

430. N. Menschutkin: Ueber den Einfluss indifferenten Lösungsmittel bei der Alkylierung organischer Basen.

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Unter diesem Titel findet sich im Aprilhefte der Berichte ¹⁾ die Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz, welche, zur Klärung der Frage, einiger Besprechung meinerseits bedarf.

Ueber das nämliche Thema enthalten die Berichte, sowie andere chemische Journale, seit 1895, meine Abhandlungen, von denen ich nur folgende zunächst anführe: 1. Zur Chemie des Stickstoffs: über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze (Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 194 [1895]; 2. Zur Kenntnis der aliphatischen Kohlenstoffketten: Umsetzungsgeschwindigkeiten der primären Amine mit Bromallyl (diese Berichte 30, 2775 [1897]; 3. Zur Frage über den Einfluss chemisch indifferenten Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten (Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 157 [1900]). Keine einzige von diesen Arbeiten ist in der Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz berücksichtigt. Zwar findet sich einmal mein Name erwähnt, aber die angeführte Abhandlung »über den Einfluss chemisch-indifferenten Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit chemischer Reactionen« (citirt nach dem Referat in diesen Berichten 23, Ref. 620 [1890]) steht in keinem directen Zusammenhang mit der Alkylierung organischer Basen.

Ogleich garnicht erwähnt, decken doch meine Abhandlungen das ganze Arbeitsfeld der Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz, wie aus folgenden Zeilen ersichtlich wird.

Im Anfang ihrer Abhandlung besprechen die HH. Verfasser den Hergang der Einwirkung der Alkylhalogene auf verschiedene Amine. Dieselbe Frage ist von mir in der ersten der angeführten Abhandlungen vollständig und systematisch erörtert (S. 193—203), und z. B. sind die freien tertiären Basen unmittelbar nach der Gleichung:



erhalten.

Sodann gehen die HH. Verfasser zur Untersuchung der Einwirkung der Halogenalkyle auf Piperidin, Dipropylamin, Aethylamin, Amylamin, Benzylamin über. Alle diese Amine waren auch von mir betreffs ihrer Alkylierung quantitativ untersucht. So werden im Jahre 1895 die HH. Verfasser die Untersuchung über die Einwirkung von Bromallyl (und anderer Alkylhalogene) auf Piperidin in Benzollösung finden, ferner die Eigenschaften des Allylpiperidins, sogar die Er-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1539 [1905].

wöhnung, dass Ladenburg sich vergeblich bemüht hat, diese Verbindung darzustellen. In derselben Abhandlung ist Dipropylamin untersucht und Allyldipropylamin rein der obigen Gleichung gemäss dargestellt. Was die Einwirkung der Halogenalkyle auf primäre Amine betrifft, so können die Herren Verfasser in der Abhandlung vom Jahre 1895, sowie in derjenigen vom Jahre 1897, eine vollständigere Untersuchung als die ihrige vorfinden. Was nun den Einfluss der indifferenten Lösungsmittel auf die Alkylierung der Basen betrifft, so sind von mir die meisten Basen in Benzol- oder Aceton-Lösung untersucht; in der dritten meiner angeführten Abhandlungen sind zu diesen Lösungsmitteln noch Propylalkohol, Bromnaphtalin und Acetophenon hinzugefügt. Für mich bot die Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz kaum etwas Neues, und ich schliesse diese Notiz mit ihren eigenen Worten, »wie wenig die Umstände der Alkylierung der Basen bis jetzt von den meisten Forschern berücksichtigt werden«.

St. Petersburg, Sosnovka, Polytechnikum.

431. P. Pfeiffer: Beitrag zur Kenntniss der Hydrolyse des Zinnchlorids und Zinnbromids. I.

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

So häufig auch in den letzten Jahren die Hydrolyse der Zinntetrahalogenide experimentell untersucht worden ist, so scheint es doch noch nicht gelungen zu sein, wohldefinierte Uebergangsglieder zwischen den Zinnhalogeniden und der Zinnsäure aufzufinden, sodass der Verlauf der Hydrolyse gewöhnlich so dargestellt wird, dass direct aus Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid Zinnsäure entsteht. Im folgenden soll nun zunächst gezeigt werden, dass es auf einfache Weise gelingt, ein intermediär auftretendes, gut krystallisirtes Oxyhalogenid zu gewinnen; im Anschluss daran wird dann eine von der üblichen Ansicht abweichende Auffassung über den Verlauf der Zinnsalzhydrolyse entwickelt werden.

Löst man Zinntetrachlorid in Wasser auf, äthert die entstandene Lösung aus und lässt die vorher getrocknete ätherische Schicht verdunsten, so hinterbleibt eine krystallinische weisse Masse. Diese krystallisirt man am einfachsten derart um, dass man sie in absolutem Aether auflöst und die filtrirte ätherische Lösung dann mit Ligroin überschichtet; in kurzer Zeit beginnt eine reichliche Krystallisation farbloser, compacter, durchsichtiger Krystalle, die zerfliesslich sind und sich in Wasser klar lösen. Wie die Analyse ergibt, be-