vor dem Erscheinen von Piloty's Abhandlung über Benzsulfohydroxamsäure (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1564 (1896), eine Ausbeute von über 50 pC. der theoretisch zu erwartenden an untersalpetriger Säure erhalten wurde, bei einer Methode, von welcher diejenige Piloty's nur eine complicirte Modification ist; denn Sulfohydroxamsäure ist ja nur ein anderer Name für „Oxyamidofulfonsäure“.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass Hantzsch und Kaufmann ein Referat von Tanatar's Abhandlung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, IV, 763 (1893), missverstanden haben; dasselbe behauptet nicht und kann nicht behaupten, dass Tanatar eine doppelt so grosse Ausbeute als ich erhalten habe, sondern meint nur, dass eine Modification meiner (vermutheten!) Methode *ihm* zweimal so viel Ausbeute lieferte, als die *ursprüngliche* von mir angegebene Methode. Ich hatte über die Ausbeute gar keine positiven Angaben gemacht.

Kaiserliche Universität Tokio. Japan.

Zur Abwehr;

von A. Ladenburg.

(Eingelaufen am 26. Februar 1897.)

In seiner Abhandlung über Synthese von Pyridin- und Piperidinderivaten¹⁾ beschreibt Herr A. Lipp eine Reihe von Körpern, die gleiche Zusammensetzung, aber wesentlich andere Eigenschaften haben, wie Verbindungen, die ich *früher* auf anderem Wege gewonnen hatte. Da ihm die Annahme einer Isomerie, die ich für sehr wahrscheinlich erklärt hatte, als ein „zu bequemer Ausweg“ erscheint, versucht er die von mir beschriebenen Körper auf dem von mir angegebenen Wege darzustellen und nach den hierbei gemachten Beobachtungen

¹⁾ Diese Annalen **294**, 135.

hält er „für sehr wahrscheinlich, dass das Ladenburg'sche n-Methylpipecolylalkin mit Dimethylamidoheptylalkohol verunreinigt war“; und auf diese Verunreinigung glaubt er die Verschiedenheit der gleich zusammengesetzten Basen, die ich für stereoisomer erklärt hatte, zurückführen zu können.

Der schwere Vorwurf, der mir mit dieser Unterstellung gemacht wird, ist um so weniger berechtigt, als ich nach den vorläufigen Veröffentlichungen des Herrn Lipp²⁾, wo auch schon solche Differenzen hervorgetreten waren, die ganze Arbeit mit chemisch reinem Picolin wiederholt hatte und alle meine früheren Angaben bestätigen konnte³⁾. Danach durfte ich erwarten, dass mir der Vorwurf, mit unreinem Material zu arbeiten, nicht wieder gemacht werden würde.

Gehe ich nun näher auf die Angaben des Herrn Lipp ein, so muss ich hervorheben, dass dieselben, soweit sie eine Wiederholung meiner Versuche betreffen, *von Anfang bis zu Ende unrichtig sind*, wie ich dies im Folgenden zeigen werde.

Den Siedepunkt des Pipecolylalkins gebe ich zu 227,5° (uncorr.) an und bemerke, dass derselbe auch bei Destillation grösserer Mengen constant gefunden wird. Herr Lipp verwendete eine Base, die zwischen 225° und 232° siedete, also offenbar sehr unrein war. Dies rührt daher, dass er sie nicht nach meinen Angaben, sondern in anderer Weise isolirte. Ich habe die Base nach Beendigung der Reduction und Abdestilliren des Alkohols *aus dem Rückstande* durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Herr Lipp aber treibt die Base mit Wasserdampf über und entzieht sie dem Destillat durch Aether. Daher kommt es auch, dass er beim Fractioniren einen grossen Theil einer zwischen 150° und 220° siedenden Flüssigkeit erhielt, während bei mir, wovon ich mich neuerdings wieder überzeuge, *nicht ein Tropfen* zwischen diesen Temperaturen

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2199.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1060.

übergang. Die Behauptung, dass das von mir dargestellte Pipecolylalkin unrein sei, ist absolut unberechtigt. Denn zunächst gab die Analyse genau stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	65,11	64,86
H	11,62	11,79

Ferner hat die Base einen constanten Schmelzpunkt, was bei einer so hygroskopischen Substanz schon für grosse Reinheit spricht. Ferner ist die Angabe Lipp's, dass der Base ein primäres Amin beigemengt sei, ganz aus der Luft gegriffen. Herr Lipp sucht dies allerdings dadurch zu erweisen, dass er mittheilt, dass wenn ein Molekül der von ihm erhaltenen Base mit einem Molekül Kalihydrat und zwei bis drei Molekülen Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung behandelt werde, sehr bald *saure* Reaction eintrete, allein als ich den Versuch mehrfach wiederholte, fand ich stets dasselbe Resultat: nach einiger Zeit wurde die Reaction neutral und der Process war dann beendet, auch keine Spur einer sauren Reaction wurde beobachtet. Herr Lipp glaubt die bei seinen Versuchen eingetretene saure Reaction der Anwesenheit einer primären Base zuschreiben zu müssen. Er glaubt also, dass folgende Reaktionsgleichung allgemein stattfinde, wobei X ein Alkyl bedeutet:

Allein das muss ich bestreiten. Nach meinen Versuchen geht die Reaction unter den meist eingehaltenen Bedingungen nur bis zum Eintritt der Neutralität. Dass Herr Lipp eine saure Reaction beobachtete, liegt wahrscheinlich daran, dass er Wasser zusetzte und dieses das Jodmethyl in bekannter Weise zerlegte.

Ich muss daher seinen Beweis, dass dem Pipecolylalkin eine primäre Base beigemengt sei, als ganz verfehlt zurückweisen und darf ihn wohl bitten, in Zukunft, ehe er Andere beschuldigt, doch erst seine eigenen Versuche und die Schlüsse, die er daraus zieht, genauer controliren zu wollen.

Weiter hat Herr Lipp das durch die Methylierung entstandene Jodmethylat des Methylpipecolylalkins in Chlormethylat und dann in Goldsalz verwandelt. Von diesem Goldsalz hatte ich den Schmelzp. $211 - 212^{\circ}$ und eine gut stimmende Goldbestimmung angegeben. Herr Lipp behauptet, das Goldsalz sei ein Gemenge zweier Salze, von denen das eine bei 110° , das andere bei 218° schmilzt, und er giebt einige Analysen, die allerdings schlecht auf die Formel des Dimethylpipecolylalkingoldchlorids stimmen. Das rührt aber nur daher, dass Herr Lipp als Ausgangsmaterial eine durchaus unreine Base verwandte. Wendet man die nach meinen Angaben dargestellte Base im reinen Zustande an, so erhält man ein *durchaus einheitliches* Goldsalz, das in schönen glänzenden Prismen krystallisirt, bei 211° schmilzt und genau auf die Formel

stimmende Zahlen liefert:

	Berechnet	Gefunden	
Au	39,58	39,56	—
C	21,74	21,71	21,67
H	4,03	4,06	4,09

Hier seien schliesslich die gleichzusammengesetzten Verbindungen mit den von ihren Entdeckern beobachteten Eigenschaften zusammengestellt:

	Nach Lipp:	Nach Ladenburg:
γ -Methylpipecolylalkin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$	Siedep. $214,5 - 215,5^{\circ}$, erstarrt bei -20° nicht.	Siedep. $232,5^{\circ}$, erstarrt bei niederer Temperatur langsam.
Goldsalz desselben	Schmelzp. $127 - 128^{\circ}$.	Schmelzp. $169 - 170^{\circ}$.
Quecksilberdoppelsalz	Formel: $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NOHCl}, 6\text{HgCl}_2$ Schmelzp. $166 - 167^{\circ}$.	Formel: $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NOHCl}, 5\text{HgCl}_2$ Schmelzp. 211° .
Chlormethylat	Sehr zerfliesslich.	Etwas zerfliesslich.
Goldsalz des Chlormethylats	Schmelzp. $101 - 102^{\circ}$.	Schmelzp. 211° .

Es liegt hier also eine sehr interessante Isomerie vor, denn dieselbe ist *nicht*, wie Herr Lipp behauptet, durch die herrschenden Theorien zu erklären. Die *einzig*e Erklärung dafür bietet vorläufig nur die Hypothese vom asymmetrischen Stickstoff, wie ich sie schon in mehreren Abhandlungen vertreten habe, der sich auch van 't Hoff angeschlossen hat, die aber sonst, soweit ich beurtheilen kann, nur wenig Anklang fand, da die von mir dafür beigebrachten Thatsachen entweder ignorirt oder für unrichtig erklärt wurden. Jetzt aber glaube ich meine Gegner überzeugen zu können und bereite deshalb eine ausführliche Darlegung meiner Untersuchung für diese Zeitschrift vor.

(Geschlossen am 18. März 1897.)