



dem Erkalten wird es abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, mit Alkohol und Aether getrocknet.

Bei langsamem Erhitzen verkohlt es, ohne zu schmelzen. Bei raschem Erhitzen in einem auf 250° vorgewärmten Apparat bräunt es sich bei 260--261° und schmilzt bei 265—267° unter Aufschäumen und Zersetzung.

Die Analyse zeigte, dass der erwartete Körper entstanden war:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}NO_2Cl$ .

Procente: C 64.27, H 4.59, Cl 13.54.

Gef. » » 64.19, » 4.86, » 13.49.

### Das Piperonyl-Picolin

wurde aus seinem Chlorhydrat durch Natronlauge in geringem Ueberschuss abgeschieden, und zwar in warmer Lösung, weil das Salz in der Kälte in Wasser sehr schwer löslich ist.

Es fällt als schnell erstarrendes Oel, während die Flüssigkeit roth wird.

Die Reinigung geschieht am besten dadurch, dass man das erstarrte Oel abfiltrirt, das Filter lufttrocken werden lässt und dann in einem Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aether auszieht. Die Base wird so beim Verdunsten des Aethers fast weiss, und durch einmaliges Umkrystallisiren mit Blutkohle aus Alkohol in schönen glänzenden Kryställchen, die eine ganz schwache blaue Fluorescenz zeigen, erhalten.

Sie schmilzt bei 109° zu einem farblosen Tropfen zusammen. Sie bläut Lakmus nicht.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 74.67, H 4.89, N 6.22.

Gef. » » 74.50, 74.54 » 5.38, 5.18, » 6.12.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure giebt sie ebenfalls gelbe schwerlösliche Salze.

Ein schönes Pikrat  $C_{14}H_{11}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$  wird durch Fällen der salzsauren Baselösung mit salzsaurer Pikrinsäurelösung erhalten.

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, dunkelgelbe, haarfeine Nadeln.

Es sintert bei raschem Erhitzen bei 214° und schmilzt bei 217° unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{14}N_4O_3$ .

Procente: N 12.33.

Gef. » » 12.03.

Das Platindoppelsalz  $(C_{14}H_{12}NO_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$  krystallisirt aus kochender verdünnter Salzsäure in glänzenden gelbrothen Schüppchen,

welche bei langsamem Erhitzen bei 199—200° unter Schwärzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{24}N_2O_4Cl_8Pt$ .

Procente: C 39.13, H 2.79, Pt 22.62.

Gef. » » 39.02, » 3.00, » 22.53.

Das Golddoppelsalz bildet einen braunen Niederschlag und zersetzt sich langsam beim Stehen, schnell beim Erwärmen unter Abscheidung von Gold.

Das Quecksilber-Doppelsalz,  $(C_{14}H_{12}NO_2Cl)_2 \cdot HgCl_2$ , kry-  
stallisirt aus kochendem angesäuerten Wasser in feinen gelben  
Nädelchen, die am Licht schnell verblassen. Es schmilzt bei  
239—240° unter Schwärzung.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{24}N_2O_4Cl_4Hg$ .

Procente: Hg 25.18.

Gef. » » 24.95.

Das Dibromid,  $C_{14}H_{11}NO_2Br_2$ .

Als ungesättigte Verbindung addirt die Base 2 Atome Brom unter  
Lösung der doppelten Bindung, wenn man berechnete Mengen Base  
und Brom in Schwefelkohlenstofflösung vermischt.

Beim Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt der gebromte  
Körper als weisses Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}NO_2Br_2$ .

Procente: Br 41.58.

Gef. » » 41.06.

Es ist sehr zersetzlich und liess sich nicht weiter reinigen.

Die Reduction der Base

wurde mit Natrium und absolutem Alkohol versucht; sie gelang nicht.  
Dagegen führte Amylalkohol zum Ziel.

Je 3 g Base wurde in 100—150 g absoluten Amylalkohols gelöst,  
und in die unter Rückfluss siedende Lösung 7—8 g Natrium — die  
3-fache theoretische Menge — eingeworfen. In 1—1½ Stunden ist  
die Reduction beendet; nach Bedarf wird noch kochender Amylalkohol  
nachgegeben.

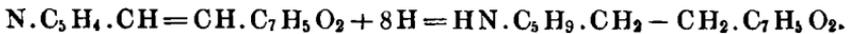
Die nur wenig gefärbte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser und  
Salzsäure zerlegt, und zwar so, dass das gebildete Chlornatrium  
gelöst bleibt. Man trennt die alkoholische von der wässrigen Schicht,  
engt erstere im Siedekölbchen bis auf wenige Cubikcentimeter ein,  
vereinigt sie dann wieder und schüttelt den letzten Rest von  
Amylalkohol mit Aether aus. Dann macht man mit Natronlauge  
in geringem Ueberschuss alkalisch und nimmt die als schwarzes  
Oel ausgeschiedene Base schnell in Aether auf. Die eventuell  
filtrirte Aetherlösung giesst man in ein geeignetes Becherglas, schichtet  
eine ausreichende Menge verdünnter Salzsäure darunter, bedeckt mit

einem Uhrglase und lässt ruhig stehen. Es siedelt sich dann das Chlorhydrat fast farblos in seidenglänzenden Nadelchen in der Salzsäure an; die färbenden Beimengungen bleiben im Aether.

Nach einigen Stunden giesst man den Aether rasch ab und saugt das feste Salz von der Mutterlauge ab.

Durch Umkrystallisiren mit einer geringen Menge Blutkohle aus sehr wenig angesäuertem Wasser wird es schneeweiss erhalten. Es beginnt erst einige Stunden nach dem Erkalten langsam auszukrystallisiren. Es schmilzt bei  $177^{\circ}$ .

Die Reduction ist nach folgendem Schema erfolgt:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Cl}$ .

Procente: C 62.45, H 7.44, Cl 13.14.

Gef. » » 62.32, » 7.64, » 13.22.

### Das Piperonyl-Pipecolin

wird am besten durch Pottasche aus seinem Chlorhydrat abgeschieden; man entzieht das abgeschiedene bräunliche Oel so schnell als möglich durch Aether der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit.

Es kann durch Vacuumdestillation gereinigt werden. Es sott unter 100 mm Quecksilberdruck bei  $180-182^{\circ}$  und ging als ein fast farbloses dickflüssiges Oel über, welches sich an der Luft bräunt.

Es bläut Lakmus stark und ist fast geruchlos.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ .

Procente: C 72.10, H 8.16, N 6.01.

Gef. » » 71.93, 72.05, » 8.42, 8.35, » 6.30.

### Das Pikrat $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$

fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure als gelbes Krystallpulver.

Es kann aus Wasser umkrystallisirt werden.

Es schmilzt bei  $178^{\circ}$  zu einem braunen Tropfen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ .

Procente: N 12.12.

Gef. » » 12.09.

### Das Platindoppelsalz $(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$

bildet kalt gefällt ein gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich. Es schmilzt bei  $189^{\circ}$  unter Schwärzung und Aufschäumen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$ .

Procente: C 38.41, H 4.57, Pt 22.22.

Gef. » » 38.28, » 4.90, » 22.03.

Ein Golddoppelsalz konnte nicht erhalten werden, da die Goldlösung sofort unter Bildung eines Goldspiegels reducirt wird. Das Quecksilberdoppelsalz fällt ölig; bei längerem Stehen vereinigen sich die Oeltröpfchen zu kleinen unschönen Wäzchen.

Es wurde aus Mangel an Material nicht untersucht.

Die Ausbeuten sind wenig befriedigend. Von der Base erhält man rund  $\frac{1}{3}$  der theoretischen Menge; bei der Reduction etwa die Hälfte.

## 282. A. Ladenburg und W. Herz; Ueber die Benzylimide der Aepfelsäure.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Giustiniani<sup>1)</sup> hatte vor mehreren Jahren die Existenz zweier Benzylimide der activen Aepfelsäure angegeben, von denen das eine leicht löslich und niedrig schmelzend, ein doppelt so hohes Drehvermögen besitzen soll, wie das zweite, schwer lösliche und hoch schmelzende Imid. Bei dem hohen Interesse, den jeder Fall von Isomerie, wo es sich um Anwesenheit eines asymmetrischen Stickstoffatoms handelt, besitzt, haben wir diese Versuche nachgeprüft, zumal der Eine<sup>2)</sup> von uns vor Kurzem zeigen konnte, wie schwierig es bei Imiden sein kann, eine Isomerie sicher festzustellen. Wir haben uns bei der Nachprüfung völlig an die von Giustiniani gegebenen Methoden gehalten.

Als Ausgangsproduct diente eine nach G. Schneider<sup>3)</sup> gereinigte active Aepfelsäure, deren Reinheit durch das Drehvermögen des sauren Ammoniaksalzes festgestellt wurde, das mit dem aus der von G. Schneider angegebenen Interpolationsformel berechneten Drehvermögen genau übereinstimmte. Die Aepfelsäure selbst eignet sich nämlich nur sehr schlecht zur Untersuchung im Polarisationsapparat, da sie nur sehr schwer trocken zu erhalten ist. Selbst wenn die Säure nach der Angabe von G. Schneider (l. c.) getrocknet wird, indem man wochenlang trockne Luft von 100° hindurchleitet, sind die beobachteten Drehungswinkel nicht immer constant, zumal sich bei der langanhaltenden Wärme ein Theil der Aepfelsäure zersetzen kann.

Allerdings erhält man, wie Giustiniani angiebt, durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Benzylamins in einem Strome von trockner

<sup>1)</sup> Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1891, II, 463 und Gazz. chim. ital. 23, I, 168.

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte 29, 2710.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chemie 207, 263.