

Die Analysenresultate, von den meinigen nicht allzu weit abweichend, stimmen am besten auf einen Körper der empirischen Formel $C_{12}H_{10}N_2Br_5$.

$C_{12}H_{10}N_2Br_5$. Ber. C 24.74, H 1.72, Br 68.73.
Gef. » 25.8, 25.4, » 1.6, 1.6, » 68.75.

Ueber die Constitution, ob das Brom in der Seitenkette oder im Kern befindlich ist, lässt sich noch nichts Bestimmtes sagen.

581. Alexander Bienthal: Ueber die Einwirkung des Glycerin- α -chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

In der vorliegenden Arbeit will ich einige neue Ammoniumverbindungen beschreiben, deren Darstellung mir gelungen ist. Es sind dies die Additionsproducte des Glycerin- α -chlorhydrins an Triäthylamin, Tripropylamin, *N*-Methylpiperidin, Chinolin und Strychnin. Ihre Bildung erfolgte vollkommen im Sinne der Hofmann'schen Methode.

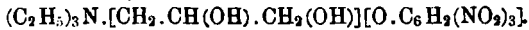
I. Triäthylamin und Glycerinchlorhydrin.

Aequimolekulare Mengen von Glycerin- α -chlorhydrin und Triäthylamin wurden 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt stellte eine gelb gefärbte, sehr zähe Flüssigkeit dar, welche noch unverändertes Triäthylamin enthielt. Dieselbe wurde mit Wasser verdünnt und bis zur Verjagung des Triäthylamins auf dem Wasserbade erwärmt. Die neutrale Reaction der wässrigen Lösung, ihr Verhalten gegen Silbernitrat und ihre Beständigkeit gegen Ammoniak und Alkalien charakterisirten den in derselben enthaltenen Körper als ein echtes Halogenalkylat. Aus dieser Lösung konnte aber der neu entstandene Körper weder durch Eindampfen auf dem Wasserbade, noch durch mehrtägiges Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht werden. In beiden Fällen bleibt ein dicker Syrup zurück, welcher in Aether, analog allen echten Halogenalkylaten, unlöslich ist. Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wird derselbe vollständig verseift. Das wässrige Filtrat vom ausgeschiedenen Chlorsilber stellt alsdann eine farblose Flüssigkeit dar, welche Lakmus bläut, auf die Haut ätzend wirkt und Metallsalze zersetzt. Beim Eindampfen wird dieselbe zersetzt unter Entwicklung von Triäthylamingeruch. Zur näheren Charakterisirung dieser Base wurden das gut krystallisirende

Pikrat und Platindoppelsalz dargestellt. Das Golddoppelsalz, Bromid und Jodid wurden ölig ausgefällt.

Das Pikrat wurde erhalten, indem die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt wurde. Das Salz krystallisirte nach kurzer Zeit in Form von dicken, langen Säulen von grüngelber Farbe aus. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und schmilzt bei 114°.

0.1555 g lufttrockne Sbst.: 0.2530 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 17.7 ccm N (17°, 750 mm).



Ber. C 44.55, H 5.94, N 13.86.

Gef. » 44.37, » 5.98, » 14.05.

Das Platindoppelsalz krystallisirte aus der wässrigen, mit Chlorwasserstoff angesäuerten und mit Platinchlorid versetzten Lösung der Base als chromgelbe Masse aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in Form von monosymmetrischen Tafeln in reinem Zustande erhalten wurde. Das Doppelsalz schmilzt bei 215.5°.

0.1562 g Sbst.: 0.1624 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.2105 g Sbst.: 0.0540 g Pt.



Ber. H 5.83, C 28.42, Pt 25.63.

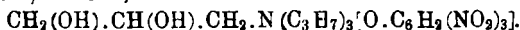
Gef. » 5.86, » 28.29, » 25.65.

II. Tripropylamin und Glycerin- α -chlorhydrin.

Die Addition der beiden Componenten findet statt, wenn man dieselben in theoretischen Mengen zusammenbringt und ca. 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt alsdann eine braune Flüssigkeit von sehr zäher Consistenz dar, welche noch nach Tripropylamin riecht. Ihre weitere Verarbeitung ist analog derjenigen bei der Darstellung des Triäthylamin- α -chlorhydrins. Auch hier resultirt ein syrupförmiger Körper, in welchem die typischen Eigenschaften der echten Halogenalkylate vereinigt sind. In der entchlorten, wässrigen Lösung desselben ist eine echte Ammoniumbase enthalten. Zu ihrer Charakterisirung wurden das Pikrat und Golddoppelsalz dargestellt. Die übrigen Salze waren im festen Zustande nicht zu erhalten.

Das Pikrat wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Beim Einengen der Flüssigkeit krystallisirt das Salz in kleinen, gelben Säulen aus, deren Schmelzpunkt zwischen 79° und 80° liegt.

0.2555 g Sbst.: 0.4532 g CO₂, 0.1575 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 23.3 ccm N (19°, 744 mm).



Ber. C 48.39, H 6.77, N 12.57.

Gef. » 48.37, » 6.88, » 12.75.

Das Golddoppelsalz wurde gewonnen, indem die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung der Base mit Goldchlorid in 10-procentiger Lösung versetzt wurde. Aus der eingeengten Flüssigkeit krystallisirte das Doppelsalz in gelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 94° und 95° liegt.

0.2035 g Sbst.: 0.1928 g CO_2 , 0.0936 g H_2O . — 0.2555 g Sbst.: 0.0907 Au.



Ber. C 25.87, H 5.03, Au 35.34.

Gef. » 25.84, » 5.11, » 35.49.

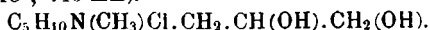
III. *N*-Methylpiperidin und Glycerin- α -chlorhydrin.

Das *N*-Methylpiperidin wurde nach der Ladenburg'schen Methode dargestellt, da dieses Verfahren die beste Ausbeute lieferte.

Es wurde zur Reaction die bei 107° siedende Fraction angewandt.

Wird das *N*-Methylpiperidin mit Glycerin- α -chlorhydrin im theoretischen Verhältniss zusammengebracht, so bemerkt man Wärmeentwicklung. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen während zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers und durch Stehenlassen über Nacht zu Ende geführt. Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach und nach zu einer farblosen Krystallmasse, welche durch Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in Form von langen Säulen erhalten wird. Der neue Körper ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Aceton unlöslich. Seine wässrige Lösung reagirt neutral und liefert mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber. Er sintert bei 229° zusammen und schmilzt zwischen 233° und 234° . Die zu analysirende Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

0.1805 g Sbst.: 0.3403 g CO_2 , 0.1563 g H_2O . — 0.1993 g Sbst.: 12 ccm N (18° , 746 mm).

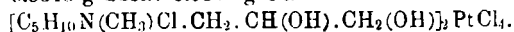


Ber. C 51.56, H 9.54, N 6.68.

Gef. » 51.41, » 9.68, » 6.85.

Versetzt man die kalte, wässrige Lösung des *N*-Methylpiperidin- α -chlorhydrins mit frisch gefälltem Silberoxyd, so ist das chlorfreie Filtrat eine farblose Flüssigkeit, welche Lakmus bläut und Metallsalze zersetzt. Wird dieselbe mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid zusammengebracht, so krystallisirt das Doppelsalz beim Einengen der Flüssigkeit in gelbgefärbten, dicken Prismen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein erhalten werden. Ihr Zersetzungspunkt liegt zwischen 206° und 207° .

0.3513 g Sbst.: 0.0899 g Pt.



Ber. Pt 25.77. Gef. Pt 25.59.

Das Quecksilberdoppelsalz wurde erhalten, indem die salzsaure Lösung der Base mit Mercurichlorid versetzt wurde. Das Doppelsalz fällt sofort als ein weisser Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in compacten Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 169° und 170° liegt.

0.2226 g Sbst.: 0.0555 g CO₂, 0.0303 g H₂O. — 0.4332 g Sbst.: 0.3221 g HgS.

$[C_5H_{10}N(CH_2)Cl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)] + 5HgCl_2$.
Ber. C 6.90, H 1.28, Hg 63.97.
Gef. » 6.78, » 1.52, » 64.10.

IV. Chinolin und Glycerin- α -chlorhydrin.

Chinolin wurde mit Glycerin- α -chlorhydrin in theoretischen Mengen zusammengebracht und das Gemisch 6—7 Stunden lang auf 140° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Der Röhreninhalt stellte eine dunkelroth gefärbte, schmierige Masse dar. Dieselbe wurde mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen, wodurch das Chinolin zum Theil verjagt wurde. Die in dem Destillirkolben zurückgebliebene, noch roth gefärbte Flüssigkeit wurde zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Das Abdampfungsproduct wurde wiederholt mit Aether behandelt, wodurch die letzten Spuren Chinolin entfernt wurden. Die schliesslich zurückgebliebene, noch stark gefärbte Masse wurde in Alkohol gelöst und mehrmals mit Blutkohle ausgekocht. Aus der entfärbten Lösung krystallisirte das Chinolin- α -monochlorhydrin in weissen, kleinen Blättchen aus. Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol viel schwerer, in Aether und Aceton unlöslich. Seine wässrige Lösung reagirt neutral und liefert mit Silbernitrat einen Chlorsilberniederschlag. Der neue Körper schmilzt unter Braunfärbung bei 170°.

0.1717 g Sbst.: 0.3728 g CO₂, 0.0922 g H₂O. — 0.4435 g Sbst.: 22.9 ccm N (20°, 750 mm).

$C_9H_7NCl.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. Ber. C 60.13, H 5.84, N 5.85.
Gef. » 60.08, » 5.99, » 5.96.

Das Chinolin- α -chlorhydrin wird von frisch gefälltem Silberoxyd entchlort. Das chlorfreie Filtrat stellt alsdann eine stark alkalisch reagirende farblose Flüssigkeit dar, welche die Metallsalze zersetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich dieselbe kirschroth. Beim Eindampfen bleibt eine zähe Masse zurück.

Das Platindoppelsalz krystallisirt beim Einengen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base in kleinen, gelben Tafeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 282° und 283° liegt.

0.2345 g Sbst.: 0.0563 g Pt.

$(C_{12}H_{14}NClO_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.87. Gef. Pt 24.00.

Das Golddoppelsalz fällt als amorpher, gelber Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Im krystallisirten Zustande konnte das Doppelsalz nicht erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 100° und 101° .

0.2372 g Sbst.: 0.0862 g Au.

$(C_{12}H_{14}NClO_2)AuCl_3$. Ber. Au 36.25. Gef. Au 36.33.

Das Quecksilberdoppelsalz entsteht beim Einengen der mit Mercurichlorid versetzten salzsauren Lösung der Base. Es krystallisirt in durchsichtigen, weissen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 114° und 115° liegt. Das Doppelsalz ist in Aether und Aceton unlöslich.

0.2436 g Sbst.: 0.1640 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.2842 g Sbst.: 0.1690 g HgS.

$(C_{12}H_{14}ClNO_2) + 2HgCl_2$. Ber. C 18.41, H 1.80, Hg 51.13.
Gef. » 18.34, » 1.82, » 51.01.

Versetzt man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung, so fällt das Pikrat sofort als gelb gefärbte Krystallmasse aus. Die Krystalle sind compact. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 120° .

0.2130 g Sbst.: 0.3750 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.3531 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0146 g H_2O .

$C_9H_7N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$.
Ber. C 47.96, H 4.02, H_2O 3.99.
Gef. » 48.02, » 4.13, » 4.13.

V. Strychnin und Glycerin- α -Chlorhydrin.

Die beiden Componenten addiren sich aneinander, wenn man fein gepulvertes Strychnin in wenig Wasser suspendirt, mit α -Monochlorhydrin in theoretischer Menge zusammenbringt und alsdann das Gemisch ca. 1 Stunde auf 190° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. In dem Rohr befindet sich nach dem Erkalten eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, welcher geringe Mengen von Strychnin noch beigemischt werden. Die neutrale Reaction der Flüssigkeit und ihr Verhalten gegen Silbernitrat deuteten auf die Anwesenheit eines quaternären Ammoniumchlorids. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt das Strychnin- α -chlorhydrin in weissen Säulen aus, welche in Aether, Aceton und Chloroform unlöslich sind und bei 290° noch nicht schmelzen.

0.2102 g Sbst.: 0.4985 g CO_2 , 0.1260 g H_2O . — 0.1864 g Sbst.: 10.7 ccm N (21° , 752 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. Ber. C 64.79, H 6.52, N 6.31.
Gef. » 64.69, » 6.69, » 6.47.

Das Strychnin- α -chlorhydrin ist gegen Ammoniak und Alkalien beständig. Es wird durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd entchlort. Das chlorfreie Filtrat stellt eine farblose Flüssigkeit dar

welche sich analog den quaternären Ammoniumbasen verhält und sich schnell an der Luft kirschroth färbt.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid fällt das Doppelsalz als hellgelber Niederschlag aus. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt derselbe in gelben, kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt 230° beträgt.

0.3505 g Sbst.: 0.0563 g Pt.

$[C_{21}H_{22}N_2O_2Cl \cdot CH_2(OH) \cdot CH(OH)CH_2]_2PtCl_4$. Ber. Pt 15.90. Gef. Pt 16.06.

Das Golddoppelsalz wird erhalten, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Beim Einengen krystallisirt das Doppelsalz in orangegefärbten Nadeln aus, welche bei 214° schmelzen.

0.2473 g Sbst.: 0.0641 g Au.

$C_{21}H_{22}N_2O_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)]AuCl_3$. Ber. Au 26.36. Gef. Au 26.18.

Das Pikrat krystallisirt aus der wässrigen, mit Pikrinsäure versetzten Lösung der Base in säulenförmigen Krystallen, welche sich bei 280° zersetzen.

0.1300 g Sbst.: 0.2623 g CO_2 , 0.0599 g H_2O . — 0.3221 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0088 g H_2O .

$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_3)_3 + H_2O$.

Ber. C 54.89, H 5.07, H_2O 2.74.

Gef. » 55.00, » 5.15, » 2.73.

Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich ab beim Versetzen der wässrigen Lösung des Strychnin- α -chlorhydrins mit Mercurichlorid. Aus alkoholischer Lösung wird dasselbe in säulenförmigen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt 199° beträgt.

0.2671 g Sbst.: 0.2795 g CO_2 , 0.0724 g H_2O . — 0.1944 g Sbst.: 0.1124 g HgS. — 0.3033 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0056 g H_2O .

$C_{21}H_{22}N_2O_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH) + 2HgCl_2 + H_2O$.

Ber. C 28.65, H 3.10, Hg 49.80, H_2O 1.79.

Gef. » 28.54, » 3.03, » 49.85, » 1.84.

Bei α -Picolin wurde durch Erhitzen desselben mit Glycerin- α -chlorhydrin im Oelbade auf 140° eine Masse erhalten, welche Syrupconsistenz besass. Dass die Addition der beiden Componenten eingetreten war, konnte durch das Verhalten gegen Silbernitrat nachgewiesen werden, doch misslang es, die zähe Masse rein und in fester Form zu erhalten. Das Platindoppelsalz liess ebenfalls eine Reinigung nicht zu. Die Analyse desselben gab in Folge dessen nicht gut auf die Theorie stimmende Resultate.

0.1222 g Sbst.: 0.1257 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$[C_5H_4(CH_3)NCl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)]_2PtCl_4$. Ber. C 29.06, H 3.76.

Gef. » 28.05, » 4.90.

Bei Chinin konnte beim 10-stündigen Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° der alkoholischen Lösung von je 1 Mol.-Gew. der Ausgangsproducte keine Addition beobachtet werden. Durch längeres Extrahiren mit Aether wurde aus dem schmierigen Reactionsproducte schliesslich das Chinin zurückgewonnen.

582. G. P. Drossbach: Ueber das Cerium.

(Eingeg. am 22. November; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Die in der Litteratur der letzten Zeit wiederholt aufgetauchten Behauptungen, dass das Cerium aus mindestens zwei Elementen bestehe, veranlassen mich, hiermit eine Arbeit zu veröffentlichen, die ich zur endgültigen Entscheidung dieser, für die Technik wichtigen Frage schon vor längerer Zeit unternommen hatte. Da hier, wie auf vielen anderen Gebieten, die Laboratoriumsversuche durch die technischen Arbeitsmethoden überholt sind, gebe ich das von mir befolgte Verfahren an Stelle der trockenen Resultate wieder. Als Ausgangsproduct diente das rohe Ceriumcarbonat des Handels (\mathcal{M} 50.— pro 100 kg), von welchem 250 kg, mit Wasser zum Teige angerührt (um Ueberschäumen zu vermeiden), in der eben ausreichenden Menge roher Salzsäure gelöst wurden. Durch Zusatz von Schwefelkaliumlösung wurden die vorhandenen Schwermetalle gefällt und aus der klar decantirten Lösung in grossen Holzgefässen das Cer mit Hilfe von alkalischer Chlorkalklösung unvollständig (90 pCt. des erforderlichen Chlorkalkes) gefällt. Der tiefgelbe Niederschlag wurde abgepresst und ausgewaschen. Bei genügend sorgfältigem Arbeiten enthält dieses Product nur noch wenig Didym, aber relativ viel (mehr als 2 pCt.) Lanthan und Yttererden. Durch Waschen mit verdünnter Salpetersäure könnte man einen Theil des Didyms u. s. w. entfernen. Durch Lösen in concentrirter Salpetersäure erhält man (unter Chlorentwicklung) Cerinitrat, aus dessen Lösung Ceriammoniumnitrat durch Aussalzen mit Ammoniumnitrat fast quantitativ gewonnen werden könnte. Da aber die beiden Ceroammoniumnitate mindestens ebenso leicht krystallisiren, durch zufällige Verunreinigungen nicht dissociiren und die Reinheit leichter controllirt werden kann, wurde die Gesamtmenge der Presskuchen mit heisser Oxalsäurelösung und etwas Salzsäure angerührt, wobei sich dieselben unter Kohlensäureentwicklung rasch in schweres Oxalat verwandeln, aus welchem sich die nicht unerheblichen Verunreinigungen von Eisen, Kalk u. s. w. leicht auswaschen lassen. Das Oxalat wurde durch einen grossen Sodaüberschuss zersetzt und das ausgewaschene Carbonat in Salpetersäure gelöst. Die völlig farblose