

Wird das Dimethylacetobutylamin mit der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins, welches in wenig Wasser gelöst ist, zusammengebracht, so verbinden sich beide unter beträchtlicher Temperaturerhöhung. Auch mit Phenylhydrazin verbindet es sich.

Ausführlichere Mittheilungen werden seinerzeit in Liebigs Annalen folgen.

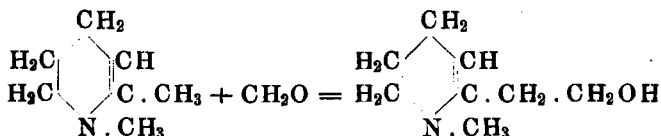
München, den 30. Juni 1892.

315. A. Lipp: Ueber *n*-Methyl- Δ^2 -Tetrahydro- α -Oxäthylenpyridin.

Ein Beitrag zur Kenntniss des Tropins.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wird das in vorstehender Abhandlung kurz beschriebene *n*-Methyltetrahydropicolin in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst und dann allmählich die berechnete Menge vierzigprocentigen Formaldehyds hinzugesetzt, so tritt Erwärmung ein und es bildet sich obenerwähnte, in der Seitenkette hydroxylirte Base.



Nach dem Stehen bis zum andern Tage kann dieselbe mit Wasserdampf überdestillirt werden. Wird das Destillat mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, so bleibt das salzsaure Salz zurück. Daraus lässt sich die Base mit Aetzkali abscheiden und trocknen.

Diese mit dem Tropin isomere Base bildet frisch destillirt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Beim Aufbewahren färbt sie sich etwas bräunlich. Ihr Geruch ist schwach ammoniakalisch, nach längerem Stehen der Base wird er etwas unangenehmer. Ihr Siedepunkt liegt bei 198—199° (Quecksilber ganz im Dampf, Barometerstand 710 mm). In Wasser löst sie sich in jedem Verhältniss unter Temperaturerhöhung auf. Die Lösung wirkt stark bräunend auf Curcumapapier. Beim Abkühlen auf -20° wird sie dickflüssig, erstarrt aber nicht.

Das salzsaure Salz, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ONCH}_3\text{HCl}$, bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad als strahlig krystallinische

Masse zurück. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; an nicht zu feuchter Luft ist es unveränderlich, an feuchter zerfließt es aber. Sein Schmelzpunkt liegt bei 155—157°.

Das Goldsalz, $C_7H_{12}ONCH_3HClAuCl_3$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich; es bildet verwachsene Blättchen und schmilzt nicht besonders scharf bei 119—121°.

Das Platinsalz, $(C_7H_{12}ONCH_3HCl)_2PtCl_4$, stellt nadelförmige Kryställchen dar, welche stern- oder büschelförmig verwachsen sind. Es ist ziemlich schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei 200—205° schmilzt und zersetzt es sich.

Die Pikrinsäureverbindung scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen prismatischen Kryställchen aus, aus der alkoholischen in langen, stark glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 126—127°.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_8H_{15}ONHCl + 6HgCl_2$, bildet kleine, stark glänzende Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Es schmilzt theilweise bei 161—162°. Wahrscheinlich tritt dabei eine Zersetzung unter Ausscheidung eines Theiles des Quecksilberchlorids ein.

Dem *n*-Methyl- Δ^2 -Tetrahydro- α -Oxäthylenpyridin kommt nach seiner Entstehungsweise sicher die oben aufgeführte Formel zu. Es sollte deshalb ähnliche Eigenschaften wie das Tropin haben, wenn dieses wirklich die von Ladenburg aufgestellte Constitution besitzt. Die von mir erhaltene Base unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dem Tropin durch den flüssigen Aggregatzustand, durch ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen, durch ihren Geruch, durch ihre, wenn auch schwache, Zersetzlichkeit beim Aufbewahren und durch das Verhalten ihrer Salze. Könnte man diese Verschiedenheit vielleicht noch durch den verschiedenen Ort der doppelten Kohlenstoffbindung erklären, da in dem Tropin dieselbe sich nach Ladenburg bei Δ^5 befindet, in obiger Base aber bei Δ^2 , so ist ein anderes unterscheidendes Verhalten beider Basen bei dieser Annahme ganz unverständlich. Tropin¹⁾ lässt sich nämlich nach den Untersuchungen Ladenburg's nicht reduciren, ebenso wenig wie dies bei dem Norhydrotropidin²⁾, welches die gleiche doppelte Kohlenstoffbindung wie das Tropin noch enthalten müsste, gelingt; weder mit Zinn und Salzsäure, noch mit Natrium in alkoholischer Lösung, noch mit Jodwasserstoff und Phosphor bei höherer Temperatur. Das *n*-Methyl- Δ^2 -Tetrahydro- α -Oxäthylenpyridin dagegen lässt sich mit Alkohol und Natrium sehr leicht reduciren, wobei *n*-Methylpipercolylalkin entsteht.

Es muss demnach dem Tropin auch eine ganz andere Constitution zukommen, in der keine derartige Kohlenstoffbindung sich

1) Diese Berichte XXIV, 1624.

2) Diese Berichte XX, 1647.

befindet. Ist eine solche vorhanden, so können die betreffenden Verbindungen leicht reducirt werden, wie dies ja auch bei dem Tetrahydropicolin und seinem methylirten Derivat¹⁾ der Fall ist. Am besten verständlich ist ohne Zweifel das Verhalten des Tropins, wenn ihm die von Merling aufgestellte Formel zuerkannt wird. Das *n*-Methyltetrahydrooxäthylenpyridin ist auch verschieden von dem von Ladenburg dargestellten Paratropin²⁾.

Das von mir aus dem *n*-Methyltetrahydrooxäthylenpyridin erhaltene Reductionsproduct muss identisch sein mit dem von Ladenburg dargestellten *n*-Methylpipercolylalkin³⁾.

Die freie Base bildet eine syrupöse Flüssigkeit, welche bei 215 bis 216° siedet (Quecksilber ganz im Dampf, Barom. 720 mm). Sie besitzt einen schwachen, an Ammoniak erinnernden Geruch; löst sich sehr leicht unter Erwärmen in Wasser. Diese Lösung reagirt stark alkalisch. Auch in Weingeist ist sie leicht löslich, etwas schwieriger in Aether. Das salzsaure Salz bildet farblose Nadelchen bis Prismen, die sehr zerfliesslich sind. Das Platinsalz konnte ich nicht krystallisirt erhalten, sondern nur als dicken Syrup.

Wird zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats der Base Goldchlorid gesetzt, so scheidet sich zunächst ein öliges Salz aus, das aber bald krystallinisch erstarrt. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, schwer aber in kaltem. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in kleinen Blättchen aus, die warzig verwachsen sind. Es hat die Zusammensetzung $C_7H_{14}ONCH_3HClAuCl_3$ und schmilzt bei 127 bis 128°, fängt aber schon an bei 120° zusammen zu sintern.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_8H_{17}NOHCl + 6HgCl_2)$, bildet kleine, gut ausgebildete Krystalle von starkem Glanz. Es schmilzt bei 165—166°, aber nur theilweise, indem wahrscheinlich eine Zersetzung in Quecksilberchlorid und ein an Quecksilberchlorid ärmeres Doppelsalz eintritt.

Ladenburg giebt für die freie Base den Siedepunkt zu 225 bis 226° (corr. 232.5°) an; den Schmelzpunkt für das Goldsalz zu 169 bis 170° und den für das Quecksilberdoppelsalz zu 214°. Für letzteres fand er auch die Formel $C_8H_{17}NOHCl + 5HgCl_2$.

Es ist dies etwas auffallend, da das Quecksilbersalz des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Paratropins nach Ladenburg auf ein Molekül des Hydrochlorats sechs Moleküle Quecksilberchlorid enthält, dasselbe Verhältniss, wie ich es für das Quecksilberdoppelsalz des *n*-Methylpipercolylalkins und des *n*-Methyltetrahydrooxäthylenpyridins fand. Ein Zweifel an der Richtigkeit des von Ladenburg ange-

¹⁾ Siehe vorige Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1625.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 1622.

gebenen Schmelzpunktes zu 214° ist daher nicht ganz ungerechtfertigt. Vielleicht verlieren sich bei einer wiederholten Darstellung des n -Methylpipercolylalkins nach dem Verfahren von Ladenburg auch noch die übrigen Unterschiede zwischen dieser Verbindung und der von mir erhaltenen Base, ähnlich wie beim α -Methylpiperidin¹⁾, und ergibt sich die Identität derselben.

Ausführlichere Angaben gedenke ich seinerzeit in Liebigs Annalen zu veröffentlichen.

München, den 2. Juli 1892.

316. E. Priwoznik: Ueber die Bildung von Schwefelsäure durch brennendes Leuchtgas.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im 13. Bande der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien (mathematisch-naturwissenschaftliche Classe) findet sich auf Seite 286 eine von Professor Ad. Lieben verfasste Abhandlung vor über eine durch die Bildung von Schwefelsäure beim Brennen von Leuchtgas herbeigeführte Fehlerquelle bei chemischen Operationen. Allerdings hat Price²⁾ schon im Jahre 1864 darauf hingewiesen, dass schmelzender Salpeter aus der mit letzterem in Berührung stehenden Gasflamme Schwefelsäure aufnimmt. Dessungeachtet verdienen die von Lieben ausgeführten Versuche schon deshalb besondere Beachtung, weil sie sich auf den Einfluss beziehen, den die chemische Beschaffenheit der schmelzenden, oder in Lösung befindlichen Substanz auf die Aufnahme der Schwefelsäure aus den Flammgasen äussert, wodurch der Beweis erbracht wurde, dass die aus dem Schwefelgehalt des Gases erwachsenden Fehler von sehr allgemeiner Art sind.

Da ich schon vor 18 Jahren damit beschäftigt war, die Beschläge chemisch zu untersuchen, welche durch brennendes Leuchtgas auf Rauchschaln aus Glas und Messing, in Lampencylindern, sodann auf Abdampfschaln aus Platin entstehen, so bin ich durch die Arbeit Lieben's zu einigen Bemerkungen veranlasst, zumal derselbe von meiner, in Dingler's polytechnischem Journal, Band CCXIII, Seite 223, unter dem Titel: »Ueber die Bildung von Sulfaten bei Gasflammen«³⁾

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Zeitschrift für analytische Chemie (1864), Bd. 3, S. 483.

³⁾ Auch Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chemie, 1874, S. 213. Jahresbericht über d. Leistungen der chem. Technologie, 1874, S. 1002. Polytechn. Centralblatt, 1874, S. 1304. Chemisches Centralblatt, 1874, S. 679.