

Freie Säure.

Aus 1 g Chlorhydrat haben wir in der üblichen Weise mit Silbersulfat die freie Nipicotinsäure dargestellt. Die von anorganischen Substanzen befreite wäßrige Lösung wurde im Exsiccator eingengt, und als die Abscheidung von Krystallen begann, mit Alkohol versetzt. Dabei schied sich die freie Säure vollends als schneeweiße Krystallmasse ab. Unter dem Mikroskop kurze Stäbchen. Die Substanz ist krystallwasserhaltig. Sie schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung ohne Verkohlung bei 328°.

Ladenburg gibt Verkohlung an.

0.2976 g luftt. Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0358 g.

$C_6H_{11}NO_2 + H_2O$ (147.10). Ber. H_2O 12.24%. Gef. H_2O 12.03%.

0.0903 g Sbst.: 0.1840 g CO_2 , 0.0696 g H_2O .

$C_6H_{11}NO_2$ (129.09). Ber. C 55.77, H 8.59.

Gef. C 55.57, H 8.62.

Ladenburg hatte eine Prüfung auf Krystallwasser nicht vorgenommen.

29. A. Gutmann: Über die Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln auf Jodoform.

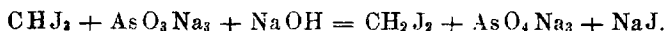
(Eingegangen am 17. Oktober 1918).

In einer früheren Abhandlung dieser Berichte¹⁾ habe ich gezeigt, daß Cyanhalogene Arsenit zu Arsenat zu oxydieren vermögen unter Bildung von Halogenid und Cyanid nach:



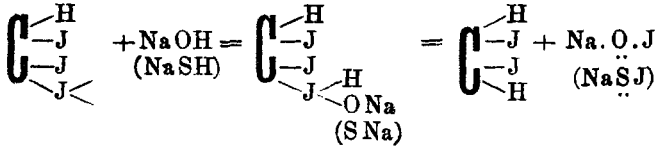
Diese oxydierenden Eigenschaften der Cyanhalogene habe ich damit erklärt, daß das Halogen in den Cyanhalogenen höherwertige, superoxydartige Eigenschaften besitzt und den Cyanhalogenen daher die Konstitution $C \equiv N - Hg$ zukommt.

Wie nun aus dem Folgenden hervorgeht, hat im Jodoform ein Jodatome gleichfalls diese oxydierenden Eigenschaften, also Arsenit zu Arsenat, Antimonit zu Antimoniat und Stannit zu Stannat zu oxydieren unter Bildung von Methylenjodid nach:



¹⁾ B. 42, 8628 [1909].

Dabei ist als Zwischenphase die Bildung von $\text{Na}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$ bzw. $\text{Na}\ddot{\text{S}}\text{Cl}$ (geschwefeltes unterchlorigsaures Natrium) anzunehmen nach:



Diese oxydierende Eigenschaft des Jodoforms ist um so auffälliger, als das analog zusammengesetzte Chloroform bekanntlich reduzierende Eigenschaften besitzt; denn es reduziert Fehlingsche Lösung zu rotem Cuprooxyd.

Versuche.

Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf Jodoform.

In eine Auflösung von 35 g As_2O_3 in 200 g 40-proz. Natronlauge und 100 g Wasser werden 20 g Jodoform eingetragen, wobei unter Selbsterwärmung sofort Reaktion eintritt. Das Jodoform wird dunkler gelb und weich. Außerdem ist der süßliche Geruch nach Chloroform wahrnehmbar. Das zum Teil auf der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit schwimmende Jodoform bedeckt sich mit einer rotbraunen Schicht, welche beim Durchschütteln verschwindet, aber beim ruhigen Stehen an der Oberfläche sich sofort wieder bildet. Unter fleißigem Umschütteln wird nun die Reaktionsflüssigkeit in einem gut schließenden Glasstopfenglas im Wasserbade solange erhitzt, bis das gelbe Jodoformpulver vollständig verschwunden ist. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer festen Masse feiner glänzender Nadeln, welche die Reaktionen von tertiärem Natriumarsenat geben (Magnesiämischung fällt den bekannten Niederschlag, der sich in Essigsäure löst. Beim Erwärmen mit Jodkaliumlösung und Salzsäure tritt sofort Jodabscheidung ein). Am Boden sitzt Methylenjodid als fast farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 3.331. Beim Erhitzen für sich erleidet das Methylenjodid Zersetzung, indem es sich bei 120° bereits gelb, später braun und längst vor dem Siedepunkt, der zwischen 168° und 170° liegt, tief violettblau färbt. Mit alkoholischer Silberlösung digeriert, entsteht gelbes Jodsilber. Die Ausbeute an Methylenjodid betrug bei Anwendung von 20 g Jodoform 26 g, berechnet 26.8 g.

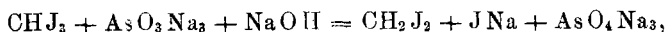
Über den Verlauf der Reaktion zwischen tertiärem Natriumarsenit und Jodoform.

3.94 g CHJ_3 ($= \frac{1}{100}$ Mol.) wurde mit in 10-fachem Überschuß vorhandenem Natriumarsenit und konzentrierter Natronlauge behan-

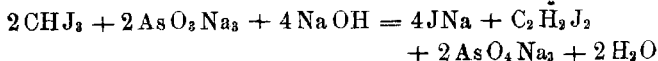
delt, die wäßrige Lösung vom Öl getrennt und auf 1000 ccm verdünnt.

25 ccm dieser Lösung verbrauchten zur Titration des Jods (des gebildeten Jodnatriums) nach Volhard 2.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung; hiernach erforderte $\frac{1}{100}$ Mol. CHJ_3 104 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung.

Das nach der Gleichung:



gebildete JNa würde 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung brauchen, während das aus $\frac{1}{100}$ Mol. CHJ_3 nach der Gleichung:



gebildete NaJ 200 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlösung verlangt.

Hiernach ist also die Reaktion nach der ersten Gleichung verlaufen.

Einwirkung von Antimonit auf Jodoform.

In eine Lösung von Natriumantimonit, hergestellt durch Auflösen von 13 g Antimonylnatriumtartrat in überschüssiger Natronlauge, werden 8 g Jodoform eingetragen. In der Kälte findet keine sichtbare Einwirkung statt. Beim Erwärmen im Wasserbade tritt jedoch bald der süßliche Geruch nach Chloroform auf. Durch stärkeres Erhitzen und unter fleißigem Umschütteln verschwindet allmählich das gelbe Jodoform. Am Boden sitzt als Öl das Methylenjodid und in der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit hat sich Natriumpyroantimoniat als weißes, krystallinisches Pulver abgeschieden.

Einwirkung von Natriumstannit auf Jodoform.

In eine frisch bereitete, im doppelten Überschuß sich befindende Lösung von Natriumstannit wird Jodoform eingetragen. Es findet bereits in der Kälte Einwirkung statt. Das Jodoform wird dunkler und schmierig, und es tritt der Geruch nach Chloroform auf. Beim Erhitzen verschwindet allmählich das Jodoform. Am Boden sitzt das Methylenjodid als farbloses Öl.

Einwirkung von Natriumsulfid auf Jodoform.

Jodoform, in absolutem Alkohol gelöst, gibt, mit einer im Überschuß sich befindenden, frisch bereiteten, farblosen Lösung von Natriumsulfid (polysulfidfrei) vermischt, bereits in der Kälte eine rotbraune Lösung, welche sich auf Zusatz von Wasser milchigweiß trübt: Schwefel (mit Cyankalium und Lauge erhitzt, entsteht eine farblose Lösung, welche auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid sich blut-

rot färbt). Die alkoholische rotbraune Lösung färbt sich beim Erwärmen vorübergehend tief dunkelrot und wird schließlich unter Abscheidung von gelblichen Flocken wieder hellgelb. Dabei tritt ein schwacher Geruch von Mercaptan auf.

Jodoform, mit einer polysulfidfreien, frisch bereiteten wäßrigen Lösung von Natriumsulfid und Kaliumcyanid erhitzt, gibt mit Salzsäure und Eisenchlorid eine blutrote Lösung von Rhodaneisen.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumsulfit wird von Jodoform weder in der Kälte noch beim Erwärmen, auch nicht nach Zusatz von Alkalilauge, zu Sulfat oxydiert.

Über die Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf Bromoform werde ich bei anderer Gelegenheit berichten.

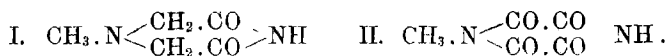
Weißenburg in Bayern, im Oktober 1918.

30. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der Ketopiperazine.

VII. Mitteilung¹⁾. F. Blumer: Einwirkung von Oxalylchlorid auf Alkyl-oxamide.

(Eingegangen am 19. Juli 1918.)

In einer früheren Mitteilung haben wir den Übergang der 3.5-Diketo-piperazine in die Tetraketo-piperazine beim Nitrieren feststellen können²⁾; das Methylimino-diacetimid (I.) ergab hierbei das 2.3.5.6-Tetraketo-1-methyl-hexahydro-1.4-diazin (II.), dessen Konstitution wir erst jetzt einwandfrei feststellen konnten, durch die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Methyl-oxamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Das erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit dem Nitrierungsprodukt des Methylimino-diacetimids. Die analoge Reaktion des Oxalylchlorids mit dem Äthyl-oxamid führte zu dem entsprechenden Äthyl-tetraketopiperazin. Diese Reaktion führt jedoch nur dann zu den Tetraci-piperazinen, falls ohne Lösungsmittel gearbeitet wird; bei Gegenwart von Benzol reagiert das Oxalylchlorid unter Bildung von Carbonylverbindungen, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2 \text{CO}$. Es gelang uns vorläufig hingegen nicht, bei analoger Arbeitsweise das Oxalylchlorid mit dem Oxamid selbst in Reaktion zu bringen.



¹⁾ Vergl. VI. Mitteilung, B. 50, 1701 [1917]. ²⁾ B. 49, 1037 [1916].