

### 39. A. Ladenburg: Das Unterchlorigsäureanhydrid in der Vorlesung.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich wollte hier, bezugnehmend auf eine kürzlich erschienene Publikation von V. Meyer mittheilen, das ich in meinen Vorlesungen über allgemeine Chemie seit 11 Jahren regelmässig das Chlormonoxyd nach bekannten Methoden darstelle und auch verdichte. Zur Verflüssigung bedarf es allerdings einer etwas niedrigeren Temperatur als gewöhnlich angegeben wird. Ich habe dazu früher ein Gemenge von Chlorcalcium und Schnee angewandt, neuerdings benutze ich hierzu auf  $-40^{\circ}$  gekühlten Alkohol, wie man ihn leicht durch eine kleine Ammoniak-Eismaschine erhält. In dem Alkohol befindet sich der obere Theil eines Y-Rohrs und das Unterchlorigsäureanhydrid wird in kleinen Reagenzröhren aufgefangen, die durch Kochsalz und Eis gekühlt werden. Man gebraucht die Vorsicht, in jedem Rohr nur wenige Tropfen des Körpers aufzufangen und dann ein neues Rohr vorzulegen. Jedes Röhrchen genügt zu einem Versuch. Man nimmt die Röhrchen aus der Kältemischung heraus, befestigt sie an einem Stativ in einem Glaskasten und lässt dann die verschiedenen Körper darauf einwirken. Am heftigsten, obgleich bei dieser Art der Ausführung auch ganz ungefährlich, sind die Explosionen bei der Einwirkung des Phosphors.

Ich will hier noch bemerken, dass es nicht nöthig ist, die Röhre mit Quecksilberoxyd durch Eis zu kühlen. Wasser genügt dazu vollkommen. Es ist bei diesen Versuchen niemals eine Störung irgend welcher Art eingetreten.

### 40. C. F. Roth: Methyltropidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Tropidinmethyljodür wurde nach Ladenburg, Ann. Chem. Ph., Bd. 206, durch Einwirkung von Methyljodür auf Tropidin in einer Lösung von Methylalkohol dargestellt. Einer wässrigen Lösung derselben konnte durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd alles Jod entzogen werden.

Das Methyltropidin wurde durch Destillation vom Wasser getrennt. Anfangs ging hauptsächlich Wasser über, welches kräftige basische Reaktion zeigte. Gegen Ende der Destillation wurde die Vorlage gewechselt und nun ein wässriges Destillat aufgefangen, auf welchem das Methyltropidin als farblose Oelschicht schwamm. Sie

wurde durch Abheben vom übrigen Destillat getrennt und aus Letzterem durch Sättigen mit Kalihydrat noch eine beträchtliche Menge der Base abgeschieden.

Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der theoretischen.

Die Base wurde in ätherischer Lösung über Kalihydrat getrocknet und der Aether sehr vorsichtig abdestillirt, da die Base mit Aetherdämpfen flüchtig ist. In Chloroform ist sie weit löslicher, doch kann das Chloroform nicht abdestillirt werden, ohne dass eine beträchtliche Menge der Base mit den Chloroformdämpfen übergeht.

Das erhaltene Methyltropidin ist ein syrupdickes, farbloses Oel, welches deutlich nach Tropylen riecht. Es ist weder unter gewöhnlichem noch vermindertem Luftdrucke unzersetzt destillirbar. Im Vacuum geht bis  $120^{\circ}$  eine farblose Flüssigkeit ohne constanten Siedepunkt über, dann färbt sich der Kolbeninhalt dunkel und zersetzt sich bei  $200^{\circ}$ . Die freie Base konnte daher nicht analysirt werden.

Ihr Chlorhydrat giebt ein krystallisirendes Golddoppelsalz, ein gut charakterisirtes Platindoppelsalz und Pikrat.

Das Golddoppelsalz fiel auf Zusatz von Goldchlorid zum Chlorhydrat krystallinisch aus, wurde aber beim Umkrystallisiren missfarben. Seine Analysen lieferten keine brauchbaren Werthe.

Das Platindoppelsalz fiel sofort gut krystallisirt aus. Da es in kaltem Wasser leicht löslich, wurde es mit Aether-Alkohol tüchtig gewaschen. Beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  bleibt es unverändert, färbt sich bei  $110^{\circ}$  dunkel orangeroth und schmilzt bei  $120^{\circ}$ .

#### Platinbestimmung.

0.1488 g Substanz geben 0.1024 g Pt.		
	Ber. für $(C_9H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	28.47	28.40 pCt.

#### Elementaranalyse.

0.1542 g Substanz geben 0.1810 g Kohlensäure, 0.0682 g Wasser.		
	Berechnet	Gefunden
C	31.63	32.01 pCt.
H	4.68	4.82 »

Das Pikrat fällt auf Zusatz einer 0.5 procentigen Pikrinsäurelösung zum Chlorhydrat der Base in voluminösen gelbgefärbten Flocken aus. Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in prachtvoll seidenglänzenden, goldgelben Blättchen aus, die bei  $100^{\circ}$  getrocknet werden konnten.

#### Elementaranalyse.

0.1553 g Substanz geben 0.2814 g Kohlensäure, 0.0720 g Wasser.		
	Ber. für $C_9H_{15}NC_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
C	49.18	49.41 pCt.
H	4.92	5.15 »

## Stickstoffbestimmung.

0,1415 g Substanz geben 18 g Stickstoff.

	Berechnet	Geunden
N	15.30	15.37 pCt.

Ausser diesen Salzen wurde noch das bromwasserstoffsaurer Salz der Base dargestellt. Es bildet farblose, glänzende, an der Luft beständige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

## Brombestimmung.

0.2225 g Substanz geben 0.1943 g Bromsilber.

Ber. für $C_9H_{15}NHBr$	Geunden
Br 36.75	37.15 pCt.

## 41. Oscar Jacobsen: Ueber das 1, 2, 4 Orthoxylydin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]  
(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren beschrieb Wroblewsky<sup>1)</sup> ein Xylidin, welches er, ohne Beweise für die Constitution desselben beizubringen, für das Orthoxylydin 1, 2, 4 erklärte. Er sah in der Bildung dieses Xylidins aus einem vorher mit verdünnter Salpetersäure gekochten Rohxylyl eine Bestätigung meiner zwei Jahre früher publicirter Mittheilungen über das Vorkommen des Orthoxylyls im Theeröl und drückte dies mit den Worten aus: »Im Allgemeinen stimmen Jacobsen's Beobachtungen vollkommen mit den meinigen überein«.

Das zur Isolirung dieses Xylidins führende Verfahren bezeichnete Wroblewsky als eine »Trennungsmethode des Orthoxylyls«, und zwar als eine »einfachere und schnellere« als die Methode, welche ich für die Gewinnung des Orthoxylyls angegeben hatte<sup>2)</sup>.

Da nach dieser meiner Methode seit Kurzem fabrikmässig Orthoxylyl aus Theeröl dargestellt und in chemisch reinem Zustande in den Handel gebracht wird, war es mir nunmehr leicht möglich, von grösseren Mengen Materials ausgehend, die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob Wroblewsky's angebliches Orthoxylydin 1, 2, 4 überhaupt ein Derivat des Orthoxylyls, oder ob es etwa unreines Paraxylydin gewesen sei, wie ich aus der Art seiner Gewinnung und der Beschreibung seiner Eigenschaften von vornherein vermuthen musste.

1) Ann. Chem. Pharm. 207, 91 und diese Berichte XII, 1226.

2) Diese Berichte X, 1010.