

Fraction, die bei 100—102^o, dem Siedepunkte der tertiären Menthole bei dem angegebenen Drucke, überging.

Diese Flüssigkeit verhielt sich ganz wie ein tertiärer Alkohol und gab beim Destilliren des daraus bereiteten Bromids mit Chinolin einen bei 172^o siedenden Kohlenwasserstoff, also wahrscheinlich ein Gemenge von Menthen und Carvomentheu. Die aus dem Jodid des Alkohols bereitete Base lieferte ein halb öliges, halb krystallisirendes Golddoppelsalz von der Form der tertiären Carvomenthylaminverbindung.

Die Benzoylverbindung schmolz bei 108—109^o, während der Schmelzpunkt des Benzoylcarvomenthylamins früher zu 110^o gefunden wurde. Aus alledem geht hervor, dass bei der Behandlung des Dijodids mit Zinkstaub und Eisessig ein ähnliches Gemisch von Mentholen entsteht, wie bei der Reduction des rohen Terpeneols. Zur Constitutionsbestimmung des Terpins liefert diese Reaction daher keinen neuen Beitrag, sie zeigt nur, dass beide Jodatome nahezu gleich reagiren, was mit der angenommenen Terpinformel leicht zu erklären ist. Endlich folgt aus diesen Versuchen, wie oben schon bemerkt worden ist, das Zinkstaub und Eisessig auf derartige Jodide in dreierlei Weise einwirken, nämlich durch Jodwasserstoffabspaltung, Reduction und Acetatbildung.

Was den Zweck betrifft, zu welchem diese Untersuchung angestellt worden ist, so ergibt sich, dass eine Beimengung von Dijodid zu dem Jodhydrat des Terpeneolmethyläthers Veranlassung zur Entstehung von Mentholen giebt, die nicht durch fractionirte Destillation, wohl aber durch Behandlung mit Kalium von dem Mentholmethyläther getrennt werden können.

Hrn. Dr. Villiger, welcher mich auch bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

490. O. Michel und E. Grandmougin: Ueber die Einwirkung von Ammoniakgas auf einige Superoxyde.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i./E.]

(Eingegangen am 23. October.)

Nachfolgend bezwecken wir die Mittheilung einiger Versuche, welche ursprünglich in anderer Absicht ausgeführt, zu immerhin interessanten Resultaten geführt haben. Wir geben die erhaltenen Ergebnisse nur allgemein, da wir anderen Ortes ausführlicher den Gegenstand zu behandeln gedenken.

Apparat: Das der Einwirkung von Ammoniakgas zu unterwerfende Peroxyd wurde in einem Porcellanschiffchen abgewogen und

in ein 20—30 cm langes Verbrennungsrohr eingeschoben, das auf einer Thonrinne gelegen, mittels Flachbrenner erhitzt werden konnte. Durch das eine Ende der Röhre konnte ein trockner Ammoniakgasstrom eingeleitet werden, an das andere Ende war eine etwas Wasser enthaltende U-Röhre angesetzt, die weiter mit einem Schiff'schen Gasmessapparat, verdünnte Schwefelsäure als Absorptionsflüssigkeit enthaltend, in Verbindung stand. Behufs Kühlung stand derselbe in einem Gefäss mit kaltem Wasser.

Es wurde nun durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt, die Substanz darauf erhitzt und die gebildeten Gase im Messapparat aufgefangen.

Nachdem die Gasentwicklung beendet, wurde das Experiment abgeschlossen, die im Exsiccator erkaltete Substanz gewogen und das aufgefangene Gas gemessen, sowie beide näher untersucht.

I. Natriumsuperoxyd.

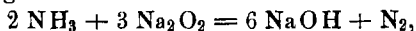
Beim Erhitzen des Natriumsuperoxydes im Ammoniakstrom, färbt sich dasselbe nach und nach gelblich unter geringer Gasentwicklung (vermuthlich Sauerstoff), kurze Zeit hierauf schmilzt die gelbe Masse, indem sie vorübergehend braun wird und sich aufbläht. Während des Schmelzens findet starke Gasentwicklung statt. Beim Arbeiten mit etwas grösseren Mengen findet ein Erglühen der Substanz statt. Nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf, die Substanz erstarrt und wird wieder weiss.

Das aufgefangene Gas war nahezu reiner Stickstoff, etwas Sauerstoff war beigemischt, wahrscheinlich von der Zersetzung des Natriumsuperoxyds herrührend, denn wurde das vor dem Schmelzen des Natriumsuperoxyds aufgefangene Gas (das sich als Sauerstoff erwies) durch Heben des Niveauröhres ausgetrieben, so war nachher im Apparat reiner Stickstoff enthalten.

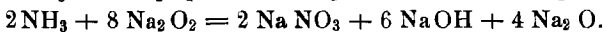
Die Analyse der im Schiffchen rückständigen Substanz ergab im Mittel:

NaOH . . .	91 pCt.
NaNO ₂ . . .	6 »
NaNO ₃ . . .	3 »

sodass die stattfindende Reaction hauptsächlich nach folgender Reaction vor sich geht:



daneben tritt aber, wenn auch in geringerem Maassstabe, ein weiterer Oxydationsprozess ein, vielleicht so, dass:



Ob diese beiden Gleichungen den Reactionsverlauf wirklich ausdrücken, muss dahingestellt bleiben.

II. Barymsuperoxyd.

Die Temperatur der Einwirkung von Ammoniak auf Baryum-superoxyd scheint ziemlich hoch zu liegen, da dasselbe eine stärkere Erhitzung benöthigt, wie die übrigen untersuchten Peroxyde.

Bei der betreffenden Temperatur schmilzt die Substanz unter Erglühen, zugleich entwickelt sich Stickstoff. Nach kurzer Zeit verlangsamt sich die Entwicklung, um nach und nach aufzuhören.

Die zurückgebliebene erstarrte Masse war reines Baryumhydroxyd, salpeter- und salpetrigsäurefrei.

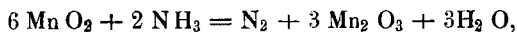
Die Reaction verläuft somit glatt nach der Gleichung:



III. Mangansuperoxyd.

Erhitzt man Mangansuperoxyd im Ammoniakstrom, so ändert dasselbe bei einer gewissen Temperatur seine Farbe, indem es heller wird, gleichzeitig entweicht Stickstoff und condensiren sich Wassertröpfchen an den kälteren Theilen der Röhre.

Auch in diesem Falle verlief die Reaction glatt nach der Gleichung:



es entsteht Mangansesquioxyd, dessen Bildung immerhin interessant ist.

Allzu starkes Erhitzen bewirkt weitere Zersetzungen. In gewissen Fällen bläute das aufgefangene Gas und die Absorptionsflüssigkeit Jodkaliumstärkekleisterpapier, es hatten sich somit salpetrige Dämpfe gebildet.

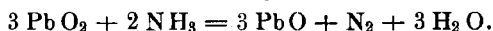
IV. Bleisuperoxyd.

Im Ammoniakstrom erhitzt, wird Bleisuperoxyd gelb, es findet stürmische Gasentwicklung statt und Wassertropfen condensiren sich hinter dem Schiffchen.

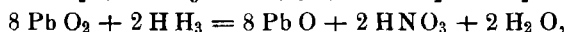
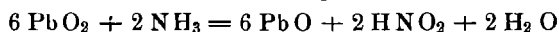
In der U-Röhre fanden sich Ammoniumnitrit- und -nitrat vor, in dem aufgefangenen Gase salpetrige Dämpfe.

Das Porcellanschiffchen enthielt nach der Reaction Bleioxyd.

Die Hauptreaction ist somit folgende:



Daneben verlaufen aber noch folgende beide Reactionen:



d. h. analog wie beim Natriumsuperoxyd.

Die ursprünglich gehegte Hoffnung, dass die Versuche zu einer neuen volumetrischen Bestimmung der Superoxyde führen möchten,

haben sich nicht erfüllt, die Nebenbildung von salpetrigen Dämpfen, von Ammoniumnitrit und -nitrat erlauben dies nicht.

Erwähnt möge noch sein, dass beim Ueberleiten eines Gemenges von Stickstoffoxydul und Wasserstoff über erhitzten platinirten Asbest die Reaction:



unter Erglügen des Asbestes stattfindet.

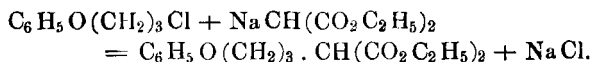
Das gebildete Wasser setzt sich im kälteren Theile der Röhre ab.

401. Robert Funk: Ueber eine Synthese des β -Pipicolins und eine Darstellung von δ -Valerolacton.

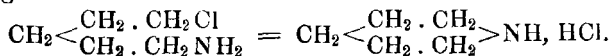
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; eingegangen am 24. October.]

Vor einiger Zeit hat S. Gabriel¹⁾ eine neue Synthese des Piperidins veröffentlicht, welche sich folgendermaassen vollzieht:

Trimethylenchlorbromid wurde durch Natriumphenolat in γ -Chlorpropylphenyläther verwandelt und dieser mit Natriummalonester zu γ -Phenoxypropylmalonester umgesetzt nach folgender Gleichung:



Den Ester führte man nach Verseifung und nach Abspaltung der Elemente der Kohlensäure in δ -Phenoxybuttersäure und diese in das zugehörige Nitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, über; durch Reduction entstand daraus das Amin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, welches nach Austausch von $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ gegen Chlor beim Destilliren mit Kalilauge salzsaures Piperidin ergab:



Durch diese Synthese ist ein Weg zur Darstellung β -substituirt Piperidine angedeutet: Denn da bei den erwähnten Umsetzungen nur eines der beiden leicht austauschbaren Wasserstoffatome des Malonesters ersetzt wurde, so blieb noch das zweite übrig, für welches voraussichtlich Alkyl eingeführt werden konnte.

Durch eine geringe Modification dieses synthetischen Verfahrens sollte man aber auch zu substituirt Piperolidinen gelangen können: Wenn man nämlich statt des γ -Chlorpropylphenyläthers das Bromphenetol (β -Bromäthylphenyläther) verwendete. Versuche in letzterer Richtung wurden wiederholt angestellt, indessen schliesslich aufgegeben, weil die Ausbeuten sehr schlecht waren.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 25, 415.