

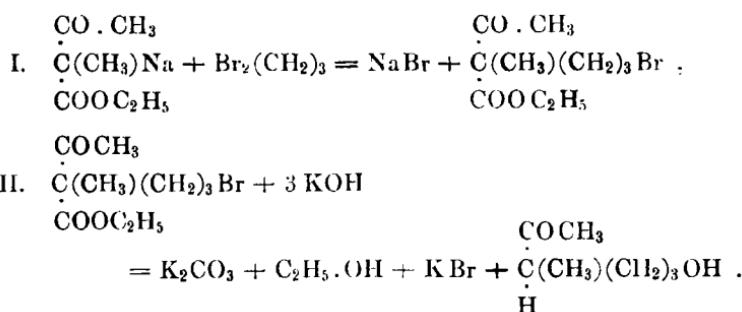
10. A. Sachs: Ueber einige mit Hülfe des Methylacetessigesters dargestellte Pyridinderivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. W. Marekwald.)

Um Methylacetessigester darzustellen, verfuhr ich nach der bekannten Methode¹⁾, nur destillirte ich den überschüssigen Alkohol aus dem Oelbade ab. 150 g frisch destillirten Acetessigesters gaben etwa 72 g Methylacetessigester, Sdp. 179—181°. Der Methylacetessigester wurde nun, genau wie Lipp²⁾ es beim Acetessigester angiebt, mit Natriumalkoholat und Trimethylenbromid behandelt. Ich erhielt ein sehr wohlriechendes (an Kümmel erinnerndes) Oelgemisch, das ich nun zu verseifen beabsichtigte. Die Versuche, nach der Lipp'schen Methode mit Salzsäure zu verseifen, blieben erfolglos; selbst mehrtägiges Kochen mit concentrirterer Säure führte zu nichts.

Ich versuchte daher mit Kalilauge zu zerlegen, und zwar nahm ich eine 2½-procentige Lösung, um möglichst ausschliesslich Ketonspaltung zu erzielen.



Man kocht 3 Stunden, filtrirt, übersättigt mit Pottasche und nimmt das sich ausscheidende Oel in Aether auf. Letzteres stellt ein Gemisch von Aethylalkohol, dem gewünschten Methylacetobutylalkohol und dessen Anhydrid dar, das sich zweifellos bei der Verseifung gebildet hat. Destillirt man nach Entfernung des Aethers im Vacuum, so siedet bei 37° (20 mm Druck) das reine Anhydrid, dann kommt ein Gemisch von Alkohol und Anhydrid, und erst bei 127° siedet der Alkohol.

Das Anhydrid des Methylacetobutylalkohols ist eine dünnflüssige, leicht bewegliche, stark nach Campher riechende Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke bei 131°, ohne sich zu zersetzen,

¹⁾ Ann. d. Chem. 192, 154.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 182.

siedet, und durch mehrtägiges Schütteln mit dem 5-fachen Volumen Wasser allmählich, wie die Analysen bewiesen, in den zugehörigen Alkohol übergeht. Man erhält es auch, wenn man den Alkohol unter gewöhnlichem Drucke destillirt; schon bei etwa 90° tritt eine offensichtliche Zersetzung in Anhydrid und Wasser ein.

Analyse des Anhydrids:

$C_7H_{12}O$. Ber. C 75.0, H 10.7.
Gef. † 74.7, * 11.0.

Der methylirte Acetobutylalkohol ist eine schwer bewegliche, ölige Flüssigkeit, der fast gar kein Geruch anhaftet. In Alkohol und Aether löst er sich leicht, schwer dagegen in Wasser, weshalb bei dem Schütteln des Anhydrids mit Wasser die Oelschicht nicht verschwand, sondern nur kleiner wurde.

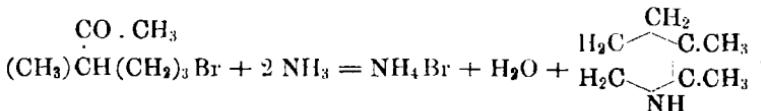
Analyse des Methylacetobutylalkohols:

$C_7H_{14}O_2$. Ber. C 64.6, H 10.7.
Gef. * 64.8, * 11.1.

Dann stellte ich aus dem Methylacetobutylalkohol durch Behandeln mit Bromwasserstoff das zugehörige Bromid, $C_7H_{13}OBr$, dar, welches, frisch destillirt, eine farblose, schwere Flüssigkeit bildet, die im Vacuum (20 mm) bei 112° constant siedet. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und Alkohol dagegen sehr leicht löslich. Eine Analyse davon unternahm ich nicht, da mir die schon nach ganz kurzer Zeit eintretende Braufärbung, sowie die saure Reaction von damit zusammengebrachtem Wasser die fast momentane Zersetzung durch Abspalten von Bromwasserstoff anzeigen.

Das Anhydrid wird wahrscheinlich ein Isomeres dieses Körpers beim Bromiren liefern, das ich jedoch nicht darstellte.

Ich behandelte nun das Bromid mit alkoholischem Ammoniak (auf ein Molekül Bromid zwei Moleküle Ammoniak). Nach 24-stündigem Stehen dampfte ich zur Trockne, nahm mit Wasser auf, übersättigte mit Kali und destillirte. Aus dem Destillat schied ich durch Kali die Base $C_7H_{13}N$ — Tetrahydromethylpyridin — ab.



Sie ist eine stark nach Piperidin riechende Flüssigkeit, die sich schon nach kurzem Stehen an der Luft bräunt; in Aether ebenso wie in Alkohol ist sie leicht löslich, mit Aether stark flüchtig. Mit Salzsäure bildet sie weisse Nebel. Ihr Siedepunkt liegt bei 154—156°. Ausserordentlich schwierig ist ihre Entwässerung. Durch Kali gelang es mir auch in der Wärme nicht, sie zu trocknen. Dagegen erreichte

ich durch Trocknen mit Natrium in ätherischer Lösung, dass nur noch ein geringer Wassergehalt übrig blieb.

Wird die Base mit Salzsäure übersättigt und eingedampft, so entsteht zunächst ein Oel, bei weiterem Eindampfen das salzaure Salz, das ich jedoch wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht untersuchte. Das Platinsalz fällt ölig aus. Das Pikrat bildet einen dichten, gelben Niederschlag; in kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich, in Aether so gut wie unlöslich. Schmp. 146°. Die Analyse stimmte, ohne dass ich es umkristallisierte.

$C_7H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 45.90, H 4.8.
Gef. 45.91, » 5.01.

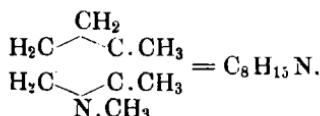
Das Goldsalz krystallisierte ich aus Wasser von 60° um, da bereits bei 65° eine Reduction zu metallischem Gold eintritt. Es schied sich alsdann in federförmigen Kryställchen aus; in Aether ist es schwer löslich. Schmp. 140°.

$C_7H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 43.87. Gef. Au 43.95.

Das Quecksilbersalz erhielt ich durch wiederholtes Umkristallisiren aus heissem Wasser rein. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Schmp. unter Schwärzung 211°.

$C_7H_{13}N \cdot HCl + 5HgCl_2$. Ber. C 5.61, H 0.93, Hg 66.80.
Gef. » 5.30, » 1.21, » 66.77.

Auch mit Methylamin brachte ich das Bromid zusammen, um die Base



N-Methyl-Tetrahydromethylpyridin, zu erhalten. Ich verfuhr wie Lipp¹⁾; das überschüssige Methylamin destillirte ich nicht. Die Umsetzung erfolgt nicht so leicht, wie bei der Ammoniakbase, außerdem bildet sich auch in grösserer Menge eine höher siedende Base; von einer solchen spricht auch Lipp bei der Bereitung seiner homologen Base. Auch hier ist wieder die Entwässerung sehr schwierig, mir ist sie jedenfalls nicht vollkommen gelungen. Die Base ist eine stark und unangenehm riechende Flüssigkeit von etwas dickflüssigem Charakter, die bei 165—167° siedet. Mit Wasser ist sie sehr leicht flüchtig, mit Aether in geringerem Maasse, als die ersterwähnte Base; mit Salzsäure bildet sie weisse Nebel. Sie ist in Alkohol, Aether, Chlorotorm sehr leicht löslich. Beim Aufbewahren färbt sie sich viel langsamer bräunlich, als die ersterwähnte Base. Ihr salzaures Salz ist leicht zerfließlich und daher nicht näher von mir unter-

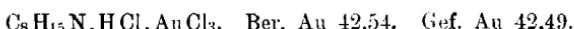
¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 216.

sucht. Das Platinsalz fällt ölig aus. Das Pikrat, ein dichter, gelber Niederschlag, reinigte ich durch Umkristallisiren aus heissem Wasser, es ist in Aether schwer löslich und schmilzt bei 152°.



Gef. » 47.2, » 5.8.

Das Goldsalz ist viel schwerer reducirebar, als das der zuerst dargestellten Base, ich konnte es daher aus heissem Wasser umkristallisiren. In Aether ist es unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei 158°.



11. S. Avery und Benton Dales:

Die Fehler-Quellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens.

(Eingeg. am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die Schwierigkeiten, die der Erlangung von chemisch reinem Eisen im Wege stehen, sind wohl bekannt. Die Verunreinigungen im elektrolytischen Eisen aber sind nur oberflächlich untersucht worden. Um festzustellen, in welchem Maasse diese Verunreinigungen die quantitative Bestimmung des Eisens durch Elektrolyse beeinflussen, führten wir eine grosse Anzahl von Versuchen aus, von denen einige hier mitgetheilt werden sollen.

Die Bestimmung von Eisen in Ammoniumdoppeloxalatlösungen.

Diese Methode wurde erst von Parodi und Mascazzini¹⁾ vorgeschlagen und von Classen²⁾ weiter ausgearbeitet. Wir folgten den Vorschriften des letzteren. Drei Bestimmungen wurden genau nach Classen ausgeführt. Wir benutzten eine Lösung von Eisenoxydulsulfat, deren Eisengehalt als Eisenoxyd in einer Anzahl von genau übereinstimmenden Versuchen festgestellt wurde. Angewendet: 0.3404 g Eisen, 8 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

	Stromdichte Ampère	Elektrodenspannung Volt	Temperatur des Raumes	Dauer	Gefunden
1.	0.94—1	4.2—4.3	—	4 Std.	0.3407 g
2.	0.9—1.4	4.1—4.4	—	5 »	0.3401 »
3.	0.9—1	4.1—4.3	—	5 »	0.3405 »

Diese Resultate stimmen gut mit den von Classen angegebenen überein.

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 8.

²⁾ Classen und von Reiss, diese Berichte 14, 1622 oder Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Engl. Auflage, S. 137.