

Da mir eine grössere Anzahl einzelner Glieder zur Verfügung standen, verfuhr ich zum Nachweis des Quecksilbers folgendermassen.

Die betreffenden Bandwurmglieder wurden mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, hierbei trat mit einem Uebergange in Fleischroth Entfärbung ein. Vom ungelöst Gebliebenen wurde abfiltrirt und das Filtrat heiss mit Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten gesättigt. Der nach 24 Stunden abfiltrirte Niederschlag wurde in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und Zinnchlorür zugefügt. Hierbei schieden sich deutlich sichtbare Kügelchen metallischen Quecksilbers aus.

Nach der mikroskopischen Untersuchung, welche nur schwarz gefärbte Partikelchen, keine Kügelchen, in den Präparaten erkennen lässt, ist es wahrscheinlich, dass in den Bandwürmern das Quecksilber nicht als Metall auftritt. Ob es in einer Oxydationsstufe oder als Sulfid vorliegt, ist unentschieden.

Ueber die zoologische Seite dieses Falles, der den Uebergang eines dem Körper zugeführten Metalles in Parasiten des Darmes zeigt, werde ich im »Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde« berichten.

## 590. A. Partheil: Ueber Allyltrimethylammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 20. December.)

J. Bode<sup>1)</sup> gelangte durch synthetischen Abbau, ausgehend vom Dibromäthyltrimethylammoniumbromid (Neurindibromid), welches er mit alkoholischer Kalilauge behandelte, zu dem Acetenyltrimethylammoniumhydroxyd,

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C} : \text{CH} \\ \text{OH} \end{array}$$

Das Vorhandensein der dreifachen Bindung hat derselbe inzwischen dadurch erwiesen, dass es ihm gelang, vier Atome Brom an das Bromid dieser Base zu addiren. Im Anschluss an diese Untersuchungen hat Verfasser analoge Verbindungen aus dem zuerst von Weiss<sup>2)</sup> beschriebenen Allyltrimethylammoniumhydroxyd darzustellen versucht.

<sup>1)</sup> J. Bode, über Cholin und verw. Verbindungen. Dissert. Marburg 1889; Zeitschr. f. Naturw. 1889; Chem. Centralbl. 1889, I, 713.

<sup>2)</sup> J. Weiss, Dissert. Erlangen 1887; Zeitschr. f. Naturw. 60, 221—77; Chem. Centralbl. 1887, 1345.

Die Arbeit ist im October d. J. der phil. Facultät zu Marburg als Dissertation eingereicht und wird demnächst anderen Ortes erscheinen. In diesen Berichten glaube ich die wesentlichsten Resultate derselben deshalb kurz mittheilen zu müssen, weil dieselben eine theilweise Ergänzung der kürzlich von Paal und Hermann<sup>1)</sup> veröffentlichten Untersuchungen »über Derivate des Allylamins und über das Propargylamin« bilden dürften.

Dass sich die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumbromids durch Brom lösen lässt, hat bereits Weiss gezeigt. Das entstandene Dibromid schmilzt bei 173°, das aus demselben hergestellte Goldsalz,  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ , bei 148°.

Lässt man auf das Dibromid,  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ , ein Molekül alkoholischer Kalilauge einwirken, so wird ein Monobromallyltrimethylammoniumbromid,  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$ , gebildet. Dies Salz krystallisirt in farblosen, in Wasser, in Alkohol, sowie in warmem Chloroform leicht, in kaltem Chloroform wenig, in Aether nicht löslichen Säulchen. Schmelzpunkt 165°.

	Gefunden	Ber. für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{Br}$ Br
Br	61.81	61.78 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet ziemlich leicht lösliche, rothbraune Täfelchen, welche bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{Br}]_2\text{PtCl}_4$ Cl
Pt	25.45	25.50 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt in schwefelgelben, bei 181° schmelzenden Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{BrAuCl}_3$ Cl
Au	37.90	37.98 pCt.

Ueberschüssiges Brom liefert ein rothbraunes Perbromid, welches bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol in die farblosen, bei 156° schmelzenden Krystallschuppen des Monobromallyldibromidtrimethylammoniumbromids,  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$ , übergeht.

	Gefunden	Berechnet für obige Formel
Br	76.27	76.37 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3076 ff.

Das Monobromallyltrimethylammoniumbromid spaltet bei weiterer Einwirkung von einem Molekül alkoholischer Kalilauge abermals Bromwasserstoff aus der Allylkette ab und geht in das in Chloroform nicht lösliche Trimethyltrimethinammoniumbromid,  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Br}$

$\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$ , über, welches bei nochmaligem Behandeln mit alkoholischer

Kalilauge die freie Base  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CH} \\ \text{OH} \end{array}$  liefert.

Ein Platindoppelsalz liess sich von derselben nicht darstellen, weil schon bei gelindem Erwärmen Reduction eintrat. Das Goldsalz wurde durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösung in verdünntem Alkohol in gelben Schüppchen erhalten. Bei längerem Kochen mit Wasser wurde es ebenfalls reducirt.

Gefunden		Ber. für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{AuCl}_3$
		Cl
Au	45.00    45.01	45.01 pCt.

Das Trimethyltrimethinammoniumbromid liefert mit überschüssigem Brom durchsichtige, dunkel-gelbbraune, schön ausgebildete Tafeln eines Perbromids.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol wird ein in farblosen, kaum hygroskopischen Krystallen anschliessendes Dibromid,  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{OH}$

$\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CHBr} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CHBr} \end{array}$ , gebildet, dessen Schmelzpunkt bei  $187^\circ$  liegt.

Gefunden		Ber. für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2$
		Br
Br am Stickstoff	23.85    —	23.62 pCt.
Gesammtbrom	70.27    70.21	70.79 »

Dieses Dibromid liefert ein in grossen braunrothen Tafeln krystallisirendes Platinsalz, welches bei  $232^\circ$  schmilzt.

Gefunden		Ber. für $\left[ (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2 \right]_2 \text{PtCl}_4$
		Cl
Pt	21.01	20.95 pCt.

Das Goldsalz bildet citronengelbe, bei  $193^\circ$  schmelzende Tafeln.

Gefunden		Ber. für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2 \text{AuCl}_3$
		Cl
Au	32.86	32.94 pCt.

Nach diesen Resultaten glaube ich der Gruppe  $\text{C}_3\text{H}_3$  des Trimethyltrimethinammoniumhydroxyds die Constitution  $-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \parallel \\ \diagdown \text{CH} \end{array}$  zu-

ertheilen zu müssen, denn wenn dieselbe  $-\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH}$  oder  $-\text{CH} : \text{C} : \text{CH}_2$  constituirt wäre, so würde nicht einzusehen sein, weshalb nur zwei, und nicht vier Atome Brom addirt werden, besonders, da die analoge Acetenylverbindung mit Leichtigkeit vier Atome Brom aufnimmt.

Durch anhaltendes Kochen mit Silbernitrat hoffte ich, an Stelle der beiden Bromatome des Dibromids,  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \swarrow \text{CH Br} \\ \downarrow \\ \text{Br} \end{matrix} \searrow \text{CH Br}$ , Hy-

droxyle einführen zu können. Ein dahin gehender Versuch lieferte jedoch ein negatives Resultat, indem das erhaltene Product der Formel  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_3 \text{H}_5 \text{Br}_2$  entsprach, und wurden demgemäss bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
H	4.03	3.75 pCt.
C	22.99	22.50 »

Das aus dem Nitrat dargestellte Goldsalz erwies sich als identisch mit dem Trimethyltrimethindibromidammoniumgoldchlorid.

Lässt man feuchtes Silberoxyd auf das Trimethylallyldibromidammoniumbromid,  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_3 \text{H}_5 \text{Br}_2$ , einwirken, so wird, bei Anwendung gleicher Moleküle, dasselbe Monobromallyltrimethylammoniumbromid gebildet, wie bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

Wendet man einen Ueberschuss Silberoxyd an, so wird selbst bei Siedehitze aus der Monobromallylgruppe kein Bromwasserstoff abgespalten, sondern nur das am Stickstoff stehende Brom durch Hydroxyl ersetzt.

Die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumhydroxyds lässt sich ferner durch Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure lösen.

Jodwasserstoff wirkt schon bei  $100^\circ$  auf das Jodid ein. Das entstandene  $\gamma$ -Monojodpropyltrimethylammoniumjodid bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether und Chloroform unlösliche Nadeln, welche bei  $151^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_3 \text{H}_5 \text{J}$
		$\text{J}$
J	72.13	71.55 pCt.

Sein Platindoppelsalz krystallisirt in rothgelben Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $237^\circ$ , wobei Zersetzung eintritt.

	Gefunden	Ber. für $\left[ (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_3 \text{H}_5 \text{J} \right]_2 \text{Pt Cl}_4$
		$\text{Cl}$
Pt	22.65	22.69 pCt.

Das Golddoppelsalz bildet braungelbe, nicht lichtbeständige Schuppen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135°.

	Gefunden	Ber. für $[(CH_3)_3\overset{\cdot}{N} \cdot C_3H_6J \cdot AuCl_3]$
		Cl
Au	34.89	34.64 pCt.

Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wird in der Siedehitze Jodwasserstoff in der Seitenkette abgespalten und die Allylbase regeneriert. Dasselbe bewirkt alkoholische Kalilauge. Anhaltendes Kochen mit Silbernitrat führt an Stelle des Jodatoms der Seitenkette Hydroxyl ein. Das so erzeugte  $\gamma$ -Homocholin liefert ein Platindoppelsalz, welches in gelbrothen, in Wasser leicht löslichen, farnwedelartig gruppirten Krystallen anschießt, deren Schmelzpunkt bei 195° gefunden wurde.

	Gefunden	Ber. für $[(CH_3)_3\overset{\cdot}{N} \cdot C_3H_6 \cdot OH]_2PtCl_4$
		Cl
Pt	30.03	30.22 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt in goldgelben, ziemlich grossen Blättchen. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es, bevor es sich löst. Trocken erhitzt, schmilzt es bei 162°.

	Gefunden	Ber. für $(CH_3)_3\overset{\cdot}{N} \cdot C_3H_6 \cdot OH \cdot AuCl_3$
		Cl
Au	42.87 43.14 42.70	43.07 pCt.

Dieses  $\gamma$ -Homocholingoldchlorid ist identisch mit dem Goldsalze des von Weiss<sup>1)</sup> dargestellten Homocholins. Da Weiss das Homocholin erhielt, indem er Trimethylenbromid mit Trimethylamin addirte

und in das entstandene  $(CH_3)_3\overset{\cdot}{N} \cdot C_3H_6Br$  für das Bromatom der

Seitenkette Hydroxyl einführte, so muss diesem Homocholin die Formel  $(CH_3)_3\overset{\cdot}{N} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  zukommen, mithin auch das Jodatom

OH

der Seitenkette im Monojodpropyltrimethylammoniumjodid sich in der  $\gamma$ -Stellung befinden.

Unter welchen Bedingungen die Vereinigung von Trimethylamin und Trimethylenbromid zu dem von Weiss beschriebenen Producte führt oder wodurch die Bildung des von Roth<sup>2)</sup> dargestellten Hexamethyltrimethylen-diaminbromürs bewirkt wird, konnte ich vorläufig nicht feststellen. Es scheinen beide Körper in wechselnden Mengen nebeneinander gebildet zu werden.

<sup>1)</sup> loc. cit. 55.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1.

Bromwasserstoff verbindet sich mit Allyltrimethylammoniumbromid erst beim Erhitzen auf  $160-170^{\circ}$ . Das Product war nicht völlig rein zu erhalten, weshalb auch das daraus dargestellte Platin- und Golddoppelsalz keine ganz genau stimmenden Werthe ergab. Durch Kochen mit Silbernitrat lieferte das Bromid dasselbe  $\gamma$ -Homocholin, wie das Jodid.

Auch Chlorwasserstoff addirt erst bei  $160-170^{\circ}$  an das Allyltrimethylammoniumchlorid. War auch die Addition nur eine partielle, so gelang es doch, durch wiederholtes Umkrystallisiren ein reines Platindoppelsalz zu gewinnen. Dasselbe bildete dunkelbraunrothe, federbartartig gruppirte Krystalle, welche bei  $238^{\circ}$  schmolzen.

Gefunden		Berechnet für $\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$
Pt	28.66      28.98	28.58 pCt.

Aus einem Theile dieses Platinsalzes stellte ich das Golddoppelsalz her. Dasselbe bildet goldglänzende Täfelchen, welche bei  $185^{\circ}$  schmelzen.

Gefunden		Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$
Au	41.21	41.35 pCt.

Ein weiterer Theil des Platinsalzes wurde mittelst Schwefelwasserstoff vom Platin befreit und sodann mit Silbernitrat gekocht. Die entstandene Verbindung lieferte wiederum  $\gamma$ -Homocholingoldchlorid, es ist mithin bei der Anlagerung des Chlorwasserstoffs das Chlor ebenfalls in die  $\gamma$ -Stellung getreten.

Mit unterchloriger Säure vereinigt sich das Allyltrimethylammoniumchlorid mit grosser Leichtigkeit und zwar zu zwei isomeren Verbindungen.

Die erstere liefert ein ziemlich schwer lösliches, in pomeranzen-gelben Schuppen krystallisirendes Platinsalz, welches bei  $234-235^{\circ}$  schmilzt.

Gefunden		Berechnet für $\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$
Pt	27.24      27.22	27.29 pCt.

Das aus demselben dargestellte Goldsalz krystallisirt in pomeranzen-gelben, wohlausgebildeten Tafeln, die ziemlich leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $162^{\circ}$ .

Gefunden		Berechnet für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{array} \text{AuCl}_3$
Au	39.91	40.02 pCt.

Durch Kochen mit Silbernitrat lässt sich das Chloratom der Seitenkette nicht entfernen. Durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd bei Wasserbadtemperatur wird zwar Hydroxyl eingeführt, gleichzeitig spaltet sich aber Wasser ab, sodass dem entsprechenden Platinsalze

die Formel  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$  zukommt. Dasselbe

ist leicht löslich, bildet gelbrothe, octaëdrische Krystalle und schmilzt bei  $207^\circ$ .

Gefunden		Berechnet für $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O} \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$
C	22.44	22.52 pCt.
H	4.76	4.38 »
Cl	33.95	33.31 »
Pt	{ 30.55 30.64	30.41 »

Das Platinsalz des isomeren Additionsproductes bildet leicht lösliche gelbrothe Tetraëder. Gegen  $220^\circ$  beginnt es sich zu bräunen und schmilzt bei  $225\text{--}226^\circ$  unter Zersetzung.

Gefunden		Berechnet für $\left[ \begin{array}{c} \text{O H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 < \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right]_2 \text{PtCl}_4$
Pt	27.33    27.42	27.29 pCt.

Ein Theil des Platinsalzes wurde in das Goldsalz verwandelt. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $192^\circ$ .

Gefunden		Berechnet für $\left[ \begin{array}{c} \text{O H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 < \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{AuCl}_3$
Au	40.20	40.02 pCt.

Von dem Versuche, auch an Stelle des Chlors der Seitenkette dieser isomeren Verbindung Hydroxyl einzuführen, musste aus Mangel an Material Abstand genommen werden.

Durch Nitrosylchlorid konnte die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumhydroxyds nicht gelöst werden.

Ebenso gelang es nicht, Nitromethan mit Trimethylamin zu addiren. Der Versuch, durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetramethylammoniumjodid eine Nitroverbindung zu erlangen, führte in wässriger Lösung zu Tetramethylammoniumnitrit; bei der Reduction mit Essigsäure und Zink entstanden Tetramethylammoniumacetat und Ammoniumacetat. Ob die Reaction beim Kochen mit Alkohol zum

Ziele führt, werden weitere Versuche lehren müssen, über welche ich demnächst zu berichten gedenke.

Durch Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Trimethylamin entstand nur salzsaures Trimethylamin.

Zum Schluss erwähne ich noch, dass sich aus dem rohen käuflichen Trimethylaminchlorhydrat leicht und lohnend die reine Base isoliren lässt, indem man zunächst die rohe Base mit Kalilauge austreibt und in absolutem Alkohol auffängt. Leitet man in diese Lösung Methylbromid bis zur Sättigung unter Abkühlung ein, so scheidet sich fast reines Tetramethylammoniumbromid aus. Aus diesem wird durch Silberoxyd die Ammoniumbase dargestellt, und diese liefert bei der trockenen Destillation reines Trimethylamin. In dem Platinsalze eines auf diesem Wege dargestellten Trimethylamins wurden:

Gefunden		Berechnet
		für $[(CH_3)_3N \cdot HCl]_2 PtCl_4$
Pt	36.73	36.87 pCt.

Marburg, im December 1889.

Pharm. chem. Institut der Universität.

### 591. Otto Pettersson und A. Höglund: Zur Analyse der Atmosphäre.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. December.)

Wir haben gefunden, dass man den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre leicht und mit grösster Genauigkeit bestimmen kann mittelst eines ähnlichen Apparates, wie der von O. Pettersson und A. Palmqvist zum Zweck der Kohlensäurebestimmung<sup>1)</sup> construirte, wenn man sich des Absorptionsvermögens des Natriumsalzes der hydroschwefligen Säure bedient. Die reducirende Wirkung dieses Salzes ist längst bekannt. Sie wechselt sehr mit der Concentration und der Bereitungsweise der Absorptionsflüssigkeit. In einer künftigen ausführlicheren Mittheilung werden wir unser Verfahren umständlich beschreiben. Für jetzt sei es hinreichend, mitzutheilen, dass die Bereitung einer guten Absorptionsflüssigkeit sehr leicht ist und dass die Genauigkeit der Bestimmung des Sauerstoffes der Luft beinahe derjenigen der Kohlensäurebestimmung gleichkommt, welche jetzt mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2129.