald erstarrt. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich und krystallisiert aus ihm in farblosen Nadeln, die bei 173° unter Zersetzung schmelzen. Wie die Analyse zeigt, haben sich zwei Molekeln Methyljodid mit der Base vereinigt.

0.1707 g Sbst.: 0.3001 g CO<sub>2</sub>, 0.0873 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>. Ber. C 47.7, H 5.6.

Gef. » 47.9, » 5.7.

*β*-Verbindung. Die isomere Verbindung wird auf demselben Wege aus *o*-Xylylen-*α*-methyl-dihydroindoliumbromid (III) und Piperidin erhalten, nur wurde, da diese beiden Substanzen in Wasser löslich sind, nicht Alkohol, sondern Wasser hinzugefügt. Nach dem Erkalten des Rohres schwimmt ein Öl auf der wäßrigen Flüssigkeit. Das Destillieren mit Wasserdampf ist hier nicht erforderlich, da sich die neue Base beim Schütteln des Rohrinhalts mit Wasser als krümlige Masse abscheidet, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein erhalten wird. Sie bildet farblose Prismen vom Schmp. 102°. In konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich farblos, in Salpetersäure ebenso wie die *α*-Verbindung mit intensiv roter Farbe.

0.1940 g Sbst.: 0.5892 g CO<sub>2</sub>, 0.1571 g H<sub>2</sub>O. — 0.1752 g Sbst.: 13.0 ccm N (19°, 763 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.5, H 8.7, N 8.7.

Gef. » 82.8, » 9.0, » 8.7.

Bestimmung des Molekulargewichts. 0.6324 g Sbst.: 26.34 g Benzol, *d* = 0.21°. — 0.5874 g Sbst.: 23.24 g Benzol, *d* = 0.23°.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 320. Gef. 315, 304.

Die Base wirkt stark reduzierend. Gibt man zu ihrer essigsauren Lösung Silbernitrat und erwärmt, so wird alsbald Silber abgeschieden.

Das Jodmethylat bildet sich beim Kochen der alkoholischen Lösung der Base mit Methyljodid und scheidet sich beim Erkalten der Lösung krystallisiert aus. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert und bildet dann Tafeln vom Schmp. 200°. Es ist durch Zusammentritt einer Molekel Base mit einer Molekel Methyljodid entstanden.

0.1792 g Sbst.: 0.3951 g CO<sub>2</sub>, 0.1165 g H<sub>2</sub>O. — 0.2384 g Sbst.: 0.1214 g AgI.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I. Ber. C 59.7, H 6.7, I 27.5.

Gef. » 60.1, » 7.1, » 27.5.

Ebenso vereinigt sich die Base nur mit einem Äquivalent Säure. Das gut krystallisierende und in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Perchlorat wird aus der salzsauren Lösung der Base durch Perchlorsäure gefällt. Aus heißem Wasser umkrystallisiert bildet es Prismen vom Schmp. 182°.

0.1738 g Sbst.: 0.4019 g CO<sub>2</sub>, 0.1139 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>. Ber. C 62.8, H 6.9.

Gef. » 63.0, » 7.3.

*o*-Xylylen-piperidyl-tetrahydrochinolyl (Formeln VII und IX).

*α*-Verbindung. 4 g *o*-Xylylen-piperidoniumbromid (I), 8 g Tetrahydrochinolin und 10 g Alkohol wurden 8 Stunden auf 200° er-

hitzt. Der Rohrinhalt bestand wiederum nach dem Erkalten aus zwei Schichten. Er wurde alkalisch gemacht und zur Entfernung des überschüssigen Tetrahydrochinolins mit Wasserdampf destilliert. Es hinterbleibt hierbei ein Öl, das sich in verdünnter Salzsäure leicht löst. Diese Lösung wurde zur Entfernung von Unreinigkeiten mit Äther ausgeschüttelt und sodann alkalisch gemacht. Es schied sich hierbei eine ölige Base ab, die in Äther aufgenommen und beim Verdunsten des Äthers stets wieder als Öl erhalten wurde. Es gelang nicht, die Verbindung zur Krystallisation zu bringen, und da auch der Versuch, sie unter vermindertem Druck zu destillieren scheiterte, da sie sich hierbei stark zersetzte, so wurde sie durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, gereinigt. Die bei 100° getrocknete Base gab sowohl bei der Analyse wie bei der Bestimmung des Molekulargewichts genügend stimmende Werte.

0.1582 g Subst.: 0.4811 g CO<sub>2</sub>, 0.1290 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.5, H 8.7.

Gef. > 82.9, > 9.1.

Molekulargewicht. I. 0.4820 g Subst.: 22.5 g Benzol,  $\lambda = 1.9^\circ$ . — II. 0.6203 g Subst.: 26.52 g Benzol,  $\lambda = 0.21^\circ$ .

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 320. Gef. I 301, II 297.

Gegen Jodmethyl und gegen Säuren verhält sich die Verbindung, wie die oben beschriebene  $\alpha$ -Verbindung, wie eine zweisäurige Base.

Das Jodmethylat, durch Kochen der Base mit Methyljodid in alkoholischer Lösung und Fällen durch Äther erhalten, krystallisiert aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 78°.

0.1777 g Subst.: 0.3091 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 47.7, H 5.6.

Gef. > 47.4, > 5.5.

Die Salze der Base zeigen wenig Neigung zum Krystallisieren. Am geeignetsten zur Charakterisierung erwies sich das Pikrat, das aus der salzsäuren Lösung der Base durch eine Lösung von Pikrinsäure in Salzsäure als orangefarbener Niederschlag gefällt wird. Das Salz löst sich in viel Alkohol, aus dem es durch Äther in feinen Nadeln abgeschieden wird, die bei 116–117° schmelzen.

0.1090 g Subst.: 0.2114 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 52.5, H 4.4.

Gef. > 52.9, • 4.5.

$\beta$ -Verbindung. Das *o*-Xylylen-tetrahydrochinoliniumbromid (VIII) ist früher als Öl beschrieben worden<sup>1)</sup>, man erhält es aber auf dem folgenden Wege als eine gut krystallisierende Verbindung.

12 g *o*-Xylylenbromid werden in Alkohol gelöst und mit 12 g Tetrahydrochinolin eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Alkohol wird hier-

<sup>1)</sup> B. 43, 2316 [1910].

auf abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Ätzkali gesättigt. Das überschüssige Tetrahydrochinolin wird durch Ausschütteln mit Äther entfernt, das *o*-Xylylen-tetrahydrochinoliniumbromid, das sich als in Äther unlösliches Öl abgeschieden hat, wird in Chloroform aufgenommen und aus dieser Lösung durch Äther wieder gefällt. Um es zum Erstarren zu bringen, verreibt man das trockne sirupartige Bromid mit wenig Äther. Es läßt sich dann sowohl aus Wasser umkrystallisieren wie auch aus der alkoholischen Lösung durch Äther wieder krystallinisch fällen. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. 233°.

0.1427 g Sbst.: 0.3391 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>NBr. Ber. C 64.5, H 5.7.

Gef. » 64.8, » 5.4.

Zur Darstellung des  $\beta$ -[*o*-Xylylen-piperidyl-tetrahydrochinolyls] wurden 4 g des Bromids mit 8 g Piperidin und 10 g Wasser acht Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten schwimmt ein helles Öl auf der wäßrigen Flüssigkeit, das beim Herausspülen aus dem Rohr erstarrt. In heißem Alkohol ist es leicht löslich und scheidet sich aus ihm in farblosen Prismen ab, die bei 89° schmelzen. In konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich die Base farblos, das Verhalten gegen Salpetersäure ist schon beschrieben worden. In verdünnter Salpetersäure tritt die Rotfärbung allmählich ein, wird aber beim Erwärmen ebenfalls äußerst intensiv.

0.1910 g Sbst.: 0.5807 g CO<sub>2</sub>, 0.1577 g H<sub>2</sub>O. — 0.1342 g Sbst.: 10.2 ccm (20°, 754 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.5, H 8.7, N 8.7.

Gef. » 82.8, » 9.1, » 8.6.

Gegen Methyljodid und gegen Säuren verhält sich die Verbindung wie eine einsäurige Base.

Das Jodmethylat scheidet sich nach einstündigem Kochen der alkoholischen Lösung der Base mit einem Überschuß von Methyljodid beim Erkalten der Lösung in Krystallen aus. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und fällt aus ihm in sternförmig zusammenstehenden Nadeln, die bei 206° schmelzen.

0.1828 g Sbst.: 0.4022 g CO<sub>2</sub>, 0.1145 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I. Ber. C 59.7, H 6.7.

Gef. » 60.0, » 7.0.

Das Perchlorat fällt aus der salzsauren Lösung der Base durch Überchlorsäure als krystallinischer Niederschlag, der sich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren läßt. Das Salz bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 196°.

0.1146 g Sbst.: 0.2640 g CO<sub>2</sub>, 0.0731 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>. Ber. C 62.8, H 6.9.

Gef. » 62.8, » 7.1.