

Leider musste ich, bei diesem Stadium der Arbeit angelangt, meine Versuche abbrechen und eine eingehende Untersuchung dieses Reductionsproductes, die Ermittlung seiner Zusammensetzung und eine Vergleichung desselben mit dem von Baeyer erwähnten Zersetzungsproducte des Amidooxindols meinem Nachfolger überlassen. Ich möchte indessen constatiren, dass schon aus diesen Beobachtungen das gleiche Verhalten der beiden Isomeren bei der Reduction mit Sicherheit folgt¹⁾.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

246. John A. Gardner: Ueber Verbindungen tertiärer Amine mit Essigsäure und deren Homologen.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Als ich bei Gelegenheit einer auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer unternommenen Untersuchung die Frage zu entscheiden hatte, ob ein Gemisch einer pyridinähnlichen Base mit Essigsäure durch fractionirte Destillation in seine Componenten zerlegt werden könnte, fractionirte ich eine Mischung von 10 g Pyridin mit 10 g Essig und machte hierbei die Beobachtung, dass der grösste Theil derselben bei ungefähr 140° C. überdestillirte. Diese Fraction wurde nochmals rectificirt und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

- I. 0.1730 g Substanz gaben 12.4 ccm Stickstoff bei 10.5⁰ und 751 mm Druck.
 II. 0.2382 g Substanz gaben 16.3 ccm Stickstoff bei 10⁰ und 765 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für Base : Säure			
I.	II.	1 : 1	1 : 2	1 : 3	2 : 3
N 8.46	8.21	10.07	7.03	5.40	8.28 pCt.

Es schien demnach eine constant siedende Verbindung von zwei Molekülen Pyridin mit drei Molekülen Essigsäure vorzuliegen.

Dieses Resultat war die Veranlassung, dass ich untersuchte, ob das Pyridin und andere tertiäre Basen sich nicht allgemein mit den Säuren der Essigsäurereihe zu leicht flüchtigen Doppelverbindungen vereinigen.

¹⁾ Die merkwürdigen, von Hrn. Fehrlin entdeckten Isomeren, sowie das Reductionsproduct derselben sollen im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht werden.

Victor Meyer.

Es wurden zu diesem Zwecke Mischungen von Pyridin, Picolin, Chinolin, Dimethylanilin, Anilin und Triäthylamin mit Eisessig der Destillation unterworfen, und es ergab sich, dass beim Pyridin, Picolin und Triäthylamin constant siedende Flüssigkeiten überdestillirten, welche höhere Siedepunkte hatten als ihre Bestandtheile, sauer reagirten, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar waren, durch kaustisches Alkali unter Freiwerden der Base zersetzt werden, aber nicht einfache Acetate waren, sondern eine mehr oder weniger complicirte Zusammensetzung hatten. Diese Körper konnten jedoch nicht in absolut reinem Zustande erhalten werden, da sie sich beim Destilliren stets etwas zersetzten.

Beim Chinolin, Dimethylanilin und Anilin wurden keine derartigen Körper gewonnen, da bei der Fractionirung eine weitgehende Zersetzung eintrat.

Aehnliche Verbindungen wurden auch mit Ameisen- und Propionsäure erhalten, jedoch enthielten dieselben nicht wie die Verbindungen der Essigsäure mit jenen Basen auf 2 Moleküle der Base 3 Moleküle Säure, sondern die Ameisensäure- und Propionsäureverbindung des Pyridins und Picolins enthielten auf 1 Molekül Base 3 Moleküle der Säure, während das Triäthylaminacetat aus 1 Molekül Base und 4 Molekülen Säure bestand.

Pyridin und Essigsäure.

Reines Pyridin wurde aus dem käuflichen Producte hergestellt, indem zur Entfernung der in diesem vorkommenden Homologen dasselbe mit alkalischem Permanganat oxydirt wurde.

Von der Annahme ausgehend, dass die bei 116—126° siedende Fraction des käuflichen Pyridins ca. 25 pCt. Picolin enthalte, wurde dieselbe mit soviel Permanganat, als zur Oxydation des Letzteren zu Picolinsäure erforderlich war, in wässerig-alkalischer Lösung erhitzt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler einige Zeit erhitzt und das unveränderte Pyridin dann mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft und durch Zusatz von concentrirter Kalilauge das Pyridin abgeschieden. Dieses wurde über ausgeglühter Potasche getrocknet, fractionirt und der bei 117—118° siedende Theil als reines Pyridin angesehen. 32 g dieser Fraction wurden dann mit 97 g Eisessig gemischt, wobei eine mässige Wärmeentwicklung eintrat. Diese Mischung wurde destillirt, wobei der grösste Theil zwischen 138—141° übergang. Bei wiederholter Fractionirung destillirte die grösste Menge zwischen 139—140° über.

Diese Fraction bildete eine farblose Flüssigkeit, die schwach nach Pyridin und zugleich nach Essigsäure roch. Sie war mit Wasser sowie mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar und

reagirte besonders bei Anwesenheit von Wasser sauer. Beim Behandeln mit Kali zersetzte sie sich unter Freiwerden der Base.

Bei der Analyse wurde folgendes Resultat erlangt:

- I. 0.3453 g Substanz gaben 0.6975 g Kohlensäure und 0.21 g Wasser. 0.1730 g Substanz gaben bei 10.5° und 751 m Barom. 12 ccm Stickstoff.
- II. 0.6522 g Substanz gaben 1.3094 g Kohlensäure. Die Wasserbestimmung missglückte. 0.2382 g Substanz gaben bei 10° und 765 mm Barom. 16.3 ccm Stickstoff.
- III. 0.2092 g Substanz gaben bei 16° und 764 mm Barom. 14.2 ccm Stickstoff.

Um die Substanz auf ihre Reinheit zu prüfen, wurde dieselbe im Vacuum bei einem Drucke von 20 mm nochmals der Destillation unterworfen und die hierbei übergehende erste Hälfte analysirt. Es ergaben hierbei:

IV. 0.3725 g Substanz 0.2257 g Wasser und 0.7470 g Kohlensäure.						Berechnet für Base: Säure							
		Gefunden				1:1		1:2		1:3		2:3	
	I.	II.	III.	IV.	1:1	1:2	1:3	2:3					
C	55.09	54.75	—	54.69	60.43	54.27	50.90	56.80	pCt.				
N	8.46	8.21	7.94	—	10.07	7.03	5.40	8.28	»				
H	6.75	—	—	6.73	6.47	6.53	6.56	6.50	»				

Da der Siedepunkt dieser Verbindung ein auffallend niedriger ist, so erschien es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Destillation eine Dissociation in die beiden Componenten stattfand, welche sich beim Abkühlen jedoch wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Dampfdichte des Körpers beim Siedepunkte des Thymols in einer Wasserstoffatmosphäre bestimmt. Ich erhielt hierbei folgende Resultate:

	Substanz	Temp.	Barom.-Druck	Volum
I.	0.0372 g	17°	747 mm	13.5 ccm
II.	0.0445 g	17°	747 mm	16 ccm
Gefundene Dichte		Berechnet		Berechnet
I.	II.	für 2 Base + 3 Säure dissociirt		für 2 Base + 3 Säure nicht dissociirt
2.34	2.377	2.346		11.730 pCt.

Es findet demnach bei der Vergasung eine Dissociation in Base und Säure statt, woraus sich der auffallend niedrige Siedepunkt erklärt.

Picolin und Essigsäure.

Trocknes, bei 133—135° siedendes Picolin wurde mit Eisessig im Verhältniss von 2:3 Molekülen gemischt, wobei eine mässige Wärmeentwicklung eintrat.

Bei der Fractionirung ging zunächst ein sehr geringer Theil unter 145° über:

Dieser Antheil wurde wiederum fractionirt, und der bei 145 bis 148° destillirende Theil näher untersucht. Auch hier zeigte sich wie bei der entsprechenden Pyridinverbindung, dass bei wiederholter Destillation stets eine gewisse Zersetzung eintrat, so dass die Analysen nicht vollkommen scharf stimmen.

Bei der Analyse gaben:

- I. 0.3437 g Substanz 22.5 ccm Stickstoff bei 6° C. und 738 mm Druck.
 0.2713 g Substanz gaben 0.5982 g Kohlensäure und 0.1865 Wasser.
 II. Nach nochmals wiederholter Destillation der Substanz gaben 0.2563 g
 0.5687 g Kohlensäure und 0.1704 g Wasser.

Die Flüssigkeit wurde dann unter 20 mm Druck destillirt, bis die Hälfte übergegangen war, und das Destillat analysirt.

- III. 0.2694 g Substanz gaben 0.5946 g Kohlensäure und 0.178 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $2(C_6H_7N) + 3(CH_3COOH)$
C	60.12	60.5	60.19	59.02 pCt.
H	7.63	7.3	7.34	7.1 »
N	7.72	—	—	7.65 »

Aber auch hier hat sich die analoge Verbindung wie beim Pyridin gebildet.

Triäthylamin und Essigsäure.

7.5 g Triäthylamin, bei 89° siedend, wurden mit 13.3 g Eisessig gemischt, wobei eine beträchtlich grössere Menge Wärmeentwicklung eintrat als beim Pyridin und Picolin.

Die Mischung wurde fractionirt und das Destillat in 3 Fractionen gesammelt, von welchen die erste unter 150° C. übergehend 1—8 g wog und hauptsächlich aus Triäthylamin bestand. Die zweite und die dritte Fraction, bei $150-160^{\circ}$ resp. $162-165^{\circ}$ übergehend, wurden von Neuem fractionirt, wobei unter 160° 4 g und zwischen $162-165^{\circ}$ übergehend 13.4 g erhalten wurden. Diese letzte Fraction wurde nochmals destillirt, wobei eine der Hauptmenge nach bei 162° siedende Fraction gewonnen wurde, deren Gewicht 12 g betrug.

Die so erhaltene Verbindung war eine dicke Flüssigkeit, die nach Essigsäure roch. Sie war in Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich und reagirte besonders bei Anwesenheit von Wasser sauer. Durch Kali wurde sie unter Freiwerden von Triäthylamin leicht zersetzt.

Analyse:

- I. 0.4002 g gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 10° und 755 mm Druck.
 II. 0.2403 g gaben 0.441 g Kohlensäure und 0.2037 g Wasser.
 III. 0.2872 g gaben 0.5271 g Kohlensäure und 0.2445 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für 1 Mol. Base : 4 Mol. Säure
H	—	9.4	9.45	9.09 pCt.
C	—	50.05	50.05	49.26 »
N	4.598	—	—	4.1 »

Nach den Analysen liegt demnach eine Verbindung von 1. Mol. Triäthylamin mit 4 Mol. Essigsäure vor.

Bestimmung der Essigsäure: 0.6644 g der Substanz wurden mit Potaschelösung gekocht, wobei sich das Amin mit den Wasserdämpfen verflüchtigte. Es wurde dann die alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die Essigsäure mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Aetznatronlösung von bekannter Stärke unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titirt. Es wurden zu diesem Zwecke 20 ccm normal Natronlösung mit 180 ccm Wasser verdünnt, und von dieser Lösung erforderte das Destillat 76 ccm zum Neutralisiren, während eine gleiche Menge destillirten Wassers 1 g des Alkalis erforderte, bis der Indicator die Farbe änderte.

Gefunden	Ber. für 1 Mol. Base : 4 Mol. Säure
68.7	70.38 pCt.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde wiederum in einer Wasserstoffatmosphäre beim Siedepunkt des Thymols vorgenommen. Dieselbe ergab:

Substanz	Temp.	Barom.-Temp.	Volum
I. 0.0213 g	18°	750 mm	7.9 ccm
II. 0.0295 g	18.5°	748 mm	11.05 ccm
Gefunden		Berechnet	Berechnet
I.	II.	für 1 Base + 4 Säure dissociirt	für 1 Base + 4 Säure nicht dissociirt
2.3066	2.2957	2.36	11.8 pCt.

Also auch hier tritt bei der Destillation eine Dissociation ein.

Pyridin und Ameisensäure.

Das zu diesem Versuche verwandte Pyridin war durch sorgfältige Fractionirung mit Hilfe eines Linnemann'schen Aufsatzes gewonnen und siedete constant zwischen 117—119°. 25 g desselben wurden mit 44 g Ameisensäure gemischt, wobei eine beträchtliche Wärmeentwicklung eintrat. Diese Mischung wurde destillirt und in 3 Fractionen aufgefangen:

I. Fraction	145—150°	42.2 g wiegend.
II. »	150—155°	22.5 g »
III. »	155—158°	2.6 g »

Vor der II. Fraction ging die Hauptmenge zwischen 150—151° über. Die ersten zwei Fractionen wurden dann mit Anwendung eines Kugelaufsatzes sorgfältig von Neuem fractionirt.

Unter 145° gingen 7.7 g über, zwischen 145—147° 2.5 g, zwischen 147—151° 4.4 g und zwischen 151° und 154° 4.6 g.

Die Fraction 147—151° wurde nochmals fractionirt, und die zwischen 148—150° siedende Menge, deren Gewicht 25.6 g betrug, der näheren Untersuchung unterworfen.

Diese Flüssigkeit wurde nochmals destillirt; allein es war kein Product von constanterem Siedepunkte zu erlangen, da sich die Flüssigkeit bei der Destillation stets etwas zersetzte.

0.3898 g dieses Körpers gaben bei der Verbrennung 0.2086 g Wasser und 0.6579 g Kohlensäure.

	Gefunden
C	46.03 pCt.
H	5.94 »

Die Flüssigkeit wurde dann unter 20 mm Druck fractionirt. Ein wenig ging hierbei unter 60° über, der grössere Theil aber bei 66°. Dieser Antheil wurde nochmals im Vacuum destillirt und ging jetzt fast vollständig wiederum bei 66° über. Die Analysen ergaben:

- I. 0.3521 g Substanz gaben 0.1707 g Wasser und 0.5905 g Kohlensäure.
- II. 0.3064 g Substanz gaben 0.1434 g Wasser und 0.51 g Kohlensäure.
- III. 0.3966 g Substanz gaben 23.9 ccm Stickstoff bei 10° und 755.5 mm Druck.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für 1 Mol. Base : 3 Mol. Säure
H	5.94	5.38	5.2	—	5.07 pCt.
C	46.03	45.73	45.39	—	44.24 »
N	—	—	—	7.14	6.45 »

Die in der gleichen Weise wie bei den bereits beschriebenen Körpern ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergaben:

Gew. d. Subst.	Temp.	Barom.-Druck	Volum
I. 0.0360 g	19° C.	747 mm	15.6 ccm
II. 0.0290 g	17° C.	748 mm	12.6 ccm

Gefunden		Berechnet	Berechnet
I.	II.	für 1 Base + 3 Säure dissociirt	für 1 Base + 3 Säure nicht dissociirt
1.99	1.964	1.88	7.52 pCt.

Also auch hier tritt eine Dissociation ein.

Dieser Körper ist eine farblose Flüssigkeit, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether jedoch unlöslich ist und besonders in wässriger Lösung sauer reagirt.

Picolin und Ameisensäure.

Käufliches Picolin wurde mit einem Kugelaufsatz fractionirt und 15.9 g der bei 130—135° siedenden Fraction mit 23.4 g Ameisensäure gemischt. Bei der Destillation gingen nur wenige Tropfen unter 150° über, während zwischen 150—160° 23.7 g und zwischen 160—165° 11.4 g überdestillirten. Der grössere Theil siedete zwischen 159—160°.

Die letzten zwei Fractionen wurden wieder destillirt, wobei bis 155° 5.7 g, zwischen 155 und 160° 28.2 g übergangen.

Diese letzte Fraction wurde noch mehrmals destillirt; da sie jedoch in Folge von Zersetzung allmählich an Gewicht verlor, so schien es zwecklos, weiter zu fractioniren und es wurde deshalb die Fraction 156—159° analysirt.

- I. 0.4557 g gaben 0.2540 g Wasser und 0.8060 g Kohlensäure.
 II. 0.3670 g gaben 0.2097 g Wasser und 0.6498 g Kohlensäure.
 III. 0.3110 g gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 15° C. und 750 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet für 1 Base : 3 Säure
	I.	II.	III.	
H	6.19	6.34	—	5.6 pCt.
C	48.24	48.28	—	46.75 »
N	—	—	6.97	6.06 »

Pyridin und Propionsäure.

10 g reines Pyridin wurden mit 36 g Propionsäure gemischt, wobei nur eine schwache Wärmeentwicklung eintrat.

Die Flüssigkeit wurde dann fractionirt und in 3 Theilen aufgefangen:

- I. Fraction bis zu 145° = 3.3 g.
 II. » 145—150° = 27 »
 III. » 150—151° = 10.3 »

Fraction II und III wurden von Neuem fractionirt und hierbei 23 g einer bei 147—150° siedenden Flüssigkeit erhalten. Diese wurde wiederum fractionirt und die bei 148—150° siedende Fraction analysirt. Dieselbe stellte eine farblose Flüssigkeit dar, welche den Geruch ihrer beiden Bestandtheile besass und schwach sauer reagirte. Sie war in Wasser, sowie in Aether vollkommen löslich und wurde durch Alkalien zersetzt.

Die Analysen ergaben:

- I. 0.2958 g gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 14° C. und 759 mm Druck.
 II. 0.4966 g gaben 19.8 ccm Stickstoff bei 15° C. und 757.5 mm Druck.
 III. 0.3604 g gaben 0.2580 g Wasser und 0.7395 g Kohlensäure.

	Gefunden			Berechnet für 1 Base : 3 Säure
	I.	II.	III.	
C	—	—	55.9	55.8 pCt.
H	—	—	7.95	7.64 »
N	4.67	4.64	—	4.65 »

Die Dampfdichte wurde in einer Wasserstoffatmosphäre bei dem Siedepunkte des Thymols bestimmt.

Gew. d. Subst.	Temp.	Barom.-Druck	Volum
0.0392 g	18° C.	750 mm	12.88 ccm

Gefunden	Berechnet für 1 Base + 3 Säure dissociirt	Berechnet für 1 Base + 3 Säure nicht dissociirt
2.6	2.6	10.4 pCt.

Wie in allen beschriebenen Fällen findet demnach auch hier bei der Vergasung eine Zerlegung in die Componenten statt.

Aus meinen Versuchen folgt demnach, dass Pyridin, Picolin und Triäthylamin sich mit den Säuren der Essigsäurereihe zu bestimmten Verbindungen vereinigen. Dieselben bilden Flüssigkeiten vom constanten Siedepunkte, jedoch ist die Destillation derselben keine normale, da bei der Vergasung Dissociation eintritt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

247. S. Reformatzky:
Zur Kenntniss der Trimethyllessigsäure.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer und K. Auwers¹⁾ gezeigt, dass die beiden isomeren Säuren von der Formel $C_8H_{14}O_4$, welche Hell²⁾ bei der Einwirkung von molecularem Silber auf α -Bromisobuttersäureester erhalten hatte, verschiedene Structur besitzen. Während die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure als Tetramethylbernsteinsäure erkannt wurde, ergab sich für die nicht flüchtige Säure mit hoher Wahrscheinlichkeit die Constitution einer α -Trimethylglutarsäure. Die erstere Verbindung ist das normale Product der erwähnten Reaction, aber auch die Entstehung der isomeren Säure lässt sich unschwer begreifen. Hell hat nämlich nachgewiesen, dass bei jenem Process ein Theil der α -Bromisobuttersäure in Methakrylsäure und Bromwasserstoff zerfällt, welche ihrerseits nach den Versuchen von Fittig und Engelhorn³⁾ sich zu β -Bromisobuttersäure vereinigen. Neben der α -Bromisobuttersäure wird also bei der Reaction auch die β -Verbindung zugegen sein; ein Gemisch beider

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 293.

²⁾ Diese Berichte X, 2229.

³⁾ Ann. Chem. Pharm., 200, 65.