

Die Goldbestimmung ergab:

Ber. Au 43.36. Gef. Au 43.10.

Die Methylierung der Base geschah durch Erwärmung der wässrigen Lösung, der etwas Alkohol zugesetzt wurde, mit der 8-fachen Menge methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade. Nach dem Verschwinden der alkalischen Reaction wurde angesäuert und der Alkohol abdestillirt, dann aus alkalischer Lösung die Base mit Wasserdampf übergetrieben, diese in das Chlorhydrat verwandelt und dann mit  $\text{NaNO}_2$  erwärmt. Das ausgeschiedene Nitrosamin wurde durch Aether aus saurer Lösung entfernt und aus dem Rückstand die Base abermals mit Wasserdampf destillirt; diese wurde über Kali getrocknet und destillirt.

Sie siedet bei  $150-151.5^\circ$  (früher  $147-151^\circ$ ), das spec. Gewicht bei  $0^\circ$  ist 0.8515 (früher 0.8495). Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln, ist aber etwas zerfließlich.

Das Platinsalz habe ich nicht krystallisirt erhalten.

Das Goldsalz, das früher nicht untersucht wurde, ist schwer löslich und fällt als amorphes Pulver, das sich aber bald in undeutliche Krystalle verwandelt. Beim Umkrystallisiren erhält man kleine Körner, die sich bei näherer optischer Untersuchung als gut ausgebildete monokline Krystalle ergeben, die bei  $122-123^\circ$  schmelzen.

Die Goldbestimmung ergab:

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Ber. 42.06. Gef. 42.22.

Auch das Quecksilbersalz ist schwer löslich und krystallisirt in kleinen, würfel-ähnlichen, rhomboëdrischen Krystallen.

## 52. A. Ladenburg: Ueber das *N*-Methylpipercolin.

(Eingegangen am 16. Februar.)

So lange ich noch der Meinung war, dass die Verschiedenheit der von Lipp dargestellten Alkine mit den von mir gewonnenen auf Stereoisomerie beruhe (vergl. die vorhergehende Mittheilung über Isomerieen in der Piperidinreihe), musste ich erwarten, ähnliche Isomeriefälle auch bei anderen Körpern der Piperidinreihe zu finden. Da ich nun bei einer Darstellung des *N*-Methylpipercolins nach meiner Methode, d. h. durch Reduction des Picolins und Methylierung mittels methylschwefelsaurem Kalium, wobei die nicht methylierte Base als Nitrosamin entfernt wird, eine Base erhalten hatte, die in ihren Eigenschaften nicht unwesentlich abwich von den Angaben Lipp's, der diese Base aus Acetobutylalkohol und Methylamin und darauf folgende

Reductionen gewonnen hatte <sup>1)</sup>, so sah ich mich veranlasst, die Base nach den verschiedenen Methoden darzustellen und die Eigenschaften zu vergleichen, wodurch die Identität derselben nachgewiesen wurde. Gleichzeitig wurden aber doch nicht ganz unerhebliche Differenzen mit Lipp's Angaben constatirt, sodass ich die richtigen Angaben nochmals hier zusammenstelle:

Der Siedepunkt liegt übereinstimmend mit den Angaben von Merling und Lipp bei 127° unter 760.8 mm Druck. Der corrigirte Siedepunkt ist 127.9°.

Die Analyse ergab:

Ber. C 74.13, H 13.43.

Gef. » 74.33, » 13.27.

Das spec. Gewicht (auf Wasser von 4° bezogen) ergab:

	für die Base aus Pipecolin,	für die Base aus Acetobutylalkohol
bei 0° . . .	0.8362	0.8372,
» 15° . . .	0.8241	0.8253,
» 30° . . .	0.8125	0.8137.

Der Schmelzpunkt des Platinsalzes wurde zu 183—184° gefunden, und blieb auch beim Umkrystallisiren unverändert. Denselben Schmelzpunkt giebt Merling an, während Lipp 194—195° als Schmelzpunkt bezeichnet.

Das Goldsalz ist schwer löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 199—201°, welche Temperatur auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren wieder gefunden wurde. Lipp giebt 215—216° an.

Der Schmelzpunkt des Pikrats wurde zu 235—236° gefunden, während Lipp 240—241° angiebt.

Das Zinndoppelsalz, aus der Lösung des Chlorhydrates durch concentrirte Zinnchlorürlösung krystallinisch gefällt, wird durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure in schönen Nadeln gewonnen, die bei 129—130° schmelzen. Die Zinnbestimmung führte zur Formel  $C_7H_{15}N.HCl, SnCl_2$ .

Ber. Sn 34.95. Gef. Sn 35.22.

Das Platinsalz des Chlormethylats dieser Base, dessen Schmelzpunkt Lipp nicht angiebt, schmilzt bei 222° unter Zersetzung, schwärzt sich aber schon bei 214°.

Das entsprechende Goldsalz, das noch nicht bekannt ist, ist in Wasser ungemein schwer löslich, lässt sich aber aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren und bildet dann undeutliche Krystalle, die bei 258° ohne vorherige Schwärzung schmelzen.

<sup>1)</sup> Lipp, Ann. d. Chem. 289, 226.