

fikation der von Wurtz in seiner berühmten Abhandlung über die Glycole angegebenen Methode. Ich werde sie hier für die Gewinnung von Aethylenchlorhydrin beschreiben. Herr Dr. Berend hat dieselbe auch zur Darstellung von Trimethylenchlorhydrin verwerthen können, worüber er später selbst berichten wird.

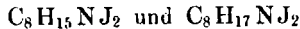
Glycol wird in einem Destillationsapparat auf  $148^{\circ}$  erhitzt und gleichzeitig ein langsamer Strom trockner Salzsäure hindurchgeleitet. Das gebildete Wasser und Glycolchlorhydrin destilliren ab und werden in tubulirten Vorlagen aufgefangen. Nach und nach wird die Temperatur des Bades bis etwa  $160^{\circ}$  gesteigert, wo dann bis auf einen unbedeutenden Rückstand die angewandte Glycolmenge vollständig zerlegt wird. Bei der Verarbeitung von 100 g Glycol sind etwa 16 Stunden nöthig.

Das Destillationsprodukt wird mit dem 2—3fachen Volum Aether versetzt und durch Kaliumcarbonat zunächst von vorhandener Salzsäure befreit. Dann wird die ätherische Lösung abgesaugt und über frisch geschmolzenem Kaliumcarbonat vollständig getrocknet. Zwei Destillationen liefern ein reines zwischen  $128^{\circ}$  und  $131^{\circ}$  siedendes Produkt und zwar etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

### 270. A. Ladenburg: Ueber das Hydrotropidin.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass das Tropin unter dem Einfluss von rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in ein schwerlösliches Jodür übergehe, dessen Analysen nur die Wahl zwischen den Formeln



liessen. Ich glaubte damals die letztere Formel für die wahrscheinlichere erklären zu müssen, habe aber keine entscheidenden Gründe für diese beibringen können. Nenerdings habe ich durch Reduktion des Jodürs den bestimmten Nachweis geführt, dass die Formel  $C_8H_{15}NJ_2$  die richtige ist. Der Name des Körpers muss daher jetzt in Tropinjodür verändert werden (früher Hydrotropinjodür).

Verschiedene Reduktionsmittel entziehen dem Jodür das Halogen, weitaus am besten wirkt aber Zinkstaub und verdünnte Salzsäure. Man setzt zweckmässig das gepulverte Jodür nach und nach zu dem Gemisch und fügt erst neue Mengen hinzu, wenn alles Jodür in Lösung gegangen ist. Die Masse erwärmt sich mässig und erst zuletzt findet

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 227.

Wasserstoffentwicklung statt. Man erwärmt schliesslich auf dem Wasserbad und zwar so lange, bis selbst bei starker Kühlung keine Trübung mehr entsteht. Dann wird vom Zink abgegossen und mit überschüssigem Natron destillirt. Es geht zunächst eine klare, stark basische Flüssigkeit über, später trennt sich das Destillat in zwei Schichten, schliesslich destillirt reines Wasser, was man daran erkennt, dass die klare Flüssigkeit sich auch beim Erwärmen nicht trübt. Aus den ersten Portionen wird durch Zusatz von festem Kalihydrat die Base abgeschieden und dann über Kali getrocknet.

Bei der Destillation geht die ganze Menge zwischen  $165^{\circ}$  und  $170^{\circ}$  über, das meiste siedet zwischen  $167^{\circ}$  und  $169^{\circ}$ . Die Analyse dieser Base führte zur Formel  $C_8H_{15}N$ .

	Gefunden	Berechnet
C	76.2	76.8 pCt.
H	12.2	12.0 »

Die Dampfdichte nach Hofmann im Anilindampf ergab auf Wasserstoff gleich 2 berechnet 123.9, während das Molekulargewicht 125 beträgt.

Die Base, die ich Hydrotropidin nenne, ist in Wasser nicht leicht löslich, in kaltem Wasser aber löslicher als in warmem, so dass selbst verdünnte Lösungen sich beim Erwärmen mit der Hand trüben. Der Geruch der Base erinnert an Tropidin, ist aber weit schwächer.

Das Hydrotropidin ist eine starke Base, welche die stärksten Säuren neutralisirt und meist krystallinische Salze bildet. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei  $0^{\circ}$ : 0.9366; bei  $15^{\circ}$ : 0.9259 pCt. Sie ist isomer mit dem Paraconiin von Schiff und den von Hofmann aus dem Coniin dargestellten Basen  $C_8H_{15}N$ .

Das Chlorhydrat bildet weisse, etwas zerfliessliche Krystalle. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NHCl$
C	58.91	59.4 pCt.
H	10.22	9.9 »

Das Sulfat krystallisirt auch, ist aber noch hygroskopischer. Das Platindoppelsalz ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt daraus in orangegelben, wohlausgebildeten Tafeln, deren Analyse zur Formel  $(C_8H_{15}NHCl)_2 PtCl_4$  führten:

	Gefunden	Berechnet
C	28.88	29.14 pCt.
H	5.18	4.9 »
Pt	29.3	29.5 »

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in hübschen gelben Krystallen, doch findet beim Umkrystallisiren meist Reduktion statt. Das Pikrat ist

auch schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln.

Giebt man dem Tropin die von mir aus meinen Versuchen gefolgerte Formel  $C_5H_7(C_2H_4OH)NCH_3$ , so wird die Constitution des Hydrotropidins durch die Formel  $C_5H_7(C_2H_5)NCH_3$  ausgedrückt, es erscheint demnach das Hydrotropidin als ein Methylderivat eines Tetrahydroaethylpyridins.

Ich behalte mir vor, über die Reaktionen der Verbindung später weitere Mittheilungen zu machen.

## 271. A. Ladenburg: Methode zur Synthese in der Pyridinreihe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Juni.)

Nachdem ich erkannt hatte, dass das Tropin sich von einem Tetrahydropyridin durch den Eintritt kohlenstoffhaltiger Radikale ableitet, war es mein Bestreben, eine Methode zu finden, um aus dem Pyridin in kohlenstoffreichere Basen dieser Reihe überzugehen, denn erst, nachdem eine solche gefunden war, konnte die Synthese des Tropins mit Aussicht auf Erfolg versucht werden.

Ich werde hier davon absehen, auf die vielen Versuche einzugehen, die ich in dieser Richtung meist ohne positives Resultat ausgeführt habe und mich damit begnügen, diejenige Methode anzugeben, welche, wie ich glaube, gestatten wird, das Problem zu lösen. Es beruht dieselbe in der Anwendung einer Reaction, welche A. W. Hofmann zur Darstellung der Homologen des Anilins führte.

Erhitzt man Pyridinäthyljodür über den Schmelzpunkt des Bleis, so erhält man eine schwarze Masse, die bei der Destillation mit überschüssigem Natron, neben Wasser, ein darin nicht lösliches, stark alkalisch reagirendes farbloses Oel liefert. Dasselbe wurde von dem Wasser getrennt, über Kali getrocknet und der Destillation unterworfen. Es fängt bei etwa  $130^{\circ}$  zu sieden an und destillirt bis  $170^{\circ}$ , ohne dass Anzeigen eines constanten Siedepunktes beobachtet werden konnten, was auch nach wiederholtem Fraktioniren nicht möglich war. Es wurde daher die Fraktion  $150-160^{\circ}$  in Chlorhydrat<sub>2</sub> verwandelt, wobei eine kleine Menge Oel<sup>1)</sup> ungelöst blieb und dann mit

<sup>1)</sup> Dieses Oel hat sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge aromatischer Kohlenwasserstoffe (Siedepunkt  $80-140^{\circ}$ ) erwiesen. Die Wichtigkeit dieser Thatsache brauche ich wohl nicht näher zu begründen, da durch dieselbe für den bereits formulirten Zusammenhang zwischen Pyridin und Benzol eine sichere Grundlage gewonnen wird.