letztere beiden wurden als Bromphenylazo- β -naphthol zur Abscheidung gebracht. Zu dem Versuch dienten 3 g Ester, 35 ccm methylalkoholisches Kali von 25 pCt. und 15 ccm Wasser. Während 2 g Ester unverändert blieben, liessen sich nach fünfstündigem Kochen annähernd 0.5 g *p*-Bromphenylnitrosohydroxylaminkalium isoliren.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

109. A. Lipp: Ueber Pyrrolin- und Pyrrolidin-, sowie vierfach hydrirte Pyridin- und über Piperidin-Derivate.

(Eingegangen am 11. März.)

Nachdem ich gefunden hatte, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromür des Acetobutylalkohols Tetrahydro- α -picolin entsteht, machte ich den gleichen Versuch mit dem Bromür des Acetopropylalkohols und theilte in diesen Berichten 19, 2843 mit, dass hierbei ein entsprechendes Pyrrolderivat sich bilde. Hierauf liess ich dann auf das erstere Bromür verschiedene Amine einwirken, reducirte die hierbei entstandenen Basen mit Zinn und Salzsäure, prüfte auch das Verhalten der nicht reducirten Verbindungen zu Formaldehyd und bemerkte sowohl in diesen Berichten 25, 2192, als auch in Ann. d. Chem. 289, 178, dass sich das Brompropylmethylketon ganz ähnlich verhalte, wie ich später beschreiben werde.

Es konnte demnach kein Zweifel bestehen, dass ich damit beschäftigt sei, die analogen Versuche, welche mit dem Bromür des Acetobutylalkohols angestellt wurden, auch mit dem des Acetopropylalkohols durchzuführen und zum Abschluss zu bringen. Dessenungeachtet hat Hr. Hielscher in dem Breslauer Universitätslaboratorium, wie aus dem 3. Heft dieser Berichte, S. 277, zu ersehen ist, Ammoniak und Methylamin mit dem Bromür des Acetopropylalkohols zur Einwirkung gebracht und das im letzteren Fall entstandene Product mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Hielscher hat also die von mir in Aussicht gestellten Versuche gemäss den gleichfalls von mir aufgefundenen Reactionen mit einem Ausgangsproduct durchgeführt, das ich zuerst darstellen lehrte. Es wird daher begreiflich erscheinen, wenn ich über dieses Vorgehen mein höchstes Erstaunen zum Ausdruck bringe.

Auf die einzelnen Angaben des Hrn. Hielscher, die ich in manchen Punkten zu berichtigen habe, werde ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

Ferner hat Ladenburg (3. Heft dieser Berichte, 286) die oben erwähnte und vor kurzer Zeit von mir ausführlich beschriebene Re-

action des Brombutylmethylketons mit verschiedenen Aminen, sowie das von mir beobachtete Verhalten des hierbei gewonnenen *N*-Methyl- α -Pipecoleins zu Formaldehyd¹⁾ von mehreren seiner Schüler benutzen lassen, um homologe Verbindungen darzustellen.

Angesichts dieses befremdenden, bisher nicht üblichen Vorgehens in den eben angeführten beiden Fällen darf ich wohl den Wunsch aussprechen, dass mir der weitere Ausbau meines Arbeitsgebietes ungestört überlassen werde, besonders auch das Studium des Verhaltens der nach meiner Methode gewinnbaren Homologen des *N*-Methyl- α -Pipecoleins und α -methylirten Pyrrolins zu Aldehyden. Dazu möchte ich noch bemerken, dass ich auch Bromüre anderer Ketoalkohole, die ich nach meinem Verfahren darstellte, in den Kreis der Untersuchung gezogen habe.

Auf die übrigen Punkte in Ladenburg's Abhandlung »Isomerien in der Piperidinreihe« werde ich seiner Zeit erwidern.

In einer weiteren Abhandlung »Zur Kenntniss des *N*-Methylpipercolins« im 3. Heft dieser Berichte, 291, schreibt Ladenburg: »Da ich nun bei einer Darstellung des *N*-Methylpipercolins nach meiner Methode, d. h. durch Reduction des Picolins und Methylierung mittelst 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 Reduction gewonnen hatte, so sah ich mich veranlasst, die Base nach den verschiedenen Methoden darzustellen und die Eigenschaften zu vergleichen, wodurch die Identität derselben nachgewiesen wurde.«

Darnach hat es den Anschein, als hätte ich die Base nur aus dem Acetobutylalkohol dargestellt; allein dies entspricht nicht den Thatsachen, und man hätte erwarten sollen, dass dieselben von Ladenburg etwas genauer citirt werden.

Wie sowohl in diesen Berichte 25, 2195, als auch in den Ann. d. Chem. 289, 232 mitgetheilt, stellte ich das *N*-Methylpipercolin zum Vergleich auch aus reinem α -Picolin dar. Die hierbei erhaltenen Basen stimmten sowohl im freien Zustande, als auch in ihren Salzen völlig mit einander überein, besonders auch in den Schmelzpunkten der letzteren.

Diese Thatsache liefert wohl den sichersten Beweis für die Reinheit der nach verschiedenen Methoden dargestellten Base. Ferner war damit die Identität der aus Acetobutylalkohol und α -Picolin erhaltenen Verbindung festgestellt, wie sie Ladenburg in oben erwähneter Abhandlung bestätigt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 173; 294, 135.

Wenn Ladenburg noch einige Unterschiede in seinen und meinen Beobachtungen hervorhebt, so scheinen mir diese nicht recht ausschlaggebend zu sein, da sie sich besonders auf Verbindungen mit unscharfem Schmelzpunkte beziehen, während bei dem glattschmelzenden Zinnchlorürdoppelsalz völlige Uebereinstimmung constatirt wurde.

Vom Pikrat giebt Ladenburg den Schmelzpunkt bei 235—236°, ich dagegen bei 240—241° an; ich bemerkte aber dazu, dass schon von 235° an ein Zusammensintern eintritt.

Das Goldsalz schmilzt nach Ladenburg bei 199—201°, nach mir bei 215—216°, fängt aber nach meinen Beobachtungen schon bei 210° an zusammenzusintern.

Etwas glatter schmilzt das Platinsalz und zwar sowohl von der Base aus Acetobutylalkohol, als auch aus α -Picolin übereinstimmend bei 194—195°.

München, techn. Hochschule, den 9. März 1898.

110. A. Partheil und Th. Schumacher:

Einwirkung primärer, secundärer und tertiärer Basen auf *o*-Xylylenbromid.

(Eingegangen am 23. März.)

Im Verfolg von Untersuchungen, welche bezweckten, den Umfang der Geltung der Kleine'schen Regel¹⁾ festzustellen, dass nämlich die directe Additionsfähigkeit der tertiären Amine der Fettreihe an Dibromsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe bedingt sei durch das Vorhandensein zweier CH_2Br -Gruppen, haben wir unter Anderem auch das *o*-Xylylenbromid in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen. Da bisher nur wenige Arbeiten über die Einwirkung von Basen auf *o*-Xylylenbromid vorlagen, haben wir auch secundäre und primäre Amine mit demselben in Reaction versetzt. Die den gleichen Gegenstand betreffende Abhandlung von M. Scholtz²⁾ veranlasst uns, die hierbei von uns erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen, da wir glauben, dass dieselben eine vielleicht erwünschte Ergänzung jener Arbeit bilden.

Die Einwirkung von Anilin auf *o*-Xylylenbromid ist bereits von Leser³⁾ studirt worden. Er erhielt dabei das *o*-Xylylendianilid, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, welches bei 172° schmilzt, wäh-

¹⁾ G. Kleine, Inaugural-Dissert. Marburg, 1893, S. 70.

²⁾ Diese Berichte 31, 414.

³⁾ Diese Berichte 17, 1825.