

Das Gemisch von flüchtigen Chinaalkaloiden, wie es oben erhalten wurde, besitzt, wenn durch einmalige Destillation gereinigt, einen etwas an Chinolin erinnernden Geruch. Auf einen ähnlich riechenden Bestandtheil der Chinarinden habe ich schon früher¹⁾ aufmerksam gemacht. Vielleicht findet sich in den Chinarinden auch Chinolin vor, das bekanntlich in sehr naher Beziehung zum Cinchonin steht.

171. Ludwig Knorr: Ueber Piperylhydrazin.

[Aus dem chem. Laborator. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Durch die im letzten Hefte dieser Berichte²⁾ veröffentlichte Untersuchung des Hrn. C. Schotten über das Piperidin sehe ich mich veranlasst, die ersten Resultate einer auf Veranlassung von Hrn. Emil Fischer in München begonnenen Arbeit über das Piperylhydrazin mitzutheilen, um mir die Bearbeitung dieses Körpers zu sichern.

Bei der Reduktion des Nitrosopiperidins mit Zink und Salzsäure erhielt Wertheim regenerirtes Piperidin und Ammoniak.

Derselbe Vorgang findet nach der Angabe des Hrn. Schotten bei Anwendung von Natriumamalgam statt. Diese Beobachtung ist jedoch unvollständig, da im letzteren Falle neben Piperidin beträchtliche Mengen der entsprechenden Hydrazinverbindung entstehen. Das Natriumamalgam wirkt in diesem Falle ebenso wie Zinkstaub und Essigsäure, was auch E. Fischer schon längst für die gewöhnlichen Nitrosamine angegeben hat³⁾.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Nitrosokörpers in der Kälte allmählich mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam, so erwärmt sich die Flüssigkeit ohne bemerkbare Wasserstoffentwicklung. Sobald der Geruch des Nitrosokörpers verschwunden war, wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit Wasser verdünnt und destillirt. Das Destillat enthält neben kleinen Mengen von Piperidin und Ammoniak das Piperylhydrazin und in geringer Menge einen festen Körper vom Schmelzpunkt 45^o, welcher trotz des abweichenden Schmelzpunktes mit dem von Schotten⁴⁾ beobachteten identisch zu sein scheint und das dem Hydrazin entsprechende Tétrazon ist.

Zur Darstellung des Piperylhydrazins wird die Nitrosoverbindung am besten mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt.

¹⁾ Diese Berichte X, 2162.

²⁾ Diese Berichte XV, 421.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 152.

⁴⁾ a. a. O.

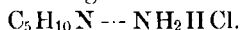
30 g Nitrosamin werden mit 300 g Wasser und 135 g Zinkstaub versetzt und in der Kälte allmählich 140 g Essigsäure (50 pCt.) zugefügt. Nach ein- bis zweistündigem Stehen erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade, bis der charakteristische Geruch des Nitrosamins ganz verschwunden ist, übersättigt dann die filtrirte Lösung mit concentrirter Aetzkalklösung und destillirt so lange, bis die übergelassene Flüssigkeit Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht mehr reducirt.

Aus dem Destillat schied sich auch hier ein krystallinischer Körper ab, welcher identisch ist mit dem später beschriebenen Dipiperyltetrazon.

Das filtrirte Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke eingedampft.

Der Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrte, wurde in wenig heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich reines, salzsaures Piperylhydrazin in farblosen Nadeln ab.

Das Salz hat im Vacuum getrocknet die Formel:



	Berechnet	Gefunden
N	20.51	20.30 pCt.
Cl	26.01	26.03 »

Es schmilzt constant bei 162° und ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich.

Eine zweite unreine Partie derselben Verbindung erhält man beim Fällen der alkoholischen Mutterlauge mit Aether.

Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. der theoretischen Menge.

Die Spaltung des Nitrosamins in Ammoniak und Piperidin findet unter den oben angegebenen Bedingungen nur in ganz untergeordnetem Maasse statt.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des Hydrochlorats mit Alkali, so scheidet sich das Piperylhydrazin als farbloses Oel ab, welches, mit kohlensaurem Kali und wasserfreiem Baryt getrocknet, ungefähr bei 145° siedet. Die Bestimmung des Siedepunktes muss jedoch wiederholt werden, da die Base hartnäckig kleine Mengen von Wasser zurückhält.

Das Piperylhydrazin zeigt die grösste Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen sekundären Hydrazinen.

Von Fehling'scher Lösung wird es erst in der Wärme oxydirt.

Durch Quecksilberoxyd wird es schon in der Kälte in's Tetrazon verwandelt.

Zur Gewinnung dieses Körpers löst man die Base in Aether und fügt unter Umschütteln einen Ueberschuss von gelbem Quecksilberoxyd zu. Beim Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung bleibt ein Oel, das in der Kälte erstarrt und zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurde.

Die farblosen Krystalle haben, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung:

$C_{10} H_{20} N_4$.		
	Berechnet	Gefunden
C	.61.23	61.40 pCt.
H	10.20	10.29 »
N	28.57	28.13 »

Die Verbindung schmilzt bei 45° . Sie ist unzweifelhaft das Tetrazon dieser Reihe mit der Formel: $C_5 H_{10} N \cdots N \cdots N \cdots N C_5 H_{10}$.

In Wasser ist sie fast unlöslich, wird dagegen von Säuren leicht aufgenommen und beim Kochen dieser Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung vollständig zersetzt.

Die weitere Untersuchung dieser Körper behalte ich mir vor.

172. H. Klinger: Ueber Sulfobenzol¹⁾.

[Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. April.)

Sowohl von der Benzoësäure, als auch von der Essigsäure kennt man bis jetzt drei geschwefelte Aldehyde. Die drei Verbindungen der Fettreihe bilden sich direkt aus Aldehyd, wenn derselbe in geeigneter Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; der flüssige Acetthialdehyd ist sowohl in die bei 100° schmelzende α -Modification, als auch in die β -Verbindung überführbar, welche bei 125° schmilzt und die sich auch in ganz glatter Weise aus der α -Verbindung erhalten lässt.

Einen ähnlichen engen genetischen Zusammenhang findet man bei den drei Benzothialdehyden nur zum Theil, nur zwischen der α - und β -Modification wieder. Die erstere, der amorphe, bei 80 — 85° erweichende α -Benzothialdehyd, entsteht durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium²⁾ aus dem Benzaldehyd und verwandelt sich unter dem Einflusse von Jod, Säurechloriden, alkoholischer Salz- und Blausäure in den bei 225° schmelzenden β -Benzothialdehyd. Die γ -Modification dagegen steht mit den beiden vorerwähnten in keinem direkten Zusammenhang. Sie ist das, zuerst von Fleischer³⁾ eingehender beschriebene Sulfobenzol, welches aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat erhalten wird und dem Boettinger neuerdings den Namen

¹⁾ Vergl. diese Berichte IX, 1893; X, 1877; XI, 1023.

²⁾ Durch Schwefelammonium entsteht aus Benzaldehyd dieselbe Verbindung $C_6 H_5 CHS$ wie durch Schwefelwasserstoff; durch die Einführung nur der 3 Bezeichnungen α , β , γ glaubte ich dies hinreichend deutlich ausgedrückt zu haben. Bei 95° ist die betreffende Verbindung völlig geschmolzen.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 234. (1866).