

Durch Natronlauge in der Kälte, durch kohlen-saures Natron in der Wärme wird er verseift.

Analyse: Ber. Procente: N 8.61.
Gef. » » 8.83, 8.86.

Der Aethylester, $\text{SO}_2[\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$, auf dieselbe Weise erhalten, zeigt analoges Verhalten. Er bildet grosse Blätter vom Schmelzpunkt 69° .

Analyse: Ber. Procente: N 7.95.
Gef. » » 7.51.

Das Anhydrid (Sulfopiperidon), $\text{SO}_2[\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}]_2$, wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. Aus Aether krystallisirt es in schönen, stark lichtbrechenden Prismen. Schmelzpunkt 141° .

Durch Kochen mit Natronlauge, nicht mit Wasser, wird es in die Säure übergeführt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.80.
Gef. » » 11.22.

380. R. Stoermer und O. Burkert: Ueber das Piperidoacetal.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

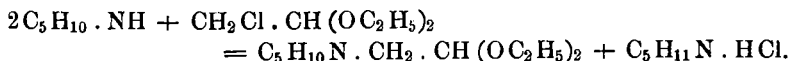
Aldehyd- oder Ketonabkömmlinge des Piperidins, das am Stickstoff substituirt ist, sind bisher nicht bekannt gewesen. Nachdem durch die Untersuchungen von Fritsch¹⁾ das Monochloracetal und das Monochloraceton bequem und leicht rein zu erhaltende Körper geworden, lag es nahe, mittels dieser solche Derivate des Piperidins zu erhalten. Da nun das aus Chloracetal erhaltene Piperidoacetal auch als Abkömmling des Amidoaldehyds, über den kürzlich Mehreres veröffentlicht wurde, angesehen werden kann, halten wir es für zweckmässig, um uns ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern, kurz die bisherigen Resultate unserer Arbeit zu veröffentlichen.

Die Einwirkung des Monochloracetals auf Piperidin erfolgt in der Weise, dass zwei Moleküle des letzteren mit einem Molekül des ersteren solange auf dem Sandbade rückfliessend erhitzt werden, bis eine herausgenommene, vom ausgeschiedenen salzsauren Piperidin abfiltrirte Probe beim längeren Erwärmen kein weiteres salzsaures

¹⁾ Diese Berichte 26, 598 und Habilitationsschrift von P. Fritsch: »Ueber die Chlorirung von Alkohol, Aether und Aceton«, Marburg 1893.

Piperidin mehr abscheidet. Dann wird vom Krystallbrei abgesogen und mit Aether nachgespült und das Filtrat vom Aether befreit. Die Base siedet, zuletzt unter geringer Bräunung, unzersetzt bei 219—221° (uncorr.), ist aber durch wiederholtes Fractioniren nicht rein zu erhalten, vielmehr fielen die Stickstoffbestimmungen immer um mehrere Procent zu hoch aus. Nach vielen vergeblichen Bemühungen gelang es uns, ein reines Product vermittelt des Ferrocyans zu erhalten. Die Base wird daraus durch Natriumhydroxyd in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und destillirt.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$.

Procente: C 65.67, H 11.44, N 6.97.

Gef. » » 65.66, » 11.49, » 7.30.

Das salzsaure Salz, das äusserst leicht zerfliesslich ist, wurde erhalten, indem wir trockenes Chlorwasserstoffgas unter guter Kühlung in die absolut ätherische Lösung der Base einleiteten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$.

Procente: Cl 14.95.

Gef. » » 14.88.

Die Base liefert sehr gut krystallisirende Platin- und Golddoppelsalze. Das Platindoppelsalz, $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$, bildet lange orangefarbene Nadeln, die bei 134° schmelzen, das Goldsalz, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, das leicht ölig ausfällt, feine hellgelbe Blättchen vom Schmp. 96°.

Analysen: Berechnet für das Platinsalz.

Procente: Pt 23.99, N 3.46.

Gef. » » 24.006, » 3.48.

Berechnet für das Goldsalz.

Procente: Au 36.44.

Gef. » » 36.45.

Die Base reducirt Silberlösung leicht in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erhitzen, aber nur schwach. Von Additionsproducten wurden bis jetzt dargestellt das Jodmethylat, des sich sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur bildet, das Jodäthylat und das Brompropylat. Die letzteren bilden sich in guter Ausbeute nur im geschlossenen Rohr und bilden tafelförmige Krystalle.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{JCH}_3$.

Procente: J 37.03.

Gef. » » 37.02.

Das Jodmethylat schmilzt bei 119°, das Jodäthylat bei 123°. Auch Allyljodid und Monochloraceton werden leicht addirt.

Mit der Isolirung des Piperidoaldehyds, der, wie es scheint, sich leicht aus dem Acetal durch wasserfreie Oxalsäure bildet, sind wir noch beschäftigt. Das Studium der Einwirkung von Chloraceton auf Piperidin möchten wir uns vorbehalten.

Rostock, Universitätslaboratorium.

381. Ludwig Wolff: Antwort an C. Stoehr.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Von theoretischen Erwägungen geleitet hat Stoehr¹⁾ vor längerer Zeit einzelne meiner Angaben über Pyrazine und Piperazine in Zweifel gezogen, es aber unterlassen, seine Vermuthungen mit Hülfe des Experimentes auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Auf meine Entgegnung²⁾, in der ich solches Vorgehen als unberechtigt zurückwies, liess Stoehr kürzlich eine lange, wenig sachgemässe Erwiderung³⁾ folgen.

Ich halte es für überflüssig, hierauf speciell zu antworten.

Nur mit dem Pyrazin hat Stoehr neue Versuche angestellt, deren Resultate mit den von mir erhaltenen nicht übereinstimmen. Meine Antwort beschränkt sich auf eine einfache Zusammenstellung der diesbezüglichen Thatsachen.

Bald nach dem Erscheinen meiner vorläufigen Mittheilung, in der ich den Siedepunkt des Pyrazins bei 115° (730 mm Druck), den Schmelzpunkt bei 55° liegend angab⁴⁾, erfolgte die Veröffentlichung von Stoehr's Versuchen über das Pyrazin, welches durch Destillation von Piperazin über Zinkstaub bereitet war. Stoehr beschreibt die Base als eine bei ca. 138—140° siedende Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und hebt in einer durch meine Mittheilung veranlassten Nachschrift nochmals hervor, dass das Product nicht völlig rein sei, mithin noch nicht den richtigen Siedepunkt zeige. Trotzdem zog er den Schluss, der Siedepunkt des Pyrazins könne mit jenem des Pyridins nicht zusammenfallen.

1) Journ. f. prakt. Chem. 47, 439; 48, 18.

2) Diese Berichte 26, 1923.

3) Journ. f. prakt. Chem. 49, 392.

4) Die Siedepunktsbestimmung wurde mit 5 g durch die Analyse als rein erkanntem Pyrazin (aus der Dicarbonsäure) ausgeführt; später habe ich den Versuch mit Pyrazin aus Acetalamin wiederholt und den gleichen Siedepunkt beobachtet. Zur Schmelzpunktbestimmung diente Material, das destillirt und dann aus wenig Wasser in Form von Prismen erhalten worden war.