

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.

mit Kohlendioxyd behandelt, filtrirt und eingedampft, wobei man ein harziges Barytsalz zurückbehält. Das Destillat wird mit Chloroform häufig ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels restirt ein dickes Oel, welches bald Krystalle abscheidet, die mit kaltem Aceton gewaschen und aus kochendem Aceton umkrystallisirt werden. So erhält man prachtvolle, grosse, wasserhelle, schwach narkotisch riechende, bei 96—97° glatt schmelzende Krystalle, die in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Die Analyse dieser Krystalle ergab:

Analyse: Ber. für C_5H_9N

Procente: C 72.23, H 10.86, N 16.86.

Gef. > > 72.5, 72.4, 71.9, » 11.4, 11.2, 11.0 > 17.3.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung in Benzol ergab im Mittel 178. Demnach kommt der Base die Formel eines Diperideins $C_{10}H_{18}N_2$ zu¹⁾.

Die Base ist völlig luftbeständig; sie zieht keine Kohlensäure an. Einfache oder Doppelsalze waren nicht zu erhalten. Bemerkenswerth ist ihre grosse Reductionsfähigkeit gegen Gold- und Silber-Lösungen. Ein Versuch, durch Kochen mit Goldchloridlösung, ein Oxydationsproduct zu erhalten, scheiterte. Wohl schieden sich grosse Mengen Gold ab, doch liess sich aus dem Filtrate davon nichts Brauchbares isoliren. Wird die Lösung der Base in Schwefelkohlenstoff mit einer ebensolchen Lösung von Brom versetzt, so tritt Entfärbung und Abscheidung eines öligen Bromproductes ein.

Giebt man zur trocknen ätherischen Lösung der Base eine Lösung von Benzoylchlorid in absolutem, über Natrium destillirtem Aether, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der schleunigst mit Aether zu waschen und im Vacuum zu trocknen ist, weil die Verbindung, so lange sie feucht ist, sehr leicht verharzt. Das trockne Salz schmilzt bei 145—147° und stellt das Chlorhydrat einer Monobenzoylverbindung dar:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}N_2(C_7H_5O) \cdot HCl$.

Procente: Cl 11.5.

Gef. > > 11.46.

Demnach ist das eine Stickstoffatom der Base jedenfalls secundärer Natur.

Die aus diesem Chlorhydrat abgeschiedene Benzoylverbindung war ein farbloser dicker Syrup; ein Versuch, hierauf nochmals Benzoylchlorid einwirken zu lassen, führte zu keinem Ergebnisse.

¹⁾ Die früheren Analysen, welche zur Formel $C_{10}H_{20}N_2$ führten, waren mit Krystallen ausgeführt, welche durch Verdunsten des Lösungsmittels erhalten waren, da die Krystallisirbarkeit aus Aceton noch unbekannt war. Sie waren deshalb augenscheinlich nicht ganz rein.

Zur Aufklärung der Constitution der Base wurde dieselbe mit Zinn und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur reducirt. Die Reduction verläuft schnell und glatt. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnete Flüssigkeit wurde eingedampft, und so ein theils festes, theils syrupöses Chlorhydrat gewonnen. Diese Salze gehörten zweien verschiedenen Basen an, unter denen sich Piperidin nicht befand. Die Trennung derselben ist durch die Platindoppelsalze leicht zu vollführen. Die ziemlich stark verdünnte wässrige Lösung des Salzgemisches wird mit genügenden Mengen Platinchlorid versetzt und Alkohol zugegeben. Es fällt dann schnell und fast vollständig ein hell oranges Krystallpulver aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 253—54° erhalten wird. Aus dem concentrirten Filtrate scheiden sich rothe, derbe Krystalle ab, die, nach dem Umkrystallisiren, bei 230° lebhaft aufschäumen. Die beiden Salze gehören isomeren Basen an. Das erstere Salz scheidet sich aus heissen wässrigen, concentrirten Lösungen in kleinen Blättchen und Schuppen ab, die bei 253—54° unter Zersetzung schmelzen und hat nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$.

Analyse: Ber. für $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: C 19.5, H 4.56, Pt 31.6, H_2O 5.86.

Gef. « « 19.5, « 4.8, « 32.0, « 5.83.

Durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wird das Chlorhydrat als nicht krystallisirender Syrup erhalten. Auch Brom- und Jodhydrat konnten bislang nicht krystallisirt erhalten werden.

Das Golddoppelsalz $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ krystallisirt aus der wässrigen Lösung der Componenten schnell in Nadelchen aus, die nach vorherigem Sintern bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Das Umkrystallisiren desselben macht Schwierigkeiten.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$.

Procente: Au 44.43.

Gef. » » 44.44.

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt nach dem Zusammengeben ziemlich verdünnter Lösungen des Chlorhydrates mit Sublimat allmählich in Nadeln heraus. Löst man es in heissem Wasser, so scheidet es sich beim Erkalten als Oel aus; löst man es in Alkohol, von dem es sehr leicht aufgenommen wird, so hinterbleibt es nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels ebenfalls als Oel, das aber krystallisirt. Aus verdünntem Alkohol wurde es auch nur als Oel erhalten. Auf eine Analyse wurde deshalb verzichtet.

Aus dem Chlorhydrat wurde durch Kali die freie Base dargestellt und der Lösung durch Aether entzogen. Nach dem Trocknen über Kali und dem Abdestilliren des Aethers wurde die Base als farbloser Firniss erhalten, der noch nicht fest geworden ist. Leitet man

in die trockne Aetherlösung der Base Kohlendioxyd, so scheidet sich das Carbonat als weisses Pulver aus, welches sehr zerfliesslich ist. Die Base riecht kaum, erst beim Erwärmen zeigt sie angenehmen Fruchtäthergeruch. Sie scheint sich mit Acetanhydrid zu verbinden, doch ist das Product auch noch nicht fest erhalten worden. Mit salpetriger Säure liefert sie ein mit Aether ausschüttelbares dickes, gelbes Oel, wahrscheinlich eine Nitrosoverbindung.

Das oben erwähnte zweite Platindoppelsalz bildet schöne grosse Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 220° sich zu schwärzen beginnen und bei 230° lebhaft aufschäumen.

Analyse: Ber. für $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Procente: C 19.5 H 4.56, Pt 31.6, H_2O 5.86.

Gef. » » 19.55, » 4.5, » 31.8 » 6.00.

Das Golddoppelsalz $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$ bildet schöne, grosse, spröde Nadeln und ist leicht umzukrystallisiren. Es schmilzt bei 218--219° unter völliger Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: Au 45.26, H_2O 2.08.

Gef. » » 45.20, » 2.10.

Das Quecksilberdoppelsalz scheidet sich allmählich in kleinen, unansehnlichen Warzen ab.

Aus dem Platinsalze wurde durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates das

Chlorhydrat $C_5H_{11}N.HCl$ in luftbeständigen Nadeln erhalten. Sie wurden aus Aether-Alkohol unkrystallisirt und erwiesen sich beim Erhitzen als sehr beständig. Bei 280° zeigten sie kaum eine sichtbare Veränderung.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N.HCl$.

Procente: C 49.58, Cl 29.12.

Gef. » » 49.60, » 29.50.

Das Bromhydrat $C_5H_{11}N.HBr$ wird durch Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des Abdampfrückstandes aus Aether-Alkohol gewonnen. Es bildet luftbeständige Nadeln, die bis 270° nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N.HBr$.

Procente: C 36.74, H 7.23.

Gef. » » 36.64, » 7.37.

Aus der Lösung des Chlorhydrates wurde durch Kali die Base in Freiheit gesetzt und mit Aether der Lösung entzogen. Nach dem Trocknen der Lösung über festem Kali und Abdestilliren des Aethers blieb die Base als Oel zurück, welches nach einiger Zeit krystallisirte; die Krystalle machten aber auch nach längerem Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator keinen ganz festen Eindruck; sie waren weich und etwas feucht. Sie sind hygroskopisch. Beim Erwärmen zeigt auch

diese Base angenehmen Fruchtäthergeruch. Beim Einleiten von Kohlensäure in die absolut ätherische Lösung der Base scheidet sich ein weisses, pulveriges Carbonat ab, das sehr zerfliesslich ist.

Ein Versuch, die beiden Basen durch Erhitzen mit Salzsäure in einander überzuführen, schlug fehl.

Da das vorhandene Material aufgebraucht ist, und die Herstellung genügender Mengen neuen Materials einige Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich schon vor Abschluss der Arbeit die bisherigen Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft mittheilen wollen. Die Fachgenossen bitte ich, mir die ungestörte Ausarbeitung dieser Reaction für einige Zeit überlassen zu wollen und füge hinzu, dass die Untersuchung homologer Nitrosopiperidine in gleicher Richtung in meinem Laboratorium bereits in Angriff genommen ist.

Breslau, im März 1897.

97. J. Wetzel: Ueber eine neue Wasserstrahlluftpumpe.

(Eingegangen am 9. März.)

Die neue Wasserstrahlluftpumpe unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von anderen Constructionen, dass bei derselben von der Eigenschaft der saugenden Wirkung des fallenden Strahles eine mehrfache Anwendung gemacht und demgemäss der Effect ein wesentlich grösserer wird.

Die Wirkung der neuen Luftpumpe ist nach zwei Seiten derjenigen der alten Constructionen überlegen, und zwar hinsichtlich des Wasserverbrauchs und der erforderlichen Zeit, wie folgende Versuchsergebnisse beweisen. Es wurde ein Gefäss von 3 L Raumgehalt evacuir; Barometerstand 752 mm, Temperatur des Wassers 5°C.

Neues Modell			Altes, gut ausgeführtes Modell		
Zeit in Minuten	Höhe der Hg-Säule in mm	Wasserverbrauch in L	Zeit in Minuten	Höhe der Hg-Säule in mm	Wasserverbrauch in L
3	720	—	3	636	—
4	742	—	4	676	—
5	745	27½	5	702	—
—	—	—	10	735	—
—	—	—	18	743	80