

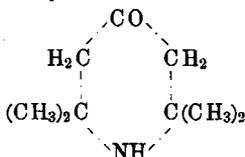
eine weitere Oxydation stattgefunden. Verhindert wird die Braunfärbung, wenn man mit Salzsäure und etwas Phosphor erhitzt. Die hierbei entstehende Base ist indess jetzt nicht näher untersucht worden.

Erwärmt man das Aethylurethan, anstatt mit zwei, mit vier oder mehr Aequivalenten Brom und versetzt, nachdem die Lösung unter Bromwasserstoffentwicklung farblos geworden ist, mit Wasser, so fällt nicht mehr der eben beschriebene Körper aus, sondern Dibrompyridin. Dasselbe wurde an seiner Löslichkeit in starker Salzsäure und Wiederfällbarkeit durch Wasser, an seiner Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und dem Schmelzpunkt 110° sofort erkannt. Zum Ueberfluss wurde eine Platinbestimmung des in kurzen Prismen krystallisirenden Platindoppelsalzes gemacht. Dieselbe ergab 22.07 pCt. Platin, während die Theorie 22.32 pCt. verlangt. Das Dibrompyridin lässt sich auf diese Weise leicht in reichlicher Menge gewinnen. Die von dem Dibrompyridin abfiltrirte saure Lösung enthält ausser noch geringen Mengen des letzteren Pyridin und Piperidin. Das Piperidin ist durch Ueberführen in die Nitroverbindung¹⁾ und Extrahiren derselben aus saurer Lösung durch Aether unschwer nachzuweisen.

127. Emil Fischer: Notiz über das Triacetonalkamin.

(Eingegangen am 16. März.)

Unter den zahlreichen von Heintz entdeckten Acetonbasen verdient das Triacetonamin ein besonderes Interesse. Heintz giebt demselben auf Grund seiner Oxydationsversuche die Formel:



Wenn dieselbe richtig ist, so muss das daraus durch Reduktion entstehende Alkamin ein hydroxylirtes Tetramethylpiperidin sein und dem Tropin, soweit wir dasselbe aus den neueren Untersuchungen von Ladenburg²⁾ kennen, sehr nahe stehen.

Um diese Schlussfolgerungen zu prüfen, habe ich mich zunächst bemüht, das Triacetonalkamin durch Wasserabspaltung in eine sauerstofffreie Base der Piperidinreihe umzuwandeln.

¹⁾ Diese Berichte XV, 425.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 74.

Ein Gemisch von Phosphor-pentachlorid und -oxychlorid löst das Hydrochlorat der Base in gelinder Wärme leicht auf. Die Reaktion ist jedoch sehr complexer Art; neben Ammoniak und einem indifferenten Oel entstehen nur geringe Mengen einer chlorhaltigen Base, welche coniinähnlich betäubend riecht, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und ein in Wasser schwer lösliches, prächtig krystallisirendes Chloroplatinat liefert.

Einfacher verläuft die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure, welche Ladenburg für den gleichen Zweck beim Tropin angewandt hat.

Beim längeren Erwärmen des Triacetonalkamins mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure auf 160° entsteht eine dunkel gefärbte Masse, die in der Kälte krystallinisch erstarrt. Auf Zusatz von Wasser und Alkali scheidet sich ein öliges Produkt ab, welches einen dem Piperidin ähnlichen Geruch hat und ein Gemisch von verschiedenen, einander sehr ähnlichen Basen ist.

Mit Wasserdämpfen sind dieselben sehr leicht flüchtig und sammeln sich auf dem Destillate theilweise als Oel an.

Kühlt man dieses Gemisch stark ab, so erstarrt das Oel grösstentheils zu feinen Nadeln, welche das Hydrat einer Base sind.

Dieselben wurden filtrirt, mit Aether behandelt, wobei das Wasser zurückbleibt und in das Hydrochlorat verwandelt. Das Letztere ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird daraus durch Aether in weissen Nadeln abgeschieden, welche bei 293° schmelzen. Die Analyse des Salzes gab Zahlen, welche annähernd auf die Formel $C_9H_{17}N \cdot HCl$ passen. (Gefunden: C 60.53; H 10.1; Cl 20.34. Berechnet: C 61.5; H 10.25; Cl 20.33.)

Die freie Base bildet mit Wasser ein schön krystallisirendes Hydrat, welches von mehr Wasser in reichlicher Menge gelöst wird; mit salpetriger Säure liefert sie schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Nitrosamin; im Geruch erinnert sie am meisten an das Piperidin.

Ihre weitere Untersuchung, welche wegen der schwierigen Beschaffung des Triacetonalkamins längere Zeit in Anspruch nehmen wird, behalte ich mir vor.

Erlangen, den 14. März 1883.