

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. Emil Fischer und Karl Zach: Verwandlung der *d*-Glucose in eine Methylpentose. — Vorgetragen von Hrn. E. Fischer.
2. Walther Löb: Neue Untersuchungen über die chemische Wirkung der dunklen Entladung. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:

W. Will.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Mitteilungen.

476. J. v. Braun und A. Schmatloch: Zur Kenntnis der cyclischen Imine. VII. Über das sogenannte γ -Picolin von Ahrens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

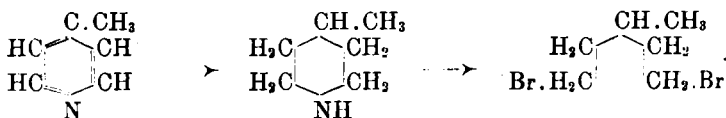
(Eingegangen am 29. November 1912.)

Von den Alkylderivaten des Pyridins ist bekanntlich nur die α -Methylverbindung relativ leicht zugänglich; schwieriger zu fassen ist das β -Picolin; und besonders schwer gestaltet sich die Gewinnung von ganz reinem γ -Picolin; denn der Weg führt, wie vor Jahren Ladenburg gezeigt hat¹⁾, über das Platinsalz, das einem Reinigungsprozeß unterworfen werden muß. Es bedeutete daher einen nicht unwesentlichen Fortschritt in der Chemie der Steinkohlenteer-Basen, als vor sieben Jahren Ahrens zeigte²⁾, daß γ -Picolin aus der um 140° siedenden Teerbasenfraktion leicht gewonnen werden kann, indem man es — nach Entfernung von α, α' -Dimethylpyridin mit alkoholischer Salzsäure — in passender Konzentration mit Quecksilberchlorid fällt. Daß in dem so gewonnenen Produkt γ -Methylpyridin zweifellos enthalten ist, folgt aus seiner Fähigkeit, sich mit Aldehyden zu kondensieren, ob aber und in welcher Menge daneben noch die isomere gleichsiedende β -Methylverbindung vorhanden ist, das läßt sich aus den Ahrensschen Versuchen gar nicht entnehmen.

Zur Entscheidung dieser Frage, die für die Untersuchungen des einen von uns über die cyclischen Imine von nicht geringem Interesse war, wählten wir nicht den nächstliegenden Weg des Abbaus zu den Pyridincarbonsäuren, und zwar taten wir es aus dem Grunde nicht, weil sich nach Pinners Beobachtungen³⁾ Nicotinsäure neben Isonicotinsäure nicht gut rein isolieren läßt. Wir schlugen vielmehr den

¹⁾ A. 247, 1 [1888]. ²⁾ B. 38, 155 [1905]. ³⁾ B. 33, 1225 [1900].

Weg der Reduktion zum hydrierten Pyridinderivat und dessen Aufspaltung durch Bromphosphor ein; dabei hofften wir, daß, wenn nicht allzu erhebliche Mengen β -Picolin im Ausgangsmaterial enthalten sein würden, das dem γ -Picolin entsprechende 3-Methyl-1.5-dibrom-pentan,



sich vielleicht in reiner Form würde herausarbeiten und somit das nach Ahrens dargestellte γ -Picolin für eine Reihe synthetischer Versuche verwenden lassen.

Wird genau nach der Vorschrift von Ahrens dargestelltes Picolin reduziert und das Reduktionsprodukt benzyliert, so erhält man die Benzoylverbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N.CO.C}_6\text{H}_5$ als einheitlich unter 17 mm Druck bei 189—190° siedende farblose zähe Flüssigkeit, die auch nach längerem Abkühlen nicht erstarrt.

0.1546 g Sbst.: 0.4353 g CO_2 , 0.1282 g H_2O . — 0.2654 g Sbst.: 16.0 ccm N (21°, 751 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. C 76.85, H 8.37, N 6.89.

Gef. » 76.79, » 8.55, » 6.76.

Wenn man sie in der früher beim Piperidin¹⁾ und α -Pipicolin²⁾ beschriebenen Weise mit Phosphorpentabromid destilliert und das Destillat mit Bromwasserstoffsäure verseift, so resultiert eine flüssige Bromverbindung, die durch Fraktionieren zerlegt werden kann: 1. in einen unter 19 mm im wesentlichen bei 115—120° und 2. in einen viel geringeren um 150° siedenden Teil.

Fraktion 2 besitzt die Zusammensetzung eines Tribromids, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$ ($d_4^{20} = 1.9305$):

0.4206 g Sbst.: 0.3407 g CO_2 , 0.1819 g H_2O . — 0.2650 g Sbst.: 0.4630 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$. Ber. C 22.29, H 3.40, Br 74.31.

Gef. » 22.09, » 3.52, » 74.35,

und enthält zwei zu einander benachbarte Bromatome; denn in derselben Weise, wie dies früher für 1.4.5-Tribromhexan, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{.CHBr} \text{.CHBr} \text{.CH}_3$ ³⁾ und 1.3.4-Tribrombutan⁴⁾, $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{.CHBr} \text{.CH}_2 \text{.Br}$, gezeigt worden ist und wie demnächst noch an weiteren Beispielen gezeigt werden wird, erhält man mit Magnesium eine ungesättigte Mag-

¹⁾ B. 37, 3210 [1904].

²⁾ B. 44, 1039 [1911].

³⁾ B. 44, 1039 [1911].

⁴⁾ B. 44, 3699 [1911].

nesiumbromverbindung, die mit Kohlendioxyd eine ungesättigte bei 218—221° siedende Säure $C_6H_{11}.CO_2H$ liefert.

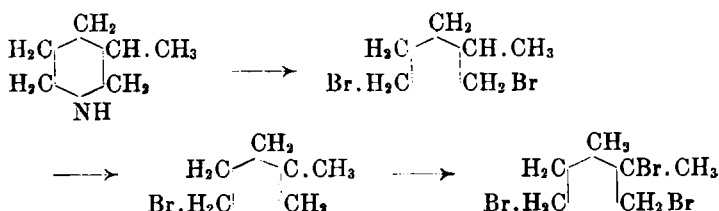
0.1286 g Sbst.: 0.3103 g CO_2 , 0.1126 g H_2O .

$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65.62, H 9.38.

Gef. » 65.81, » 9.80.

$d_4^{20} = 0.9406$, $n_D = 1.4442$, Mol.-Ref. = 36.16 ($C_7H_{12}O_2$ ber. 35.64).

Die Konstitution der Säure durch Oxydation festzulegen, war uns leider nicht möglich, denn selbst bei Anwendung von fast 400 g Benzoylpipicolin als Ausgangsmaterial konnten wir nur wenig mehr als 10 g ganz reines Tribromid isolieren; wir halten es indessen für im höchsten Grade wahrscheinlich, daß das Tribromid seine Entstehung dem β - und nicht dem γ -Picolin verdankt¹⁾,



und der Säure daher die Formel $CO_2H.(CH_2)_3.C(CH_3):CH_2$ zukommt.

Unsere Hoffnung, daß fast das gesamte im Ausgangsmaterial enthaltene β -Picolin zur Tribromidbildung verbraucht würde und somit die Fraktion von 115—120° reines 3-Methyl-1.5-dibrom-pentan darstellen könnte, erwies sich leider als vollkommen trügerisch.

Die Flüssigkeit, deren Ausbeute ca. 25% der theoretischen beträgt, besitzt zwar die genaue erwartete Zusammensetzung:

0.2324 g Sbst.: 0.2513 g CO_2 , 0.0969 g H_2O . — 0.2909 g Sbst.: 0.4492 g AgBr.

$C_6H_{12}Br_2$. Ber. C 29.51, H 4.92, Br 65.57.

Gef. » 29.49, » 5.10, » 65.68.

$d_4^{20} = 1.608$;

sie liefert zwar mit Cyankalium ein recht einheitlich bei 171—174° (10 mm) siedendes Dinitril, $C_6H_{12}(CN)_2$,

0.1472 g Sbst.: 26.5 ccm N (20°, 752 mm),

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.27,

welches beim Verseifen eine bei schneller Destillation im Vakuum unzersetzt siedende Säure $C_6H_{12}(CO_2H)_2$ ergibt.

¹⁾ Vergl. die analoge Entstehung des Tribromhexans aus α -Pipicolin, B. 44, 1039 [1911].

0.1366 g Subst.: 0.2756 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.17, H 8.05.

Gef. » 55.03, » 8.37.

Diese letztere ist aber flüssig, erstarrt auch nach wecheulangen Stehen nicht und ist auch nach dem Impfen mit reiner γ -Methylpimelinsäure nicht zum Krystallisieren zu bringen. Genau so resistent erweist sie sich bei Impfversuchen mit β -Methylpimelinsäure und dürfte ein annähernd äquimolekulares Gemenge der beiden Säuren darstellen; denn, wie wir mit reinen, uns von Hrn. Prof. Einhorn freundlichst zur Verfügung gestellten Proben der beiden Säuren feststellen konnten, erniedrigen sie gegenseitig ihre Schmelzpunkte so, daß beim Molekularverhältnis 1:1 eine auch in Eis flüssig bleibende Mischung resultiert. Jedenfalls folgt daraus, daß das mit Hilfe von Quecksilberchlorid dargestellte γ -Picolin nichts weniger wie einheitlich ist, und die Ahrenssche Reinigungsmethode erscheint leider völlig illusorisch.

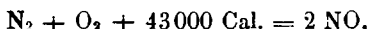
477. Franz Fischer und Emil Hene: Über den Chemismus der Stickoxyd-Bildung im Hochspannungsbogen.

[Aus dem Elektrochem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. November 1912.)

I.

Seitdem sich die Technik mit der Herstellung von Stickoxyden aus Luft befaßt, sind auch zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten erschienen, die das Studium der Stickoxyd-Bildung bei hoher Temperatur zum Gegenstande haben. Man nimmt heute an, daß die Reaktion nach der Gleichung:



also unter Energieaufnahme verläuft. Es ist ferner insbesondere durch die bekannten Arbeiten von Nernst und auch von Haber gezeigt worden, daß die Konzentration des entstehenden Stickoxydes mit der Temperatur wächst, so wie es die Thermodynamik für Systeme verlangt, die sich unter Energieaufnahme bilden. Daß das Massenwirkungsgesetz gilt, haben Le Blanc und Nüranen¹⁾ gezeigt, indem sie für verschiedene Stickstoff-Sauerstoff-Gemische die erreichbaren Stickoxyd-Konzentrationen ermittelten.

¹⁾ Z. El. Ch. 13, 297 [1907].