

Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylacrolein

von

Eduard Hoppe.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Von den Homologen des Acetaldehyds gibt ein Theil bei der Einwirkung von Ammoniak directe Additionsproducte, so der Acetaldehyd selbst, der Butyraldehyd, der Isovaleraldehyd, der Oenanthaldehyd und der Propionaldehyd; ein anderer Theil dieser gesättigten Aldehyde liefert Alkyliiden-Polyamine, complicirt zusammengesetzte Verbindungen, welche sich von mehreren Molekülen Ammoniak ableiten, in welchen der Wasserstoff äquivalent durch Alkyliiden ersetzt ist.

Zu diesen gehört der Formaldehyd, aus welchem das Hexamethylentetramin¹ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ entsteht und der Isobutyraldehyd, aus welchem das Oxyheptaisobutylidenamin² $\text{N}_6 (\text{C}_4\text{H}_8)_7\text{H}_6\text{O}$ entsteht, das beim Erhitzen in Ammoniak, Isobutyraldehyd und Triisobutylidendiamin³ $(\text{C}_4\text{H}_8)_3\text{N}_2$ oder — wenn die Erhitzung langsam vorgenommen wird — in Isobutenylbutylidenamin³ $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ zerfällt.

Auch der Oenanthaldehyd liefert ein Trioenanthylidendiamin⁴ $(\text{C}_{17}\text{H}_{14})_3\text{N}_2$ und der Acetaldehyd das Hydracetamid⁵ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$.

¹ Butlerow: Ann. 115, 322.

² Lipp: Ann. 205, 4.

³ Lipp: Ann. 211, 345 und 349.

⁴ Schiff: Ann. Spl. 3, 367.

⁵ Schiff: Ann. Spl. 6, 1; Strecker: Ann. Spl. 6, 255.

Die directen Additionsproducte sind sämmtlich mehr oder weniger unbeständig, schon durch den Einfluss verdünnter Säuren in der Wärme zersetzlich und geben bemerkenswertherweise, wenn man sie erhöhten Temperaturen aussetzt, unter Ammoniakabspaltung Körper, welche als Homologe des Pyridin anzusprechen sind.

So haben Ador und Baeyer¹ aus Aldehydammoniak Aldehydeollidin und daneben Paracollidin erhalten und Vohl² diese Angaben bestätigt; desgleichen erhielten Dürkopf und Schlaugk³ durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Paraldehyd ein Collidin.

Aus Propionaldehydammoniak erhält man nach Waage⁴ beim Erhitzen ein Parvolin $C_9H_{13}N$, welches übrigens auch — wie Plöchl⁵ ankündigt — entstehen soll, wenn man Propionaldehyd in eine Salmiaklösung einträgt; ein Parvolin wurde auch von Dürkopf und Schlaugk⁶ dargestellt durch Erhitzen von je einem Molekül Propionaldehydammoniak mit je drei Molekülen Paraldehyd.

Butyraldehyd liefert, wie Schiff⁷ behauptet, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, zunächst eine Base, welche nur in ihrem Platindoppelsalze $(C_{16}H_{29}NO.HCl)_2PtCl_4$ fassbar ist, und freigemacht sofort in Wasser und Paraconiin zerfällt.

Aus Isovaleraldehyd entsteht bei Einwirkung von Ammoniak bei hoher Temperatur Valeritrin, welchem Liubawin⁸ die Formel $C_{15}H_{27}N$ zuschreibt.

Die Homologen des Acrylaldehyds sind viel weniger eingehend studirt und nur soviel scheint festzustehen, dass sie die einfachen Ammoniakadditionsproducte, wie wir sie beim Acetaldehyd, Butyraldehyd u. s. w. beobachten können, nicht liefern.

¹ Ann. 155, 297 u. 306.

² Jahresber. 1870, 807.

³ Berl. Ber. 18, 920 u. 3432.

⁴ Monatsh. f. Chemie IV, 708.

⁵ Berl. Ber. 20, 722.

⁶ Berl. Ber. 21, 386.

⁷ Ann. 157, 352.

⁸ Berl. Ber. 5, 1101 u. 6. 1460.

Denn schon die einfachst zusammengesetzte Verbindung, welche aus einem ungesättigten Aldehyd und Ammoniak erhalten werden konnte, das Acroleïnammoniak, ist kein einfaches Additionsproduct mehr, sondern offenbar aus einem solchen durch Condensation entstanden. Doch erhält man hieraus analog den einfachen Aldehydammoniakverbindungen beim Erhitzen unter Wasserabspaltung ein Homologes des Pyridin: das Picolin (Baeyer¹). Claus² fand, dass das Acroleïnammoniak beim Erhitzen unter Ammoniakabspaltung in eine Base $C_{12}H_{19}NO_2$ übergeführt werden könne; auch aus dem Crotonaldehyd, allerdings bei einer Abkühlung auf -20° , erhielt Combes³ eine sauerstoffhaltige Base $C_8H_{16}N_2O$.

Andererseits aber entsteht aus dem Crotonaldehyd — analog den Alkyliden-Polyaminen der gesättigten Aldehyde — das von Würtz⁴ dargestellte Tricrotonylenamin: $C_{12}H_{24}N_4 + 6H_2O$.

Einer Aufforderung des Herrn Prof. Lieben folgend, versuchte ich, anknüpfend an frühere Versuche Waages⁵, Ammoniak auf Methylaethylacroleïn einwirken zu lassen. Die Versuche beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in den Aldehyd oder in eine ätherische Lösung desselben bei 0° ein Additionsproduct zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Beim Erhitzen auf $100^\circ C.$ mit alkoholischem Ammoniak erhielt ich ein Product, welches jedoch so leicht zersetzlich ist, dass es mir trotz vieler Mühe nicht gelang, eines bestimmten einheitlichen Körpers habhaft zu werden.

Beim Erhitzen auf $200^\circ C.$ entstand Parvolin und daneben eine Base $C_{12}H_{19}N$, die vielleicht auch ein Homologes des Pyridin sein könnte; auch gelang es mir, das Platinsalz eines Picolin zu erhalten und zu bestimmen.

Die Constitution dieses Parvolin, das mit dem Waage's identisch ist, vermochte ich insoweit zu ermitteln, dass die Stellung der Seitenketten im Pyridinring klargestellt wird. Bei der Oxydation lieferte dieses Parvolin nämlich eine Dicarbonsäure, welche die rothe Eisenreaction (α) und beim Zerfall

¹ Ann. 155, 283.

² Ann. 158, 222.

³ Jahresber. 1883, 650.

⁴ Bul. d. l. soc. chem. 34, 486.

⁵ Monatsh. f. Chemie IV, 725.

Nicotinsäure gibt. Die augenfällige Verschiedenheit dieser Dicarbonsäure von der Chinolinsäure zwingt zur Annahme, dass Isocinchomeronsäure vorliege, so dass das Parvolin die Seitenketten in der α und β' Stellung führen muss.

Darstellung des Aldehyds.

Aus Propylalkohol stellte ich in der von Lieben und Zeisel¹ angegebenen Weise Propionaldehyd dar, die Ausbeute betrug, bei jedesmaliger Verarbeitung von 200 g Propylalkohol, 164 g Kaliumbichromat und 218 g Schwefelsäure, 70 Procent des angewandten Propylalkohols.

Die Condensation des Propionaldehyd zu Methylaethylacrolein nahm ich, dem Beispiele von J. G. Schmidt² und G. A. Raupenstrauch³ folgend, mit Natronlauge als Wasser entziehendem Agens vor. Das Verfahren, welches ich nach mehreren Versuchen als das ergiebigste beibehielt, war folgendes:

Je 50 g Propionaldehyd wurden mit 1000 g Wasser in einer Stöpselflasche zusammengebracht und mit 50 cm³ einer zehnpromcentigen Natronlauge versetzt, geschüttelt und dann 40 Stunden stehen gelassen.

Anfangs bildet sich eine Emulsion, die unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Flüssigkeit langsam schwindet, bis sich endlich zwei klare Schichten gebildet haben. Sodann wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt bis zur eben noch neutralen Reaction und mit Wasserdampf destillirt. Das im Destillate obenaufschwimmende Öl abgehoben, und in Kohlensäure-Atmosphäre mehrfach fractionirt, ergab 263 g reines zwischen 135—140° C. übergegangenes Methylaethylacrolein, erhalten aus 350 g Rohmaterial, respective aus 590 g Aldehyd. Diese Ausbeute beträgt 44·6% gegen 84·5% der theoretischen ($2 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$), bleibt also hinter der von Lieben und Zeisel⁴ bei Anwendung von Natriumacetat erzielten beträchtlich zurück, die Darstellung aber ist bedeutend einfacher und rascher.

¹ Monatsh. f. Chemie IV, 14.

² Berl. Ber. 13, 2342 u. 14, 1459.

³ Monatsh. f. Chemie VIII, 112.

⁴ Monatsh. f. Chemie IV, 16.

In die trockene ätherische Lösung des so gewonnenen Methyläthylacroleins wurde bei 0° C. Ammoniak eingeleitet; es entstand ein weisser, flockiger Körper, der sich jedoch im Eise schon zu zersetzen schien, indem die Menge der ausgeschiedenen Verbindung zusehends abnahm. Bei gewöhnlicher Temperatur verschwanden die Flocken ganz unter Abscheidung von Wasser. Ich verzichtete daher auf die Isolirung dieses höchst zersetzlichen Körpers.

Einwirkung von Ammoniak bei 100° C.

Methyläthylacrolein schloss ich in Partien von je 5g mit einem Überschusse einer in der Kälte gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung (zehnprocentig bei 0°) in Rohre ein, welche sechs Stunden lang auf 100° erhitzt wurden.

Nachdem ich den Alkohol aus dem Wasserbade von dem Röhreninhalt abdestillirt hatte, stellte sich die Ausbeute aus den 263g Methyläthylacrolein auf 300g Rohproduct. Dieses Rohproduct vom Alkohol und Wasser durch Erhitzen bis zu 50° im Vacuum befreit und getrocknet, stellt sich als eine überaus dicke, zähe, gelbe, alkalische Flüssigkeit dar, welche stark bitter schmeckt und einen Geruch aufweist, der an den des Parvolin erinnert.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·3859 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·9717 g Kohlensäure und 0·3952 g Wasser.
- II. 0·2215 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5545 g Kohlensäure und 0·2330 g Wasser.
- III. 0·1794 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0330 g Stickstoff.
- VI. 0·2569 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0468 g Stickstoff.

Bei der Destillation im Vacuum von 17 mm Druck ergab es sich, dass der weitaus grösste Theil der Substanz zwischen 205 und 209° C. glatt übergang, jedoch war deutlich Wasserauscheidung und Ammoniakreaction in einem zwischen der Pumpe und dem Destillationsapparate angebrachten Zwischengefässe bemerkbar.

Dieses offenbar unter geringer Zersetzung entstandene Product ergab vacuumtrocken die folgenden Analysenzahlen:

- V. 0·3573 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·8780 g Kohlensäure und 0·3573 g Wasser.
 VI. 0·2858 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7371 g Kohlensäure und 0·2925 g Wasser.
 VII. 0·2309 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5983 g Kohlensäure und 0·2309 g Wasser.
 VIII. 0·2455 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0396 g Stickstoff.
 IX. 0·3017 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0488 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden:	undestillirtes Product,				destillirtes Product				
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff:	68·67	68·27	—	—	69·97	70·33	70·67	—	—
Wasserstoff:	11·38	11·69	—	—	11·60	11·37	11·70	—	—
Stickstoff:	—	—	18·39	18·26	—	—	—	16·18	16·11

Es ist hieraus deutlich zu sehen, dass durch die Destillation und durch die damit verbundene Erwärmung auf 200°, wenn sie auch nur kurze Zeit währte — eine Veränderung der Substanz vor sich geht, in dem Sinne, dass ihr Kohlenstoffgehalt zu-, ihr Stickstoffgehalt abnimmt. Indess stehen die Zahlen des undestillirten und destillirten Productes doch zu nahe, als dass man an eine vollständige oder auch nur sehr weitgehende Zersetzung des Rohproductes zu denken veranlasst wäre.

Ausserdem aber zeigen die Analysen des undestillirten und des destillirten Productes einen Abgang von 1½ bis 2%, welcher wohl nicht nur auf Analysenfehler zurückzuführen ist, sondern auf die Beimengung eines sauerstoffhaltigen Körpers hinzudeuten schien.

Dies veranlasste mich, das Rohproduct in Salzsäure zu lösen. Die salzsäurere Lösung ist rothbraun, und der Geruch nach dem Condensationsproducte $C_6H_{10}O$ allerdings nur in geringem

Masse bemerkbar, ein Zeichen, dass die Substanz entweder eine Veränderung erfährt, oder — was allerdings unwahrscheinlich ist — noch Methylaethylacrolein enthalten hatte. Die salzsauere Lösung schüttelte ich mit Äther aus, schied und behielt nach Abdestilliren des Äthers eine rothbraune Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Das aus der chlorwasserstoffsauerer Lösung mittels Ätzkali frei gemachte basische Product wurde, um eine etwaige Zersetzung beim Erwärmen zu vermeiden, mit Äther aufgenommen und nach Abdunstung desselben im Vacuum getrocknet und den folgenden Reactionen und Analysen unterworfen:

Die schwachsalzsauere Lösung des Productes gibt mit:

Platinchlorid: nach längerer Zeit harzigen Niederschlag;

Goldchlorid: öligen, gelben Niederschlag;

Quecksilberchlorid: weisse Trübung;

Pikrinsäure: amorphen, gelben Niederschlag;

Jodjodkalium: amorphen, braunen Niederschlag;

Kaliumquecksilberjodid: amorphen, gelblichweissen, starken Niederschlag;

Cadmiumjodid: amorphen, weissen Niederschlag;

Phosphorwolframsäure: amorphen, weissen, massigen Niederschl.;

Phosphormolybdänsäure: amorphen, strohgelben, dicken Niederschlag;

Kaliumnitrit: schmutzig weissen Niederschlag, welcher in verdünnter Säure unlöslich ist; Äther nimmt den Niederschlag aus saurerer Lösung auf.

Das Product in alkoholischer Lösung gibt mit alkoholischer Platinchloridlösung einen krystallinischen, auffallend lichtgelb gefärbten Niederschlag.

In Oxalsäure ebenso wie in Weinsäure löst sich das Product, beim Erwärmen tritt jedoch Trübung, Ölabscheidung und starker Geruch nach Methylaethylacrolein auf.

Zur Elementaranalyse verwandte ich:

- I. 0·2400 g Substanz, welche 0·6056 g Kohlensäure und 0·2472 g Wasser lieferten.
- II. 0·3536 g Substanz, welche 0·8920 g Kohlensäure und 0·3643 g Wasser lieferten.
- III. Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten 0·2217 g Substanz 0·04097 g Stickstoff.

Auf 100 Theile:

Gefunden	I	II	III.
Kohlenstoff:	68·82	68·80	—
Wasserstoff:	11·44	11·51	—
Stickstoff:	—	—	18·48

Wenn auch unter der Annahme, dass die analysirten Substanzen nicht ganz rein gewesen seien, vielleicht eine oder die andere Formel, wie z. B.:

	$C_{12}H_{25}N_3$	$C_{18}H_{36}N_4$
Kohlenstoff:	68·25	70·12
Wasserstoff:	11·85	11·69
Stickstoff:	19·90	18·19

sich berechnen liesse, so ist doch keine Gewähr dafür vorhanden, dass das analysirte Product ein einheitliches ist. Ich trachtete daher durch fractionirte Fällung eine Trennung zu bewirken, die vielleicht zur Gewinnung eines einheitlichen Körpers führen konnte. Allein weder die Anwendung von alkoholischem Platinchlorid, obwohl krystallinische Niederschläge erhalten wurden, noch die von Kaliumquecksilberjodid als Fällungsmittel gestatteten mir, dieses Ziel zu erreichen. Aus den durch letzteres erhaltenen Niederschlägen konnte man zur ursprünglichen Base nicht mehr zurückgelangen.

Ich musste daher die Untersuchung dieses bei 100° erhaltenen Einwirkungsproductes bei Seite lassen und wende mich jenen Producten zu, die ich erhielt durch die

Einwirkung von Ammoniak auf Methylaethylacrolein bei 200° C.

Schliesst man das vom Alkohol befreite Rohproduct neuerdings in Rohre ein und erhitzt diese bis zu 200° C., so tritt eine tiefgehende Zersetzung desselben ein.

Nimmt man nämlich nach 12 Stunden die Rohre aus dem Ofen, so zeigt es sich beim Öffnen, dass ein bedeutender Druck vorhanden ist, und zwar entweicht Ammoniak, welches offenbar

bei der Veränderung, die durch die Erwärmung vor sich gegangen ist, abgespalten wurde. Die Rohre wurden nun neuerdings eingelegt, nach mehrstündiger Erhitzung auf 200° wieder geöffnet, und dieses Verfahren solange fortgesetzt, bis beim Öffnen kein Druck, das ist kein Ammoniakgas mehr vorhanden war; im Ganzen erhitze ich 40 bis 42 Stunden.

Der Röhreninhalt wurde in Salzsäure gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, der Äther färbte sich violett-roth und hinterliess beim Verdunsten eine ebenso gefärbte, ölige, schmierige Flüssigkeit von angenehmem Geruche, der an den der kohlenstoffreicheren Alkohole erinnert. Destillirt man diesen Rückstand, so erhält man eine hellgelbe, auf Wasser schwimmende, klare Flüssigkeit, welche nach Condensationsproduct riecht. Durch Schütteln mit Natriumbisulfit wird die Substanz vom begleitenden Methyläthylacrolein befreit und verliert gleichzeitig die gelbe Färbung; mit Wasser gewaschen und mit Potasche getrocknet, ging der grösste Theil bei der Destillation zwischen 150 und 170° über. Die geringe Menge dieses so erhaltenen Alkohols machte es unmöglich, den Siedepunkt oder direct die Zusammensetzung zu bestimmen. Ich verwandelte ihn daher durch Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der von Lieben und Zeisel¹ angegebenen Weise in das Acetat. Dieses gewaschen und getrocknet ging bei der Destillation zwischen 155 und 165° C. beinahe vollständig über.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0·2198 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5339 g Kohlensäure und 0·2032 g Wasser.

Dies entspricht $66\cdot24\%$ Kohlenstoff und $10\cdot27\%$ Wasserstoff, während sich für Hexylacetat $66\cdot67\%$ Kohlenstoff und $11\cdot11\%$ Wasserstoff berechnen.

Bei der überaus geringen Menge der vorhandenen Substanz war es unmöglich gewesen, den Alkohol mehrfach durchzufractioniren und zu reinigen, und es mag dies die geringere Übereinstimmung der Zahlen vielleicht erklären. Jedenfalls ist es wahrscheinlich, aber nicht sicher, dass die vorgelegene Sub-

¹ Monatsh. f. Chemie IV., 31.

stanz Hexylalkohol gewesen sei, der durch Reduction aus $C_6H_{10}O$ entstanden wäre.

Die salzsauere Lösung des auf 200° erhitzten basischen Productes wurde mit Ätzkali wieder alkalisch gemacht, und die sich ölig in brauner Farbe abscheidenden Basen mit Wasserdampf übergetrieben, in vorgelegten Röhren aufgefangen, und die sich über dem Wasser jetzt klar abscheidende Ölschichte abgehoben.

Da aber die Substanz etwas in Wasser löslich ist und auch gern Emulsionen bildet, wurden die wässerigen Destillate noch mehrmals destillirt und auf diese Weise noch weitere Substanz gewonnen. Zur Trocknung verwandte ich Ätzkali, jedoch gelang es nicht, dadurch vollkommen trockene Substanz zu erhalten, weshalb ich bei den späteren Destillationen und Fractionirungen metallisches Natrium zum Trocknen anwandte.

Nach 20- bis 25maligem Fractioniren hatte ich von dem Producte, welches ich durch Erhitzen auf 200° gewonnen hatte, eine Reihe von 14 Fractionen zwischen 165 und 260° erhalten, von welchen, mit Ausnahme zweier, alle ziemlich gleich gross sind. Nur die Fractionen zwischen 195 und 198° und zwischen 230 und 235° sind jede beiläufig 8- bis 10mal so gross als die übrigen Zwischenfractionen, so dass man sagen kann, dass die aus dem Rohproduct durch Erhitzen auf 200° gewonnenen Körper zu einem Drittheil aus dem zwischen 195 und 198° siedenden und zu einem Drittheil aus dem zwischen 230 und 235° siedenden basischen Körpern bestehen, während das letzte Drittel durch die Vor-, Nach- und Zwischenfractionen und die Manipulationsverluste aufgezehrt wird.

Der Destillationsrückstand ist sehr gering, tiefbraun bis schwarz gefärbt, dick, harzig.

Die Fraction 165 bis 175° soll später besprochen werden.

Die Fraction 195 bis 198° erwies sich als ein

Parvolin.

Die Base bildet eine klare, wasserhelle, leicht bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit, die nach längerem Stehen einen Stich ins Gelbe annimmt; sie hat einen starken, dem Konin

nicht ganz unähnlichen, widerlichen Geruch, sehr bitteren Geschmack, ist im Wasser weniger als in Alkohol und Äther löslich und reagirt stark alkalisch.

Die schwach salzsauere Lösung der Base gibt mit:

Platinchlorid: krystallinischen Niederschlag;
 Goldechlorid: ölige Ausscheidung;
 Quecksilberchlorid: ölige Ausscheidung;
 Pikrinsäure: krystallinischen Niederschlag;
 Cadmiumjodid: ölige Ausscheidung;
 Cadmiumchlorid: keinen Niederschlag;
 Jodjodkalium: ölige Ausscheidung;
 Kaliumquecksilberjodid: ölige Ausscheidung, gelb erstarrend;
 Phosphorwolframsäure: weissen, amphoteren Niederschlag;
 Phosphormolybdänsäure: strohgelben, amphoteren Niederschlag.

Die Analyse der sorgfältig getrockneten Base ergab die folgenden Zahlen:

- I. 0·2334 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6831 *g* Kohlensäure und 0·2000 *g* Wasser.
 II. 0·2700 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7875 *g* Kohlensäure und 0·2289 *g* Wasser.
 III. 0·2548 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·02577 *g* Stickstoff.
 IV. 0·1940 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·02117 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_{13}N$
	I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff:	79·86	79·55	—	—	80·00
Wasserstoff:	9·52	9·42	—	—	9·62
Stickstoff:	—	—	10·12	10·91	10·37
					99·99

Das Platindoppelsalz der Base erhielt ich nach mehrfachem Umkrystallisiren in orange gelben, durchscheinenden, 2 bis 3 *mm*

langen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 188° (uncorr.) gefunden wurde. Es ist in Alkohol und warmem Wasser leicht löslich.

Herr Dr. Rudolf Köchlin hatte die Güte, die Messung derselben vorzunehmen und theilte mir folgendes Resultat mit:

Die Substanz ist monosymmetrisch.

Axenverhältniss $a : b : c = 0.4142 : 1 : 0.4979$

$\beta = 63^\circ 8' 47''$.

Beobachtete Formen: (010), (110), (011), ($\bar{1}01$), ($\bar{1}11$), (121).

Winkel:

Fläche	Gerechnet	Gemessen
(010) : (110)	—	$67^\circ 30'$
(010) : (011)	—	$63^\circ 32'$
(110) : (011)	—	$57^\circ 2'$
($\bar{1}\bar{1}0$) : (011)	$78^\circ 17' 5''$	$78^\circ 20'$
(100) : ($\bar{1}01$)	$130^\circ 3' 42''$	—

Kleinere Krystalle verwandte ich zur Elementaranalyse:

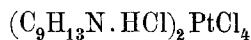
I. 0.2013 g Substanz lieferten 0.2341 g Kohlensäure und 0.0783 g Wasser.

II. 0.2073 g Substanz gaben beim Glühen 0.0594 g Platin.

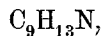
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Platin:	—	28.66	28.57
Kohlenstoff: . . .	31.71	—	31.81
Wasserstoff: . . .	4.32	—	4.15

Die gefundenen Procentzahlen stehen also in guter Übereinstimmung mit jenen, welche die Formel



beansprucht, die Procentzahlen der Analyse der freien Base nähern sich ebenfalls der Formel:



welche dem Parvolin zukömmt.

Es scheint das vorliegende Parvolin verschieden zu sein von dem von Öchsner de Coninck¹ aus Cinchonin und Ätzkali erhaltenen bei 220° siedenden, verschieden auch von dem von Dürkopf und Schlaugk² aus Propionaldehydammoniak und Paraldehyd erhaltenen bei 188° siedenden Parvolin, das einen mild angenehm süßlichen Geruch besitzt und sich besonders in der Oxydation unterscheidet. Möglicherweise ist es zu identificiren mit dem von Williams³ aus bituminösem Schiefer dargestellten, bei 188° C. siedenden und dem von Thenius⁴ aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Parvolin. Sicher aber ist das vorliegende Parvolin als identisch anzusehen mit dem von Waage⁵ durch Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd dargestellten, indem es ja von vornherein zu erwarten ist, dass aus Propionaldehyd und dem Condensationsproducte desselben durch Einwirkung desselben Körpers auch dieselben Substanzen entstehen. Ausserdem ist der Siedepunkt, den Waage mit 198 bis 200° C. angibt, der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes bei 188°, die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther, die Reactionen mit Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Phosphorwolframsäure analog auch von mir gefunden worden. Es spricht ferner für die Identität noch die

Oxydation des Parvolin.

Zur Oxydation verwandte ich $7\frac{1}{2}g$ Parvolin von der analysirten Fraction vom Siedepunkte 195 bis 198°, welche ich nach Waage in Wasser zu einer Emulsion vertheilte und am Rückflusskühler unter langsamem Zusatz von 72g Kaliumpermanganat in vierprocentiger Lösung vier Tage lang erwärmte. Nach der Entfernung des Braunstein wurde die Lösung eingengt, mit Schwefelsäure neutralisirt und das Cadmiumsalz dargestellt.

¹ Compt. rend. XCI., 296.

² Berl. Ber. 21, 832.

³ Jahresber. 1854, 405 und Journ. f. prakt. Chem. 62, 467.

⁴ Jahresber. 1861, 502.

⁵ Monatsh. f. Chemie IV, 721.

Das bei 130° getrocknete Salz wurde der Analyse unterzogen:

- I. 0·1725 g Substanz gaben bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff 0·0802 g Cadmiumsulfid.
 II. 0·2223 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·2182 g Kohlensäure und 0·0462 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_3NO_4 \cdot Cd + 2H_2O$
Cadmium:	36·17	—	35·79
Kohlenstoff: . . .	—	26·77	26·84
Wasserstoff: . . .	—	2·31	2·23

Wenn diese Zahlen auch in guter Übereinstimmung mit den für das Cadmiumsalz der Pyridindicarbonsäure geforderten stehen, so gelang es mir leider nicht, dieselbe Übereinstimmung für die freie Säure zu erlangen. Um dieselbe darzustellen, zerlegte ich das Cadmiumsalz unter heissem, essigsäurehaltigem Wasser mit Schwefelwasserstoff. Durch Eindampfen der vom Cadmiumsulfid getrennten Lösung erhielt ich die freie Säure, sie musste öfters aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, bis der Geruch nach Essigsäure schwand und die mittleren Fractionen weiss wurden.

Die freie Säure krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, sie ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem Wasser schwer lösbar, einmal gelöst, fällt sie aber beim Erkalten der Lösung nur dann aus, wenn diese weiter concentrirt wurde. In heissem Alkohol ist sie schwer, in Äther gar nicht löslich.

Mit Eisenvitriol gibt die Säure eine rothgelbe Farbenreaction, fällt jedoch bald einen braunen Niederschlag. Mit Bleizucker gibt sie weisse Flocken. Silbernitrat bringt einen flockigen, weissen Niederschlag hervor, Kupferacetat einen blauen Niederschlag, der aufs Filter gebracht einen Stich ins Violette zeigt. Den Schmelzpunkt fand ich bei 223° C. an einem Thermometer, das durch eine Schmelzpunktbestimmung des Anthracen controlirt war.

Die Analysen ergaben einen etwas zu hohen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Leider gestattete mir jedoch die geringe Menge meiner Substanz nicht, weitere Reinigungsversuche anzustellen und diesen Mangel an Übereinstimmung aufzuklären. Ich kann nur muthmassen, dass entweder theilweise eine Aufnahme von Essigsäure, die ich als Lösungsmittel des Cadmiumsalzes angewandt hatte, stattgefunden, oder dass bereits durch das oftmalige Erhitzen und Eindampfen zur Trockne eine theilweise Umsetzung in die Monocarbonsäure vor sich gegangen war.

Von den sechs möglichen Dicarbonsäuren war durch die rothe Eisenreaction, sowie durch den niedrigen Schmelzpunkt die $\beta\beta$ -Dicarbonsäure (Hautzsch und L. Weiss) und die $\beta\gamma$ -Säure oder Cinchomeronsäure von vornherein ausgeschlossen.

Der Schmelzpunkt konnte zur weiteren Unterscheidung nicht herangezogen werden, weil einerseits die vier übrig gebliebenen Dicarbonsäuren ziemlich nahe aneinanderliegende Schmelzpunkte besitzen, anderseits bei jeder einzelnen die Angaben der verschiedenen Darsteller differiren.

Während Hoogewerff und van Dorp¹ den Schmelzpunkt der Chinolinsäure mit 222 bis 225° angeben, fand ihn Skraup² bei 231°.

Den Schmelzpunkt der Isocinchomeronsäure geben Weidel und Herzig³ mit 236°, Ramsay und Dobbie⁴ mit 237·5° an, Lunge und Rosenberg⁵ fanden ihn bei 230°.

Die von Ladenburg und Roth⁶ dargestellte $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure schmilzt bei 226° und soll — wie dieselben Herren behaupten — identisch sein mit der von Dewar⁷ gefundenen bei 210° schmelzenden Säure.

Die Lutidinsäure, deren Schmelzpunkt Weidel und Herzig⁸ mit 219° angaben, wurde von Böttinger⁹ mit

¹ Berl. Ber. 12, 748.

² Monatsh. f. Chemie II, 148.

³ Monatsh. f. Chemie I, 5.

⁴ Berl. Ber. 11, 325.

⁵ Berl. Ber. 20, 135.

⁶ Berl. Ber. 18, 53.

⁷ Zeitsch. f. Chem. 1871, 116.

⁸ Monatsh. f. Chemie I, 20.

⁹ Berl. Ber. 17, 93.

234 bis 235°, von Ladenburg und Roth¹ bei 235° schmelzend gefunden, und die letzteren geben an, dass auch sie bei weniger sorgfältiger Darstellung eine bei 220° schmelzende Lutidinsäure erhalten haben; auch Lunge und Rosenberg² fanden zwei Schmelzpunkte bei 223° und bei 235°.

Ähnlich differiren die bisher vorliegenden Angaben über den Krystallwassergehalt der Säuren selbst und ihrer Salze, so dass es am sichersten erschien, den Zerfall in die Monocarbonsäure vorzunehmen und letztere zu untersuchen, umsomehr als die Analysenziffern meiner freien Dicarbonsäure mangelhafte gewesen waren.

Monocarbonsäure.

Die Darstellung derselben wurde nach der von Weidel und Herzig³ angegebenen Methode in einer kleinen Retorte durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 250° ausgeführt. In vorgelegtem Barytwasser wurde die Kohlensäurereaction beobachtet, auch war intensiver Pyridingeruch bemerkbar.

Das Sublimationsproduct war stellenweise weiss, in kleinen schönen Krystallen, welche ich sofort zur Schmelzpunktbestimmung verwandte, ich fand diesen bei 222° (corr. mittelst Anthracen). Die weniger schönen, gelblichen Sublimationsproducte einerseits, der schwarze Rückstand in der Retorte andererseits wurden gesondert mit Ammoniak aufgenommen und mit Kupferacetat in das Kupfersalz verwandelt, dasselbe ist schön lichtblau und in Wasser nicht löslich.

Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelkupfer mit Thierkohle entfärbt und bis zur Trockne eingeengt.

Die Säure scheidet sich aus concentrirter, heisser Lösung beim Erkalten in kleinen, feinen Nadeln, beim Eindampfen zur Trockene pulverförmig aus und schmilzt übereinstimmend mit dem Sublimat bei 222°. Krystallwasser fand ich keines.

¹ Berl. Ber. 18, 916.

² Berl. Ber. 20, 132.

³ Monatsh. f. Chemie I, 16.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1261 *g* Substanz lieferten 0·2665 *g* Kohlensäure, 0·0470 *g* Wasser und hinterliessen 0·0018 *g* unverbrannten Rückstand im Schiffchen.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
Kohlenstoff: . . .	58·49	58·53
Wasserstoff: . . .	4·20	4·06

Das Silbersalz der Monocarbonsäure wird durch Silbernitrat aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes weiss gefällt und lieferte bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

0·0850 *g* Substanz gaben 0·0982 *g* Kohlensäure, 0·0125 *g* Wasser und hinterliessen 0·0396 *g* Silber als Rückstand im Schiffchen.

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N.COOAg$
Silber:	46·58	46·96
Kohlenstoff: . . .	31·50	31·30
Wasserstoff: . . .	1·62	1·74

Die Analysenresultate der Säure und ihres Silbersalzes stehen in guter Übereinstimmung mit den Procentzahlen der berechneten Formeln, so dass man füglich auf eine Pyridinmonocarbonsäure schliessen darf. Der Schmelzpunkt der allerdings trotz oftmaligen Umkrystallisirens noch immer nicht ganz reinen Säure, im Vereine mit den Eigenschaften des Silber- und Kupfersalzes, weist auf Nicotinsäure hin.

Es zeigt sich dadurch, dass die Vermuthung Waage's, es mit Lutidinsäure zu thun gehabt zu haben, unbestätigt bleibt, und dass die vorgelegene Dicarbonsäure mit der Isocinchomeronsäure zu identificiren ist.

Die schwerere Löslichkeit, das blauviolette Kupfersalz, das flockige Silbersalz schliessen die Chinolinsäure aus, während gegen die Isocinchomeronsäure nur das Eine angeführt werden könnte, dass sie vielfach mit Krystallwasser gefunden worden

ist; doch gibt es auch Gegenangaben, so fanden Ramsay¹ und Eppstein², dass die aus heisser Lösung ausgeschiedenen, nicht in der Mutterlauge belassenen Krystalle kein Krystallwasser enthalten.

Ich glaube daher das aus Methylaethylacrolein durch Einwirkung von Ammoniak erhaltene Parvolin als ein Homologes des Pyridin ansehen zu dürfen, welches in der α - und β' -Stellung Seitenketten führt.

Fraction 230 bis 235°.

Die Base bildet eine klare, wasserhelle, noch immer bewegliche, schwach blau fluorescirende Flüssigkeit, die nach längerem Stehen einen Stich ins Gelbe annimmt, ihr Geruch ist weniger intensiv, aber sehr ähnlich dem des Parvolin, der Geschmack bitter. In Wasser ist sie wenig löslich, wohl aber in Alkohol und Äther.

Die schwach salzsauere Lösung der Base gibt mit:

Platinchlorid: öligen, später krystallisirenden Niederschlag;

Goldchlorid: öligen, später krystallisirenden Niederschlag;

Quecksilberchlorid: ölige Ausscheidung;

Pikrinsäure: ölige Ausscheidung;

Cadmiumjodid: ölige Ausscheidung;

Cadmiumchlorid: ölige Ausscheidung;

Jodjodkalium: ölige Ausscheidung;

Kaliumquecksilberjodid: ölige Ausscheidung;

Phosphorwolframsäure: keine Ausscheidung;

Phosphormolybdänsäure: amorphen gelben Niederschlag.

Die Analyse der sorgfältig getrockneten Base ergab die folgenden Zahlen:

- I. 0·3232 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·9585 g Kohlensäure und 0·3038 g Wasser.
- II. 0·2315 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6848 g Kohlensäure und 0·2105 g Wasser.
- III. 0·1983 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·01615 g Stickstoff.

¹ Jahresber. 1878, 438.

² Ann. 231, 26.

In 100 Theilen :

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{17}N$	$C_{12}H_{19}N$
Kohlenstoff . . .	80·87	80·67	—	80·98	82·51
Wasserstoff . . .	10·44	10·10	—	10·43	10·74
Stickstoff	—	—	8·15	8·59	6·75

Die Dampfdichte bestimmte ich nach dem von Goldschmiedt und Ciamician ¹ angegebenen Verfahren.

I. Gewicht der angewandten Substanz: 0·0429 g.

Gewicht des angewandten Quecksilbers: 618·45 g.

Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers: 192·12 g.

Anfangstemperatur des Quecksilbers: 17° C.

Temperatur des Metallbades: 271° C.

Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule: 77 mm.

Barometerstand, reducirt auf 0°: 757·5 mm.

Specifisches Gewicht des Quecksilbers bei 0° C.: 13·596 g.

Tension des Quecksilberdampfes bei 270°: 126·22

II. Gewicht der angewandten Substanz: 0·0334 g.

Gewicht des angewandten Quecksilbers: 621·3 g.

Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers: 166·2 g.

Anfangstemperatur des Quecksilbers: 17° C.

Temperatur des Metallbades: 287° C.

Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule: 82 mm.

Barometerstand, reducirt auf 0°: 747·5 mm.

Specifisches Gewicht des Quecksilbers bei 0° C.: 13·596

Tension des Quecksilberdampfes bei 287°: 182·67

Daraus ergab sich die Dampfdichte :

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{11}H_{17}N$	$C_{12}H_{19}N$
Dampfdichte	5·465	5·714	5·640	6·145
Moleculargewicht .	157·9	165·2	163·	177·

Die empirische Formel für die untersuchte Substanz scheint demnach $C_{11}H_{17}N$ zu sein. Die nachfolgende Untersuchung des

¹ Berl. Ber. 10, 641.

Platin- und Goldsalzes zeigte jedoch, dass ein Gemisch eines Körpers $C_{12}H_{19}N$ mit einem kohlenstoffreicheren und einem kohlenstoffärmeren — wahrscheinlich Parvolin — vorgelegen war.

Eine fractionirte Fällung der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid lieferte Fractionen, welche deutlich zeigten, dass ein Gemenge vorhanden sei, gestatteten aber nicht, eine vollkommene Trennung durchzuführen.

Besser gelang dies durch eine fractionirte Fällung mit Quecksilberchlorid: 10.3 g der Base ¹ wurden mit je 2.2 g Quecksilberchlorid in vier Fractionen gefällt und ergaben an Grösse abnehmende, durchaus ölige Ausscheidungen, jedesmal wurden dieselben sofort am Filter, nachdem sie gewaschen waren, mit Alkohol — worin sie leicht löslich sind — aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit. Aus der filtrirten, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten und dann eingeeengten Lösung wurde die Base mit Ätzkali wieder freigemacht, mit Wasserdampf überdestillirt und sofort in das Chloroplatinat erwandelt. Nachdem die vierte Fraction des Chlorquecksilberdoppelsalzes ausgefallen war, wurde das Filtrat desselben sammt den Waschwässern destillirt. Das Destillat hinterliess nach dem Einengen keinerlei Rückstand. Im Destillationskolben aber schied sich beim Erkalten eine fünfte, ölige, bedeutende Fraction des Quecksilberchloridsalzes aus, welche auf die gleiche Weise wie die ersten vier behandelt und in das Platindoppelsalz übergeführt wurde.

Die vierte und fünfte Fraction als Platinsalze zeigen denselben Schmelzpunkt 135° (uncorr.). Das Salz hat die bei den Platindoppelsalzen gewöhnlich beobachtete orangegelbe Farbe, krystallisirt, ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Herr Dr. Rudolf Köchlin hatte die Güte, die Krystalle zu messen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

„Die Krystalle sind monoklin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.1166 : 1 : 1.1078$

$\beta = 73^\circ 20' 50''$.

¹ Von einer zweiten Darstellung. Die Base war diesmal noch öfter fractionirt destillirt worden, wodurch der kohlenstoffärmere Körper (Parvolin) entfernt worden war.

Die auftretenden Formen sind:

ein Prisma $m = (110)$

ein Klinodoma . . . $d = (011)$

ausserdem tritt manchmal noch ein zweites Klinodoma (094), aber stets nur auf einer Seite der Symmetrie-Ebene auf.

Die Winkel sind:

Zeichen	Symbole	Gemessen	Gerechnet
der Flächen			
$m_1 : m_2$	$(110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	98° 47'	—
$m_1 : d_1$	$(110) : (011)$	46° 53'	—
$d_1 : d_2$	$(011) : (0\bar{1}\bar{1})$	94° 19'	—
$d_1 : m_4$	$(011) : (\bar{1}\bar{1}0)$	64° 33'	64° 32' 40''

Die Krystalle haben zwar glänzende Flächen, doch geben dieselben keine guten Reflexe; Flächenkrümmungen, Abweichungen vom Flächenparallelismus, überdies der Umstand, dass die Krystalle an der Luft sich sehr schnell zersetzen, erschweren eine genaue Messung, und sind die Resultate deshalb nicht als völlig sichere zu bezeichnen.“

Die Elementaranalyse der fünften Fraction ergab die folgenden Resultate:

I. 0·2080 g Substanz lieferten 0·2857 g Kohlensäure, 0·1006 g Wasser und hinterliessen am Schiffchen 0·0528 g Platin¹.

II. 0·2018 g Substanz lieferten 0·2762 g Kohlensäure, 0·0940 g Wasser und hinterliessen am Schiffchen 0·0510 g Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für	
I.	II.	$(C_{11}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$	$-(C_{12}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$
Platin: 25·39	25·27	26·43	25·45
Kohlenstoff: 37·46	37·33	35·88	37·72
Wasserstoff: 5·36	5·17	4·89	5·24

¹ Um sicher zu gehen, wurde das Schiffchen erst in ein 12 cm langes Platinrohr, welches ebenfalls gewogen war, gegeben, und in diesem in das Verbrennungsrohr eingeführt, so dass kein Platin im Verbrennungsrohre verstäubt zurückgeblieben sein kann.

Die ersten drei Fractionen gaben mehr Kohlenstoff und dementsprechend weniger Platin.

Um eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Analysen zu besitzen, wurde das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die verbleibende salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Es scheidet sich ein tiefgelber, öligler Niederschlag aus, der gut gewaschen ins Vacuum gestellt wurde, wo er alsbald zu einer schön goldgelben, krystallinischen, weichen, leicht zerreibbaren Masse erstarrte. Den Schmelzpunkt derselben beobachtete ich bei 93° C. (uncorr.), jedoch beginnt die Substanz bereits bei 75° zu sintern.

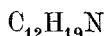
Die Analyse dieses aus der vierten und fünften Fraction der Quecksilberchloridfällung stammenden Goldsalzes ergab die folgenden Zahlen:

- I. 0·2127 *g* Substanz lieferten beim Glühen 0·0806 *g* Gold.
 II. 0·2195 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2220 *g* Kohlensäure, 0·0685 *g* Wasser und hinterliessen als Rückstand am Schiffchen 0·0833 *g* Gold.
 III. 0·2257 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2268 *g* Kohlensäure, 0·0715 *g* Wasser und hinterliessen als Rückstand am Schiffchen 0·0852 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
	I.	II.	III.	
Gold:	37·89	37·95	37·75	37·98
Kohlenstoff: .	—	27·59	27·40	27·90
Wasserstoff: .	—	3·47	3·52	3·87

Leider war es mir wegen Mangel an Substanz nicht möglich, die freie Base, durch das Quecksilberchloridsalz gereinigt, wieder in freiem Zustande zu analysiren, weil die Ausbeute hiedurch zu gering wird, als dass eine Trocknung und mehrfache Destillation der Base ausführbar wäre. Trotzdem aber glaube ich, dass die durch die Salze gegebene Formel:



die richtige sein dürfte, weil die Nebenfractionen wirklich kohlenstoffreichere und kohlenstoffärmere Körper enthalten, und

besonders weil die Base aus Methyläthylacrolein erhalten ist und die Entstehung leicht erklärbar ist, wenn man annimmt, dass $2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) + \text{NH}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ geben, während wohl schwer eine Entstehungsgleichung für das Product $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ sich finden lassen dürfte.

Die höher siedenden Fractionen des auf 200° erhitzten Productes sind dunkelgelbe bis schwarze, zähe, dicke Flüssigkeiten, aus denen ich kein weiteres Product mehr abscheiden konnte.

Fraction 165 bis 175°C .

Hingegen gelang es mir aus der ersten Fraction 165 bis 175°C ., das ist einer Vorfraction des Parvolin, einen Körper in seinem Platindoppelsalze zu isoliren.

Ich löste das Basengemisch, welches diese Fraction bildete, in Salzsäure und fällte fractionirt mit Platinchlorid; von vier Fractionen, die ich erhielt, besass die erste den Schmelzpunkt 254° , die zweite 252° , die dritte 230° , die letzte aus den Mutterlaugen gewonnen 188° .

Die Analysen der ersten Fraction zeigten, dass ein kohlenstoffärmerer Körper als Parvolin vorliege, während die vierte Fraction den Schmelzpunkt 188° aufwies, also muthmasslich Parvolinplatindoppelsalz war.

Da bei der Fällung anfangs andere Krystalle fielen, als später bei längerem Stehen sich in der Mutterlange zeigten, so basirte ich hierauf und auf die grosse Verschiedenheit der Schmelzpunkte die Trennung der Platinsalze, und es gelang in der That nach oftmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu einem schön krystallisirten, tiefgelben Platindoppelsalze zu kommen, das den Schmelzpunkt von 258° beibehielt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I. $0\cdot2100\text{ g}$ Substanz lieferten bei der Verbrennung $0\cdot1846\text{ g}$ Kohlensäure, $0\cdot0576\text{ g}$ Wasser und hinterliessen am Platinsmantel, mit dem das Schiffchen umgeben war, aussergewöhnlich stark zerstäubt, $0\cdot0674\text{ g}$ Platin.
- II. $0\cdot1279\text{ g}$ Substanz lieferten beim Glühen im geschlossenen Tiegel $0\cdot0415\text{ g}$ Platin.

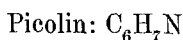
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_7N \cdot HCl)_2 PtCl_4$
	I.	II.	
Platin	32·09	32·45	32·66
Kohlenstoff . .	23·98	—	24·18
Wasserstoff . .	3·04	—	2·69

Eine Platinbestimmung der vierten Fällungsfraction bestätigte die Vermuthung, dass Parvolinplatinsalz anfangs beigemischt gewesen war.

0·2945 g Substanz gaben beim Glühen 0·0851 g Platin oder 28·89% Platin gegen 28·57%, welche sich für Parvolinplatinsalz $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ berechnen.

Die Übereinstimmung der gefundenen und der für das Picolinplatinsalz berechneten Procentzahlen ist eine gute, und der erhöhte Siedepunkt der freien Base 165—175° erklärlich, da — wie die Mengen der gewonnenen Platinsalze zeigten — ein Gemisch von beiläufig einem Fünftel des kohlenstoffärmeren Körpers (Picolin) mit vier Fünfteln des kohlenstoffreicheren Parvolin vorhanden war; endlich stehen die Krystallmessungen, welche Herr Dr. Březina die Güte hatte auszuführen, in genähertem Einklange mit Messungen von Picolinplatinsalzen, welche er für Weidel gemessen hatte, so dass man wohl annehmen darf, dass wirklich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Methylaethylacrolein neben Parvolin und der Base $C_{12}H_{19}N$ auch ein



entstanden sei.