

95. Felix B. Ahrens und Georg Meissner: Ueber Dimethylpyrazin.

[Aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März.)

Wir haben das Dimethylpyrazin, Ketin, $C_6H_8N_2$ durch Elektrolyse von Isonitrosoaceton dargestellt und verfahren dabei folgendermaassen: 10 g Isonitrosoaceton wurden in 200 g 5-procentiger Schwefelsäure gelöst in eine Thonzelle als Kathodenraum gebracht, die von gleich starker Schwefelsäure umgeben war. Als Anode diente ein Platin-, als Kathode ein Blei-Blech. Die Kathodenstromdichte betrug 3—7 Amp. pro 100 qcm, die Spannung 4—6 Volt. Die Elektrolyse wurde bis zu sehr lebhafter Wasserstoffentwicklung fortgesetzt. Die Reactionsdauer betrug je nach der aufgewandten Stromdichte 3—5 Stunden. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die saure Flüssigkeit zur Entfernung unveränderten Isonitrosoacetons mit Aether ausgeschüttelt, darauf mit Alkali übersättigt und destillirt, so lange das Destillat noch stark alkalisch überging. Dann wurde das Destillat mit Salzsäure angesäuert und mit Quecksilberchloridlösung gefällt. Es krystallisirte ein schwer lösliches Salz in Blättchen aus, welches die charakteristische Zusammensetzung und die Eigenschaften des Dimethylpyrazin-quecksilberchlorides zeigte.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2 \cdot 2 HgCl_2$.

Procente: C 11.07, H 1.23, Hg 61.54.

Gef. » » 11.63, 1.63, » 61.9, 61.6.

Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wurde eine Lösung des Chlorhydrates erhalten, die sich beim Eindampfen indessen stark färbte. Sie wurde mit Kali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde aus der ätherischen Lösung die Base als narkotisch riechende Flüssigkeit von den bekannten Eigenschaften des Ketins erhalten.

Das Chlorhydrat $C_6H_8N_2 \cdot HCl$ wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine absolut ätherische Lösung der Base gewonnen. Es fällt dabei als weisses Pulver aus, welches sehr hygroskopisch ist und zur Zersetzung neigt.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 24.65.

Gef. » » 25.57.

Schliesslich wurden zur Identificirung noch die Platinsalze dargestellt, und diese durch Kochen mit Wasser in die Verbindung $(C_6H_8N_2)_2 \cdot PtCl_4$ übergeführt. Auch hier ergaben sich die bekannten Eigenschaften der entsprechenden Ketinsalze.

Der Verlauf der Reaction ist übrigens ein ziemlich schlechter, denn die Ausbeute an Dimethylpyrazin lässt nach dieser Methode viel zu wünschen übrig.

Wir hatten gehofft, bei der Elektrolyse des Isonitrosoacetons das Amidoaceton zu gewinnen, doch haben wir dasselbe im Reactionsproduct nicht einmal mit Sicherheit nachweisen können.

Breslau, im März 1897.

96. Felix B. Ahrens: Synthesen in der Piperidinreihe.

(I. Abhandlung.)

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über eine neue Base berichtet, welche durch Elektrolyse von Nitrosopiperidin an der Anode entsteht und welche nach den Elementaranalysen als Dipiperidyl $C_{10}H_{20}N_2$ vorläufig angesprochen wurde. Ich habe das Studium derselben fortgesetzt und die Methode ihrer Darstellung etwas abgeändert. Man löst 5 g Nitrosopiperidin in 60 g 30-procentiger Schwefelsäure und elektrolysiert diese Lösung im Anodenraume — einer Thonzelle, die von 30-procentiger Schwefelsäure umgeben ist. Als Elektroden dienen Platinbleche. Die elektrischen Grössen können ziemlich stark variiert werden; eine geeignete Anodenstromdichte ist 12—15 Amp. auf 100 qcm bei 4—5 Volt Spannung. Die Temperatur steigt während des Versuchs auf ca 60°. Die Reactionszeit ist zwei Stunden. Dass die Reaction sehr energisch verläuft, geht daraus hervor, dass ein Theil der Substanz zu Kohlendioxyd verbrennt, und zwar wurden im Mittel mehrerer Versuche aus 5 g Nitrosopiperidin 0.75 g Kohlendioxyd erhalten.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt; es hinterbleiben nach dem Abdestilliren des letzteren kleine Mengen eines bald krystallisirenden Oeles, welches aus Benzol-Ligroin in farblosen Blättchen gewonnen werden kann. Ihre Menge ist noch zu klein, um Identificirungsversuche vornehmen zu können.

Die ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit wird mit Barythydrat von Schwefelsäure befreit und dann mit Barythydrat stark alkalisch gemacht, worauf mit Wasserdampf so lange destillirt wird, als die Flüssigkeit noch alkalisch übergeht. Der Destillationsrückstand wird

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 1896, Heft 26.