

der Einwirkung von Benzaldehyd wiedergewonnene  $\beta$ -Picolin von Neuem mit Benzaldehyd und Chlorzink erhitzte, wodurch nur noch Spuren von Stilbazol entstanden, und dass ich es auch mit Chloral erhitzte, wobei gar kein dem  $\alpha$ -Pyridylmilchsäuretrichlorid entsprechender Körper erhalten wurde.

Danach darf man wohl annehmen, dass  $\beta$ -Picolin mit Aldehyden nicht in Reaction tritt.

Damit war aber auch ein Weg gegeben,  $\beta$ -Picolin vollständig von  $\alpha$ -Picolin zu trennen. Das aus dem Glycerin nach der oben beschriebenen Methode dargestellte  $\beta$ -Picolin wurde in das Quecksilbersalz verwandelt, und dieses nach dem Umkrystallisiren zerlegt. Das so gewonnene, bei 141.5—142° siedende  $\beta$ -Picolin wurde mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 225—230° erhitzt. Es war wieder Stilbazol entstanden, wenn auch nur in sehr geringer Menge. Die dabei unangegriffene Base ward regenerirt und in das Quecksilberdoppelsalz verwandelt. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 147—149°, also wesentlich höher als früher angegeben worden war. Die daraus dargestellte Base, die wohl als chemisch rein angesehen werden darf, sott constant bei 141.5° (uncorr.) corrigirt bei 143.5°. Das spec. Gewicht auf Wasser von 4° bezogen ward bei 0° zu 0.97256 gefunden. Der Schmelzpunkt des Platinsalzes liegt bei 201—202° der des Goldsalzes bei 186°, während das Pikrat bei 149—150° schmilzt.

### 271. Max Passon: Ueber Alkytirungen secundärer und primärer Basen mit alkylschwefelsaurem Kalium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. W. Will.)

Neuerdings hat Hr. Geheimrath Ladenburg gefunden, dass in secundären und primären Basen der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff sich leicht durch Alkyle ersetzen lässt, wenn man auf sie alkylschwefelsaures Kalium einwirken lässt. Auf seine Veranlassung nun habe ich mehrere Basen auf diese Weise alkylirt und bringe in Folgendem die Resultate der Arbeit.

#### *n*-Methylconiin.

9 g Coniin vom Siedepunkt 166—167° wurden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und mit einer ziemlich concentrirten Lösung von 25 g methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade

erwärmt, bis die Lösung neutral reagirte, was etwa nach 19 Stunden eintrat. Dann wurde angesäuert und etwas eingeengt. Das der Reaction entgangene Coniin wurde durch Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung verwandelt, die sich als Oel abschied, und mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte tertiäre Base abdestillirt. Aus dem Destillat wurde durch Aetzkali die Base vollends abgeschieden, getrennt, über Kali getrocknet und destillirt. Es zeigte sich, dass fast die gesammte Menge constant bei  $175\frac{1}{2}^{\circ}$  überging, und ich erhielt etwa 2 g des analysereinen Materials. Die reine Base ist ein vollständig farbloses, leicht bewegliches Oel, das sich auch bei längerem Stehen in zertreutem Tageslicht nicht färbt. Sie schwimmt auf dem Wasser und siedet, wie schon erwähnt, bei  $175.5^{\circ}$ . Der Geruch erinnert an den des Coniins und ist etwas faulig. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_9H_{19}N$		Gefunden	
		I.	II.
C	76.59	76.49	— pCt.
H	13.48	13.49	— »
N	9.93	—	10.31 »

Das salzsaure Salz. Die Base mit Salzsäure zur Trockne eingedampft giebt ein weisses Salz, das mit dem salzsauren Coniin die Eigenschaft theilt, dass auch bei ihm, wenn man es zwischen den Fingern reibt, der Geruch nach freier Base auftritt.

Den am meisten charakteristischen Unterschied beider Salze geben ihre Schmelzpunkte. Das Methylconiinchlorhydrat schmilzt glatt bei  $188-189^{\circ}$ , während das salzsaure Coniin, wie Ladenburg angiebt, bei  $202-203^{\circ}$  schmilzt. Ueber  $240^{\circ}$  erhitzt, sublimirt es und schießt an den kälteren Theilen des Gefässes in weissen Nadeln an. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in schönen weissen Nadeln. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{19}N \cdot HCl$		Gefunden	
		I.	II.
Cl	19.95	19.74	— pCt.
C	60.88	—	61.13 »
H	11.28	—	11.38 »

Die physiologische Wirkung des Salzes, welche H. Dr. Heintz im hiesigen pharmakologischen Institut untersucht hat, gleicht durchaus der des Coniinchlorhydrats.

Das Golddoppelsalz. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid, so fällt das Golddoppelsalz zuerst als Oel aus, es setzt sich jedoch bald in feinen, krystallinischen, gelben Körnern ab. Es ist fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in heissem Wasser, aus dessen Lösung es sich wieder zuerst als Oel, dann aber in langen feinen Nadeln abscheidet.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 78°. Die Goldbestimmung ergab:

Ber. für $C_9H_{19}NHCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 40.89	40.93 pCt.

Das Platindoppelsalz, ist sehr leicht löslich, unlöslich jedoch in Aetheralkohol. Es wurde das zur Trockne eingedampfte Salz mit Aetheralkohol gewaschen und analysirt.

Ber. für $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 28.14	28.16 pCt.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt zwischen 158—160°.

### Dipropylmethylamin.

Normales Dipropylamin vom Siedepunkt 109—111° wurde ebenso wie Coniin mit grossem Ueberschuss von methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade erwärmt. Es resultirte schliesslich nach der gleichen Behandlung eine farblose auf dem Wasser schwimmende Base. Diese fängt schon bei 80° an zu sieden, bei weitem der grösste Theil siedet jedoch constant bei 117°. Der bei 117° siedende Theil wurde gesondert aufgefangen und für die Analyse verwendet; dieselbe ergab:

Ber. für $(C_3H_7)_2NCH_3$	Gefunden
C 73.04	72.96 pCt.
H 14.78	14.41 »

Der Geruch der Base ist ähnlich dem des Dipropylamins, jedoch nicht so unangenehm.

Das Platindoppelsalz. Der Theil, der vor 117° übergang, wurde mit Salzsäure eingedampft und daraus ein Platindoppelsalz gewonnen, das aus Wasser in 2 cm langen schönen orangerothern Nadeln krystallisirt und bei 200° noch nicht schmilzt. Die gut stimmende Analyse desselben spricht dafür, dass auch diese früher siedende Fraction Dipropylmethylamin ist.

Berechnet für $[(C_3H_7)_2NCH_3HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 30.41	30.42 pCt.

Das salzsaure Salz des Dipropylmethylamins ist ein weisses hyroskopisches Salz. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_3H_7)_2N \cdot CH_3 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 23.38	23.43 pCt.

### Dipropyläthylamin.

In gleicher Weise wie die Methylirung geht die Aethylirung vor sich, doch ist die Reaction bedeutend träger, und man muss sehr lange und mit grossem Ueberschuss von äthylschwefelsaurem Kalium erwärmen, bis neutrale Reaction eintritt. Die schliesslich erhaltene

tertiäre Base fängt ebenfalls schon unter  $100^{\circ}$  zu sieden an, bei weitem der grösste Theil geht jedoch constant bei  $132\text{--}134^{\circ}$  über. Dieser Theil wurde für die Analyse verwendet. Der Geruch ist ähnlich wie der der anderen Basen dieser Reihe. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $(C_3H_7)_2NC_2H_5$	Gefunden
C 74.42	74.29 pCt.
H 14.73	14.84 »

Das Dipropyläthylamin ist schwer löslich in Wasser.

Das Platindoppelsalz ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Aetheralkohol. Es wurde gefällt, gewaschen und analysirt.

Berechnet für $[(C_3H_7)_2NC_2H_5HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 29.14	29.14 pCt.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in schönen Nadeln, die sich zu farnartigen Gebilden vereinigen. Es ist in Wasser ziemlich löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $96^{\circ}$ . Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_3H_7)_2NC_2H_5HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 41.93	41.87 pCt.

#### Diäthylmethylamin.

Diäthylamin wurde in gleicher Weise mit methylschwefelsaurem Kalium behandelt. Die Nitrosoverbindung schied sich nicht als Oel ab, wurde jedoch ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Die schliesslich resultirende tertiäre Base ist eine farblose, nach Trimethylamin riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei  $63\text{--}65^{\circ}$  siedet. Sie löst sich leicht in Wasser. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_2NCH_3$	Gefunden
C 68.97	68.66 pCt.
H 14.94	15.16 »

Das salzsaure Salz bildet farblose, grosse, farnartig gezeichnete Blätter von ausserordentlicher Zerfliesslichkeit. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_2NCH_3 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 28.69	28.53 pCt.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in kurzen gelben, starken Nadeln. Es ist ziemlich löslich in Wasser. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_2NCH_3HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 46.08	46.14 pCt.

Einen damit gleich zusammengesetzten und wahrscheinlich identischen Körper, das Methyläthylamin, habe ich, von dem Methylamin ausgehend, dargestellt, indem ich dieses mit einem Ueberschuss von äthylschwefelsaurem Kalium im zugeschmolzenen Rohr ca. 40 Stunden auf  $70\text{--}80^{\circ}$  erhitzte. Das Reactionsproduct wurde wie die oben erwähnten

behandelt, und schliesslich die tertiären Basen fractionirt. Der bei 63–66° siedende Theil wurde zur Herstellung des Goldsalzes verwendet. Auch dieses Salz krystallisirt in kurzen starken Nadeln, und ist ziemlich löslich in Wasser. Die Goldbestimmung ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_3NCH_3.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au 46.08	46.03 pCt.

Ich bin damit beschäftigt, weitere Identitätsnachweise für die beiden, auf verschiedenem Wege gewonnenen Basen beizubringen, und denke dies besonders durch die kristallographischen Eigenschaften der Platinsalze zu erreichen.

**272. G. Wagner: Entgegnung auf Hrn. W. Markownikoff's Bemerkungen zur Mittheilung von G. Wagner.**

(Eingegangen am 9. Mai.)

In dem ersten Hefte der Berichte dieses Jahrganges, S. 67, ist ein gegen mich gerichteter Aufsatz von Hrn. W. Markownikoff erschienen. In diesem Aufsätze werden mir verschiedene Vorwürfe gemacht und wird mir jede Betheiligung an der Ausarbeitung der Anschauungen betreffs der Oxydation ungesättigter Verbindungen abgesprochen.

Vor Allem wird mir von Hrn. W. Markownikoff vorgeworfen, seine Publication, die im Journal der R. Phys. Chem. Gesellschaft erschienen ist, unrichtig aufgefasst zu haben. Zur Bestätigung dieses Vorwurfs führt er verschiedene Citate aus der betreffenden Publication an, welche die Unrichtigkeit meiner Aeusserung: »Hr. Markownikoff nimmt im Camphen und überhaupt in allen Terpenen sogar zwei Aethylenbindungen an, motivirt aber seine Meinung durch keine thatsächlichen Beweise«, beweisen sollen. Merkwürdiger Weise übergeht er aber mit Stillschweigen gerade diejenige Stelle, welche mich zu jener Aeusserung veranlasst hat. Dieselbe lautet in wörtlicher Uebersetzung wie folgt: »Indem Markownikoff in den genauer untersuchten Terpenen den Kern  $C_6$  annimmt, hält er es für wissenschaftlich strenger, in denselben die Existenz von zwei Paaren doppelter Kohlenstoffbindungen anzuerkennen. Die Unfähigkeit einiger Terpene, mehr als zwei einatomige Gruppen oder Atome zu addiren, ist noch einer Prüfung für alle möglichen Fälle bedürftig. Aber selbst, wenn man diese Erscheinung für eine streng bewiesene Thatsache anerkennt, ist es nicht schwer, dieselbe zu erklären, da es unter den