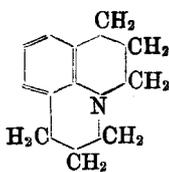


119. J. v. Braun, Karl Heider und Wanda Wyczałkowska: Zur Kenntnis der Basen vom Julolidin-Typus.

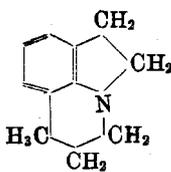
[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau und dem Chem. Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 15. April 1918.)

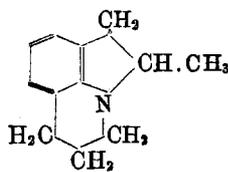
Durch Verschmelzen zweier Piperidinringe mit einem Benzolkern in benachbarter Stellung zu einander läßt sich bekanntlich das sogen. Julolidin (I) und zwar auf zwei verschiedenen Wegen gewinnen. Entweder, indem man Tetrahydro-chinolin mit Malonester kondensiert und das entstehende — bereits tricyclische — Keto-oxy-julolin mit Natrium und Alkohol reduziert¹⁾, oder einfacher, indem man Trimethylenchlorobromid auf Anilin, Methyl-anilin und — am zweckmäßigsten — auf Tetrahydro-chinolin einwirken läßt²⁾. Sowohl das bis jetzt nur ganz flüchtig untersuchte Julolidin, als auch seine noch nicht dargestellten, aber theoretisch denkbaren Analoga mit Piperidin- und Pyrrolidin-Kernen am selbem Benzolring (z. B. II. und III.) erweckten unser Interesse einerseits im Anschluß an die Untersuchungen des einen von uns über sterische Hinderungserscheinungen bei tertiären Basen³⁾ und andererseits im Anschluß an das Studium der



I.



II.



III.

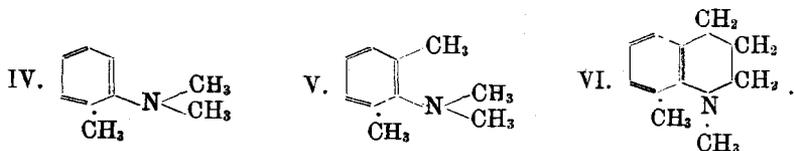
Ringöffnung hydrierter Indol- und Chinolin-Abkömmlinge durch Natriumamalgam⁴⁾. Nachdem hinsichtlich der sterischen Hinderungserscheinungen sich gezeigt hatte, daß im *o*-Methyl-kairolin (VI.) dank des Vorhandenseins der Ringbindung der Stickstoff und das zu ihm *para*-ständige Wasserstoffatom sich nicht im Verhalten dem Dimethyl-*v-m*-xyloidin (V.) anschließen, sondern sogar noch größere Reaktionsfreiheit als im einseitig *o*-substituierten Dimethyl-tolnidin (IV.) besitzen, lag es nahe festzustellen, wie sich die Verhältnisse gestalten

¹⁾ Kayser und Reißert, B. 25, 1193 [1892].

²⁾ Pinkus, B. 25, 2798 [1892]. ³⁾ B. 49, 1101 [1916].

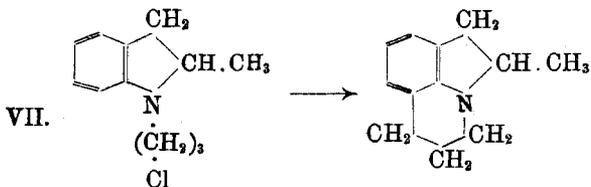
⁴⁾ B. 49, 501, 1283, 2613 [1916]; 50, 50 [1917].

würden, wenn beide *ortho*-Stellen des Benzols, wie bei I, II und III in der Ringbindung mit hineingezogen werden:



Und nachdem auf der anderen Seite gezeigt worden war, daß Chlormethylate der Hydro-chinolin-Reihe durch Natrium-amalgam neben der Entmethylierung die Stickstoff-Benzolkern-Bindung auflösen, und daß in Chlormethylaten der Hydro-indol-Reihe daneben noch die Bindung zwischen Stickstoff und der hydrierten Ringkette aufgerissen wird, war es von erheblichem Interesse festzustellen, welche Stabilität dem Reduktionsmittel gegenüber Gebilde wie I, II und III zeigen werden und welche Richtung die Ringöffnung, wenn sie überhaupt eintritt, einschlagen wird.

Unsere Untersuchung lehrte uns zunächst, daß während es nicht möglich ist, vom Tetrahydro-chinolin aus mit Hilfe von Äthylenbromid zur Base II zu gelangen, für die bereits Bamberger und Sternitzki im Jahre 1893 als für die hydrierte Stammsubstanz der Lilolverbindungen den Namen Lilolidin geprägt haben¹⁾, tricyclische Verbindungen wie II und III leicht aus Hydro-indol-Basen und Trimethylen-chlorobromid synthetisiert werden können. Gleichzeitig stellten wir fest, daß sowohl hier als auch bei der Wechselwirkung zwischen Tetrahydro-chinolin und Trimethylenchlorobromid die Reaktion in zwei Phasen verläuft: in der ersten wird das — namentlich beim α -Methylhydroindol leicht rein faßbare — gechlorte Produkt (VII.) gebildet, das in der zweiten Phase unter Chlorwasserstoff-Austritt Ringschluß erleidet:

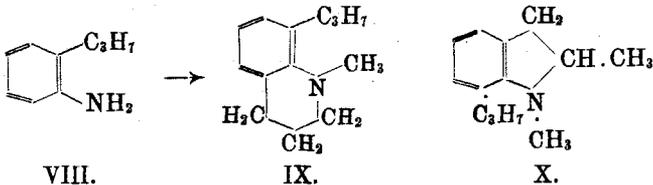


Bezüglich der sterischen Hinderungserscheinungen stellte sich heraus, daß ihre Abnahme, die man beim Übergang von V zu VI beobachtet, anhält, wenn man von VI zu I, resp. zu II oder III über-

¹⁾ B. 26, 1291 [1893].

geht: in bezug auf die Energie der Vereinigung mit Jodmethyl und die Geschwindigkeit der Kondensation mit Formaldehyd und Benzaldehyd rücken diese drei Basen, von denen wir das Julolidin am eingehendsten untersucht haben, weit über das Dimethyl-*o*-toluidin hinaus und nähern sich schon dem Dimethyl-anilin, so als ob die beiden *ortho*-Stellungen zum Stickstoff im Benzolring gar nicht besetzt wären.

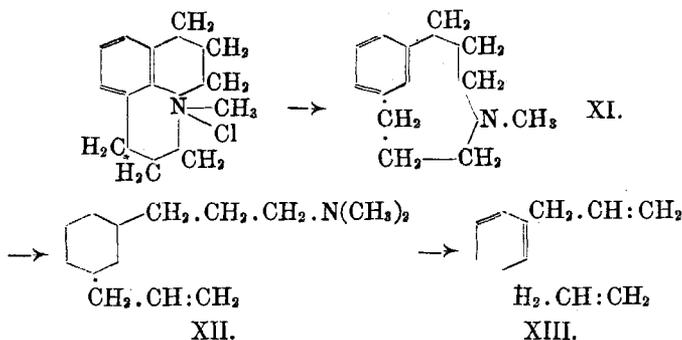
Ganz außerordentlich interessant erwiesen sich die Resultate der Reduktion der Chlormethylate von Julolidin, Lilolidin und α_1 -Methyl-lilolidin. Während der Tetrahydro-chinolin-Ring in Form des quartären Chlormethylats relativ wenig beständig ist und zu 60 % aufgerissen wird, während der Dihydro-indol-Ring zwar ein festeres Gefüge aufweist, immerhin aber zu 25 % gesprengt wird, stellt eine Kombination der beiden einen so festen Komplex dar, daß im Chlormethylat der Base II durch Wasserstoffzufuhr nur das Methyl eliminiert wird, die Ringbindungen aber so gut wie intakt bleiben. Eine etwas geringere Stabilität wird durch Eintritt der α -ständigen Methylgruppe erzeugt: III liefert nämlich bereits mit rund 10 % Ausbeute eine Base $C_{13}H_{21}N$, die den Stickstoff in aromatischer Bindung enthält und für welche von den zwei denkbaren isomeren Formeln IX und X:



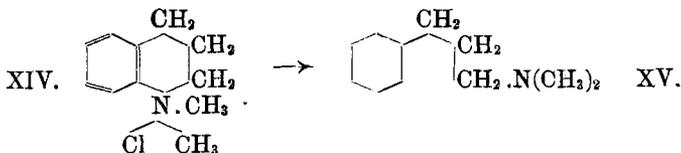
Formel X zutrifft: Die Verbindung erweist sich nämlich verschieden von dem *o*-Propyl-kairolin (IX.), das wir zum Vergleich, ausgehend vom *o*-Propyl anilin (VIII.), synthetisieren konnten.

Wenn somit der Tetrahydro-chinolin-Ring in einem tricyclischen Gebilde eine Ringöffnung nach derjenigen Richtung zu erleiden imstande ist, die er als bicyclisches Gebilde auch nicht spurenweise einschlägt, so war eigentlich kaum daran zu zweifeln, daß das Julolidin-chlormethylat sich dem α_1 -Methyl-lilolidin-chlormethylat ganz anschließen und *o*-Propyl-kairolin erzeugen würde. Hier nun harrete unser die größte Überraschung. Das mit Propyl-kairolin isomere Abbauprodukt $C_{13}H_{19}N$, dessen Menge 37 % beträgt, erwies sich als vollständig davon verschieden, und da ihm alle Merkmale einer Base mit aromatisch gebundenem Stickstoff fehlen, da es sich als gesättigt erweist und bei der Oxydation Isophthalsäure liefert, so

kommt man nicht um die Annahme herum, daß man es hier mit einem bicyclischen Amin XI zu tun hat:



das im Prinzip genau so wie [γ -Dimethylamino-*n*-propyl]-benzol aus Kairolin-chlormethylat zu stande kommt:



und in dessen eigenartig-neuem Strukturbild zwei Punkte in die Augen springen: Erstens die *meta*-Angliederung eines Ringes an den Benzolkern, und zweitens die Gegenwart von zehn Gliedern in diesem Ring — beides Tatsachen, die so sehr noch jeder Analogie entbehren, daß eine möglichst vielseitige experimentelle Begründung der Formel XI unbedingt notwendig erscheint. Wir haben zu diesem Zweck einstweilen den Hofmannschen Abbau in Angriff genommen und konnten in der Tat zu einer ungesättigten tertiären Base C₁₄H₂₁N gelangen, die völlig aliphatischen Charakter besitzt und für die sinngemäß Formel XII abzuleiten wäre. Dagegen war es uns, da wir äußerer Umstände halber die Untersuchung vorzeitig abbrechen mußten, noch nicht möglich, den Abbau bis zum *m*-Diallylbenzol (XIII.) durchzuführen, und ebenso konnten wir noch nicht durch passende Abwandlung den Benzolring entfernen und den zehngliedrigen N-Ring herauserschälen.

Wir werden, sobald es die äußeren Verhältnisse erlauben werden, uns bemühen, in möglichst vielseitiger Weise Material zur Begründung der Formel XI des Julolidin-Abwandlungsproduktes herbeizuschaffen, glauben aber jetzt schon, daß sie — so eigenartig sie auch erscheinen mag — sich kaum durch eine andere wird ersetzen lassen.

I. Versuche mit Lilolidin.

Wird Dihydro-indol mit Trimethylenchlorobromid relativ kurze Zeit (3—4 Stdn.) erwärmt, so erhält man als Reaktionsprodukt eine stark chlorhaltige Base, die zweifellos das *N*- γ -Chlorpropyl-dihydroindol enthält. In Anbetracht der relativen Schwerzugänglichkeit des Indolins und der Tatsache, daß beim α -Methyl-dihydroindol (vergl. Abschnitt II) die Isolierung der chlorhaltigen Zwischenprodukte gut gelang, haben wir bei der Stammsubstanz der Dihydro-indol-Reihe auf die Herausarbeitung der Chlorpropyl-Verbindung verzichten zu können geglaubt und unser Augenmerk lediglich auf die Isolierung des Lilolidins selbst in ganz reiner Form gerichtet. Das gelingt, wenn man 1 Tl. Dihydro-indol mit 6 Tln. Trimethylenchlorobromid 18 Stdn. zum gelinden Sieden über freier Flamme erhitzt, die dunkle Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, das unverbrauchte Chlorobromid mit Wasserdampf abtreibt, den Rückstand alkalisch macht und wieder Wasserdampf durchleitet. Es verflüchtigt sich, während ein bedeutender Teil als dunkle, harzige Masse zurückbleibt, eine fast farblose, sich — ganz wie Julolidin — an der Luft rötlich färbende Base, die nach dem Trocknen einheitlich unter 15 mm Druck bei 156° siedet und analysenreines Lilolidin darstellt. Die Ausbeute beträgt ca. 40 % der Theorie.

0.1741 g Sbst.: 0.5312 g CO₂, 0.1272 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 745 mm).

C₁₁H₁₃N. Ber. C 83.00, H 8.18, N 8.8.

Gef. » 83.16, » 8.12, » 8.95.

Das Pikrat scheidet sich in ätherischer Lösung sofort fest ab, läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 138°.

0.1005 g Sbst.: 12.7 ccm N (15°, 746 mm)

C₁₇H₁₆N₄O₇. Ber. N 14.79. Gef. N 14.76.

Das Jodmethylat bildet sich — wie beim Julolidin — recht schnell und krystallisiert schön aus Alkohol.

0.1385 g Sbst.: 0.0582 g J¹⁾.

C₁₂H₁₆NJ. Ber. J 42.19. Gef. J 42.01.

Mit Benzaldehyd kondensiert sich Lilolidin unter dem Einfluß des Chlorzinks annähernd so leicht wie Dimethyl-anilin: schon nach ganz kurzem Erwärmen tritt auf Zusatz von Chloranil eine intensive, im Farbton ganz an Malachitgrün erinnernde Färbung auf. Ähnlich leicht wie Dimethyl-anilin reagiert es auch mit Formaldehyd; mit $\frac{1}{2}$ Mol. CH₂O geht es auf dem Wasserbade restlos in eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Base über, die nur in dickölgiger, nicht krystalli-

¹⁾ Nach Dennstedt.

sierter Form gefaßt werden konnte und die wir durch die mit Bleidioxid auftretende Blauviolett-färbung leicht als das zu erwartende Diphenyl-methan-Derivat $C_{11}H_{12}N \cdot CH_2 \cdot C_{11}H_{12}N$ diagnostizieren konnten.

Wie in früheren Fällen, bedienen wir uns auch beim Lilolidin der Reaktion mit Formaldehyd, um den Verlauf der Reaktion seines Chlormethylats mit Natrium-amalgam zu verfolgen. Führt man das Lilolidin-jodmethylat mit Chlorsilber in das Chlorid über und läßt auf dessen konzentrierte wäßrige Lösung 5-proz. Natrium-amalgam (das Doppelte der berechneten Menge) einwirken, so erhält man ein basisches Öl, das genau den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Lilolidins zeigt. Daß es so gut wie frei von Begleitern ist, folgt aus dem Verhalten gegen Formaldehyd: Nach 15-stündigem Erwärmen in saurer Lösung und Alkalischemachen wird nur das oben erwähnte Diphenyl-methan-Derivat freigemacht, das so gut wie keine mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile enthält. Die gleichzeitige Verankerung des Pyrrolidin- und Piperidin-Ringes am Benzolkern erhöht demnach, wie wir schon in der Einleitung erwähnt haben, ihre Stabilität ganz bedeutend: es wird durch Natrium-amalgam bloß die Methylgruppe des Chlormethylats abgesprengt.

II. Versuche mit α' -Methyl-lilolidin.

Erhitzt man α -Methyl-dihydroindol mit der 5–6-fachen Menge Trimethylenchlorobromid zum gelinden Sieden, so beginnt sehr bald eine Entwicklung von Halogenwasserstoff unter gleichzeitiger Rotfärbung der Flüssigkeit. Unterbricht man das Erhitzen nach 4–5 Stdn., so erstarrt der Gefäßinhalt zu einem braunroten Krystallbrei, der im wesentlichen das Bromhydrat des *N*- γ -Chlorpropyl- α -methyl-dihydroindols enthält. Denn nach dem Ansäuern, Ausäthern des überschüssigen Chlorobromids und Alkalischemachen führt Wasserdampf — und zwar recht langsam — eine Base mit, die stark chlorhaltig ist, nach dem Trocknen, abgesehen von einem ganz geringen Vorlauf, im wesentlichen bei 172–175° unter 15 mm Druck siedet und recht genau die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}NCl$ zeigt.

0.1378 g Sbst.: 0.8507 g CO_2 , 0.0977 g H_2O . — 0.1853 g Sbst.: 10.4 ccm N (15°, 745 mm). — 0.1233 g Sbst.: 0.0818 g AgCl.

$C_{12}H_{16}NCl$. Ber. C 68.73, H 7.64, N 6.68, Cl 16.94.

Gef. » 69.41, » 7.88, » 6.52, » 16.42.

Das Chlorpropyl-methyl-dihydroindol stellt, frisch destilliert, eine nur schwach gelbe Flüssigkeit dar, die sich aber außerordentlich schnell verändert: sie färbt sich dunkel, wird trübe und setzt einen festen Körper — augenscheinlich das Produkt ihrer extra- oder intra-

molekularen Veränderung — ab. Auch bei der Destillation beobachteten wir einige Male, wie sich Hals und Kühlrohr des Kolbens mit einem festen Belag überzogen. — Dehnt man das Kochen des Methyl-dihydroindols mit Trimethylenchlorobromid auf 10 Stdn. aus, so erhält man ein unscharf bei 160—175° (15 mm) siedendes Produkt, das fast immer noch annähernd zur Hälfte aus dem chlorpropylierten Amin besteht, und erst wenn das Kochen 18 Stdn. lang fortgesetzt wird, erfolgt eine vollständige weitere Umwandlung der gechlorten Zwischenverbindung: das neben anderen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkten hierbei gebildete α -Methyl-lilolidin wird mit Wasserdampf abgeblasen, getrocknet und siedet dann konstant bei 165—167° (15 mm). Seine Ausbeute beträgt nicht ganz 40 % der Theorie.

0.1324 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.24, H 8.67, N 8.09.
Gef. > 83.39, > 8.64, > 8.02.

Das α -Methyl-lilolidin ist in frischem Zustand fast farblos, dunkelt aber bald nach. Sein Pikrat läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 140°.

0.1213 g Sbst.: 14.4 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₈H₁₈N₄O₇. Ber. N 13.93. Gef. N 13.84.

Sein Jodmethylat bildet sich wie beim Lilolidin sehr leicht und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 202°.

0.2681 g Sbst.: 0.2003 g AgJ.

C₁₂H₁₈NJ. Ber. J 40.32. Gef. J 40.38.

Gegen Benzaldehyd und Formaldehyd verhält sich die Base wie das Lilolidin; mit Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln zeigt sie dieselbe prachtvolle Rotfärbung, wie sie für das isomere, ringhomologe Julolidin charakteristisch ist¹⁾.

Wird das Methyl-lilolidin-Jodmethylat in das Chlorid verwandelt, dieses in der üblichen Weise mit Natrium-amalgam behandelt, das basische Reduktionsprodukt in Salzsäure gelöst und mit etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd 15 Stdn. erwärmt, so bleibt bei nachfolgender Wasserdampf-Behandlung der alkalisch gemachten Flüssigkeit das meiste zurück. Nur der zehnte Teil verflüchtigt sich — und zwar außerordentlich langsam — als farbloses Öl, das nach dem Trocknen unter 15 mm konstant bei 151° siedet und um ein Kohlenstoff- und 4 Wasserstoff-Atome reicher als das Methyl-lilolidin ist.

0.2526 g Sbst.: 0.7640 g CO₂, 0.2299 g H₂O. — 0.1734 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 748 mm).

¹⁾ Pinkus, l. c.

$C_{13}H_{19}N$. Ber. C 82.54, H 10.05, N 7.41.

Gef. » 82.7, » 10.11, » 7.59.

Das Pikrat der neuen Base ist in heißem Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 121°.

0.1102 g Sbst.: 13.88 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{19}H_{22}N_4O_7$. Ber. N 13.39. Gef. N 13.58.

Das gelbrote Platinsalz ist in Wasser kaum löslich und schmilzt bei 177—178°.

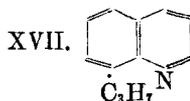
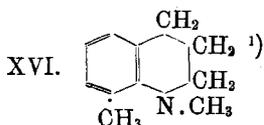
0.1209 g Sbst.: 0.0302 g Pt.

$C_{26}H_{40}N_2Cl_6$ Pt. Ber. Pt 24.74. Gef. Pt 24.98.

Beim Vermischen mit Jodmethyl beginnt alsbald eine Trübung, das Jodid scheidet sich aber ölig ab und wird auch nach längerem Stehen nicht fest.

Vom Ausgangsamin unterscheidet sich die neue Base in charakteristischer Weise dadurch, daß sie völlig beständig ist und auch bei wochenlangem Stehen nicht nachdunkelt, daß sie mit Oxydationsmitteln keine Rotfärbung zeigt, und daß auch mit Benzaldehyd bei nachfolgender Oxydation kein Malachitgrün-Farbstoff erzeugt wird; es findet nur bei längerer Einwirkung von Benzaldehyd eine Violettfärbung statt. Daß der Stickstoff wie im Methyl-lilolidin sich noch in aromatischer Bindung befindet, konnte leicht durch Nitrieren in konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgende Reduktion der Nitroverbindung gezeigt werden. Löst man die Base in überschüssiger Schwefelsäure und nitriert in der üblichen Weise, so wird beim Sodaalkalischmachen ein nicht erstarrendes, rotbraunes Öl in Freiheit gesetzt, das die Nitrogruppe in *meta*-Stellung zum basischen Stickstoff enthalten muß; denn nach der Reduktion mit Zinnchlorür, Entzienen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen resultiert ein festes salzsaures Salz einer Base, das die typischen Reaktionen der Metadiamine zeigt: Intensive Rotfärbung mit salpetriger Säure, schöne Toluylenblau- und Toluylenrot-Reaktion mit Nitroso-dimethylanilin.

Im Gegensatz zum *o*-Methyl-kairolin (XVI.) zeigt die Base keine Spur von Fluorescenz; schon dadurch wurde es von vornherein wahr-



scheinlich gemacht, daß für sie von den zwei denkbaren Formeln IX und X²⁾ die erstere weniger als die zweite in Betracht kommt. Das

¹⁾ J. v. Braun und E. Aust, B. 49, 501 [1916].

²⁾ Vergl. S. 1217.

wurde zur Gewißheit, als wir das *o*-Propyl-kairolin kennen lernten.

Zu seiner Synthese schlugen wir den üblichen Weg ein, indem wir das aus Tetrahydro-chinolin über das *o*- γ -Chlorpropyl-benzanilid, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, unschwer zugängliche *o*-Propyl-anilin¹⁾ zum Ausgangspunkt nahmen. Wenn man es in der üblichen Weise in schwefelsaurer Lösung mit Glycerin und Arsensäure 3 Stdn. kocht, alkalisch macht und Wasserdampf durchleitet, so erhält man sofort das fast reine Chinolinderivat: Denn es genügt eine äußerst geringe Menge salpetriger Säure, um das noch vorhandene Propyl-anilin zu binden. Man diazotiert in der üblichen Weise, macht alkalisch und erhält nunmehr mit Wasserdampf das sofort reine *o*-Propyl-chinolin (XVII.) als hellgelbe Flüssigkeit von Chinolin-ähnlichem Geruch, die unter 15 mm Druck bei 142° siedet. Die Ausbeute beträgt 35 % der Theorie.

0.1353 g Sbst.: 0.4167 g CO_2 , 0.0954 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 84.21, H 7.60.

Gef. » 84.00, » 7.83.

Das Platinsalz fällt als feiner, sehr heller Niederschlag aus, der auch in heißem Wasser sehr schwer löslich ist und bei 196° schmilzt.

Das Pikrat krystallisiert gut aus Alkohol in gelbroten Nadeln und verflüssigt sich bei 142°.

Mit Jodmethyl verbindet sich *o*-Propyl-chinolin recht träge: Die Vereinigung geht viel langsamer als bei dem *o*-Methyl-chinolin vor sich und führt zu einem dicken Öl, das auch nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther nicht krystallisiert. Erst wenn man das Produkt in Wasser löst, mit Tierkohle reinigt und die ganz hellgelbe Lösung eindampft, erhält man einen Rückstand, der beim Stehen erstarrt und nach Zerreiben mit wenigen Tropfen eiskalten Alkohols und scharfem Absaugen sich analysenrein erweist. Schmp. 136°.

0.1004 g Sbst.: 0.0760 g AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NJ}$. Ber. J 40.57. Gef. J 40.91.

Die Reduktion des *o*-Propyl-chinolin-Jodmethylats mit Zinn und Salzsäure verläuft in ganz normaler Weise und liefert das erwartete *o*-Propyl-kairolin in Form einer fast geruchlosen Base, die dem *o*-Methyl-kairolin²⁾ ganz ähnlich ist und sich aufs deutlichste vom Methyl-lilolidin-Aufspaltungsprodukt unterscheidet: sie zeigt, namentlich in ätherischer Lösung, eine schwache, aber ganz deutliche Fluorescenz.

Das Pikrat fällt aus Äther tiefrot gefärbt aus, ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 108—109°.

¹⁾ J. v. Braun und M. Rawicz, B. 49, 799 [1916].

²⁾ J. v. Braun und E. Aust, B. 49, 501 [1916].

Das Platinsalz wird von Wasser leicht aufgenommen, stellt ein tiefrotes Krystallpulver dar und schmilzt bei 164°. Es wurde zur Analyse verwendet:

0.1395 g Sbst.: 0.2004 g CO₂, 0.0654 g H₂O, 0.0354 g Cl, 0.0339 g Pt.

C₂₆H₄₀N₂Cl₆Pt. Ber. C 39.59, H 5.07, Cl 27.03, Pt 24.74.

Gef. » 39.18, » 5.21, » 26.5, » 24.3.

Aus allen den beschriebenen Tatsachen kann man den sicheren Schluß ziehen, daß im Methyl-lilolidin nicht der fünf-, sondern der sechsgliedrige Ring durch das Natrium-amalgam gesprengt wird und die Verbindung C₁₃H₁₉N *o*-propyliertes α -*N*-Dimethyl-dihydroindol darstellt.

III. Versuche mit Julolidin.

Für die Darstellung des Julolidins schreibt Pinkus 1¼-stündiges Kochen von 1 ccm Tetrahydro-chinolin mit 5 ccm Trimethylenchlorobromid vor. Bei Verarbeitung größerer Mengen ist diese Zeitdauer zu kurz: selbst nach 3-stündigem Kochen erhält man, wenn man die Reaktionsmasse wie früher angegeben behandelt, ein sehr stark chlorhaltiges, basisches Produkt, welches zweifellos bedeutende Mengen *N-p*-Chlorpropyl-tetrahydrochinolin enthält: ganz rein konnten wir die letztere Verbindung im Gegensatz zum Chlorpropyl-methyl-dihydroindol allerdings nicht fassen. — Ein vollkommen chlorfreies, reines Produkt in fast theoretischer Ausbeute erhält man, wenn man das Erwärmen auf 8 Stdn. ausdehnt; die Base, die nach Pinkus bei gew. Druck unter geringer Zersetzung siedet, destilliert unter 17 mm Druck völlig unzersetzt und farblos bei 155–156° und erstarrt alsbald nach dem Abkühlen.

Wie die beiden Lilolidine, gibt das Julolidin mit Benzaldehyd mit Leichtigkeit die Malachitgrün-Reaktion und kondensiert sich in saurer, wäßriger Lösung leicht mit Formaldehyd. Das mit ½ Mol. CH₂O bei 15-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade sich quantitativ bildende Diphenyl-methan-Derivat ist zwar ölig, läßt sich aber in ein krystallisiertes Dijodmethylat verwandeln: Beim Übergießen mit etwas überschüssigem Jodmethyl und ruhigem Stehenlassen über Nacht erhält man eine Krystallmasse, die durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther, Auskochen der wäßrigen Lösung mit Tierkohle, Eindampfen und zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol farblos von scharfem Schmp. 228° erhalten wird.

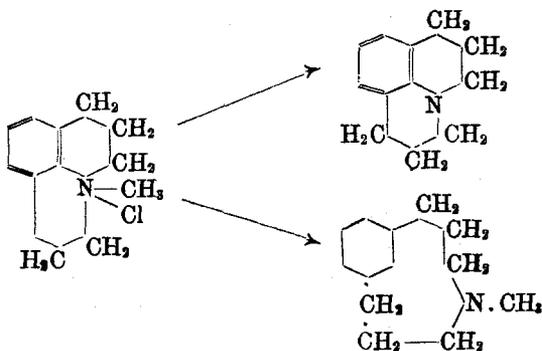
0.1458 g Sbst.: 0.1067 g AgJ.

C₂₇H₃₆N₂J₂. Ber. J 39.56. Gef. J 39.55.

Der Leichtigkeit der Kondensation des zum Stickstoff *para*-ständigen Wasserstoffs des Julolidins mit Aldehyden entspricht auch die

Leichtigkeit, mit der der Stickstoff mit Bromcyan reagiert und mit der er Halogenalkyle wie Jodmethyl anlagert: Aus gleichen Gewichtsteilen Julolidin und Jodmethyl bildet sich bei 8-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur das Jodmethylat mit einer Ausbeute von 16 %, während *o*-Methyl-kairolin bei 100-stündigem Stehen 21 % und *o*-Dimethyl-toluidin 7.6 % Jodmethylat liefern¹⁾. Das Julolidin-jodmethylat, das übrigens schon von Pinkus beschrieben worden ist, verhält sich, wenn man es mit Silberoxyd in die quartäre Ammoniumbase verwandelt, bei höherer Temperatur ganz analog der quartären Hydroxydverbindung aus dem bicyclischen Kairolin: Es verliert beim Destillieren (am besten im Vakuum) Methylalkohol und liefert reines Julolidin zurück. Diese Analogie kommt auch, worauf in der Einleitung hingewiesen wurde, in dem Verhalten des Jod- oder besser Chlormethylats dem Natrium-amalgam gegenüber zum Ausdruck.

Wird das Jodmethylat mit Chlorsilber in das Chlormethylat verwandelt und dessen konzentrierte Lösung mit der doppelten berechneten Menge 5 proz. Na-Amalgams behandelt, so erhält man, während ca. $\frac{1}{3}$ des Chlorids sich der Reduktion entzieht, in einer 80 % entsprechenden Ausbeute ein basisches Produkt, das unter 20 mm Druck in ziemlich weiten Grenzen (135—162°) siedet, wie das Julolidin der Malachitgrün-Reaktion zeigt, und ein Gemisch der zwei im Sinne der Pfeile entstehenden Verbindungen:



enthält: und zwar macht das regenerierte Julolidin 63 %, die eigenartige interessante neue Base 37 % des Gemisches aus. Sie wird aus dem Gemisch rein mit Hilfe der Formaldehyd-Methode isoliert und stellt nach dem Übertreiben mit Wasserdampf eine fast farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch dar, die unter 23 mm Druck bei 144—148° siedet.

¹⁾ J. v. Braun, B. 49, 1101 [1916].

0.1095 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1433 g Sbst : 9.4 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₃H₁₉N. Ber. C 82.5, H 10.05. N 7.41.

Gef. » 82.7, » 9.8, » 7.48.

Sowohl in ihren Salzen, wie in ihrem Verhalten unterscheidet sie sich scharf vom Julolidin.

Das Pikrat fällt in Äther als feiner, gelber Niederschlag aus, der von Alkohol auch in der Siedehitze nur wenig aufgenommen wird und beim Erkalten in feinen Nadeln herauskommt. Sie beginnen sich oberhalb von 180° zu zersetzen und schmelzen bei 189°. Das Pikrat des Julolidins, das in Alkohol leichter löslich ist, schmilzt übrigens nicht bei 165°, wie es Pinkus angibt, sondern bei 171°.

Das Platinsalz stellt einen feinen, auch in heißem Wasser kaum löslichen Niederschlag vom Schmp. 191° dar.

0.0908 g Sbst.: 0.0226 g Pt.

C₂₆H₄₀N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 24.75. Gef. Pt 24.88.

Die Vereinigung mit Jodmethyl findet noch viel lebhafter als beim Julolidin statt und erfolgt unter Erwärmung der Masse. Das Jodmethylat ist in kaltem Alkohol schwer löslich und wird daraus in Form sehr schöner farbloser Krystalle vom Schmp. 200° erhalten.

0.1837 g Sbst.: 0.1303 g AgJ.

C₁₄H₂₂NJ. Ber. J 38.35. Gef. J 38.34.

Im Gegensatz zum Julolidin zeigt die neue Base keine Spur von Färbung mit Oxydationsmitteln, läßt sich auch nicht mit Benzaldehyd zu einem Farbstoff vom Malachitgrün-Charakter kondensieren. Gegen Permanganat ist sie zwar in schwefelsaurer Lösung unbeständig, nimmt aber beim Schütteln mit Palladium keine Spur von Wasserstoff auf. Als wir sie mit einer zur Zerstörung des Komplexes C₇H₁₅N berechneten Menge Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung behandelten, vom Braunstein filtrierten, das Filtrat stark eindampften und ansäuerten, konnten wir — allerdings in einer nur sehr geringen Menge — eine Säure isolieren, die wir nach ihrer Löslichkeit, ihrem über 300° liegenden Schmelzpunkt und nach der Form ihrer haarförmigen, langen Krystalle mit ziemlicher Sicherheit als Isophthal-säure ansprechen können.

Daß in der neuen Base der Stickstoff nicht mehr an den Benzolkern gebunden ist, ergibt sich zunächst daraus, daß man bei der Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgenden Reduktion — im Gegensatz zum Verhalten des Methyl-lilolidin-Abbauproduktes¹⁾ — keine Base vom Charakter aromatischer *meta*-Diamine erhält: das — übrigens ölige — Nitroderivat liefert beim Behandeln mit Zinn-

¹⁾ Vergl. S. 1222.

chlorür, dann mit Schwefelwasserstoff, Filtrieren und Eindampfen ein bräunliches Salz, das weder mit salpetriger Säure, noch mit Nitrosodimethylanilin die geringste Farbreaktion zeigt.

Ganz im Einklang mit diesem Ergebnis steht das Verhalten des Jodmethylats, wenn man es mit Silberoxyd entjodet und destilliert: Es wird nicht — wie das bei der aromatischen Bindung des Stickstoffs der Fall sein müßte — Methylalkohol, sondern Wasser abgespalten, zweifellos also ein Stickstoffring aufgelöst. Die Destillation selbst führt man am besten, nachdem bei gew. Druck die Hauptmenge des Wassers vertrieben ist, im Vakuum aus, wobei das meiste unterhalb von 200° übergeht; erst zum Schluß steigt die Temperatur, indem sich Zersetzungserscheinungen bemerkbar machen, bis gegen 250°, und es bleibt im Destillierkolben ein geringer harziger Rückstand. Das Destillat siedet nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen mit Stangenkali unter 25 mm der Hauptmenge nach bei 164—170° mit einem kleinen Nachlauf bis gegen 200°, beim nochmaligen Rektifizieren unter 3 mm verflüchtigt sich das meiste bei 117—118°. Die Base ist in frischem Zustand fast farblos, färbt sich aber beim Stehen rotbraun.

0.1024 g Sbst.: 0.3095 g CO₂, 0.0968 g H₂O.

C₁₄H₂₁N. Ber. C 82.76, H 10.34.

Gef. » 82.43, » 10.50.

Ihre Salze sind wenig krystallisationsfreudig: Das Chlorhydrat fällt in ätherischer Lösung als Öl aus und tritt mit Platinchlorid zu einem öligen, allmählich zu einer krümeligen Masse erstarrenden Platinsalz zusammen; das Pikrat fällt auch als Öl aus und erhärtet erst ganz allmählich; das Jodmethylat endlich, das sich noch viel energischer als das Jodmethylat des Julolidin-Aufspaltungsproduktes bildet, konnte auch durch vielmaliges Umfällen mit Alkohol-Äther nicht fest gefaßt werden.

Die Base besitzt einen ausgesprochen aliphatischen Geruch, entfärbt bei 0° momentan schwefelsaure Permanganatlösung und absorbiert, wie wir allerdings nur in einem orientierenden, nicht quantitativ durchgeführten Versuch feststellen konnten, Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium. Wir dürfen sie einstweilen ruhig als [γ -(*m*-Allyl-phenyl)-*n*-propyl]-dimethylamin (XII.) auffassen.

Breslau, Anfang April 1918.