

man hierauf Rücksicht nehmen muß. Das Dekahydro-chinolinium-piperidinium-bromid ist leicht in Wasser löslich und schmilzt bei 225<sup>0</sup>.

0.1939 g Sbst.: 0.1262 g AgBr. — C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>NBr. Ber. Br 27.73. Gef. Br 27.70.

Auch die Umsetzung des Dekahydro-chinolins mit ε-Chloramylbenzamid vollzieht sich schneller als in den beiden vorhin behandelten Reihen. Die dickölige, nicht krystallisierende Verbindung 11 liefert beim Verseifen mit Salzsäure das N-ε-Aminoamyl-dekahydro-chinolin als ein ziemlich geruchloses, farbloses, dickes, in Wasser nur wenig lösliches Öl, dessen Dichte wesentlich höher ist ( $d_4^{17} = 0.956$ ) als die der zwei anderen Aminoamyl-Basen.

0.1151 g Sbst.: 0.3152 g CO<sub>2</sub>, 0.1342 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.93, H 12.60. Gef. C 74.67, H 13.0.

Die Salze, Acidylverbindungen und sonstige Derivate der Base, die wir in zahlreichen Vertretern darzustellen versuchten, erwiesen sich alle als ölig bzw. (wie z. B. der Phenyl-thioharnstoff) als amorph und unscharf schmelzend; nur dickölig konnten wir ferner das Produkt der erschöpfenden Methylierung fassen, dessen Platinsalz sich zwar analytisch rein erwies (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 28.27. Gef. Pt 28.0), jedoch amorph war und sich von 235<sup>0</sup> bis gegen 268<sup>0</sup> verfärbte und zersetzte.

Eine Base von ganz ähnlichen Eigenschaften ihrer Derivate erhielten wir, als wir das Bromid 10 in der beschriebenen Weise der Einwirkung von Ammoniak unterwarfen. Der äther-lösliche Teil des Reaktionsproduktes, der nach dem Abdestillieren des Piperidins und Dekahydro-chinolins im Vakuum um 170<sup>0</sup> siedete und die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub> besaß, ließ die Isolierung keines einzigen krystallisierten Salzes zu, gab ein öliges Jodmethylat und ein, wie vorhin beschrieben, unscharf schmelzendes, diesem entsprechendes Platinsalz. Ein bündiger Beweis für die Identität der beiden Amine läßt sich somit daraus nicht ableiten, wenn es auch in hohem Maße wahrscheinlich ist, daß eine solche vorliegt.

## 282. Ludwig Anschütz: Über Hochvakuum-Destillation mit Hilfe von flüssiger Luft und Silica-Gel.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juni 1926.)

Zur Herstellung der für Hochvakuum-Destillationen erforderlichen Kathodenlicht-Leere bedient man sich in den Laboratorien meist einer Geryk-Ölpumpe<sup>1)</sup> 2), einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe nach Volmer<sup>3)</sup> oder aber der Adsorptionsfähigkeit mit flüssiger Luft gekühlter aktiver Kohle<sup>4)</sup>.

Neben den beiden erstgenannten Methoden hat das auf die Benutzung von flüssiger Luft gegründete Verfahren vor allem deshalb bis heute seinen Platz behauptet, weil es sich mit sehr geringen Mitteln durchführen läßt. Dies gilt besonders, seitdem die flüssige Luft leicht zugänglich geworden ist.

1) Auch andere Modelle sind im Gebrauch; vergl. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 552.

2) vergl. E. Fischer und C. Harries, B. 35, 2158 [1902].

3) B. 52, 804 [1919]; ein anderes Modell empfahl in neuester Zeit L. Dunoyer, C. r. 182, 686 [1926]; C. 1926, I 3168.

4) Alfred Wohl und M. S. Losanitsch, B. 38, 4149 [1905].

Ein weiterer Vorteil, den diese Methode gewährt, besteht darin, daß alle bei Destillationen etwa auftretenden, leichtflüchtigen und stark angreifenden Körper unschädlich gemacht werden. Spalten sich z. B. beim Erhitzen einer Substanz große Mengen von Chlorwasserstoff ab, so lassen sich diese nicht durch eine Kohlensäure-Äther-Kältemischung festhalten<sup>5)</sup>. Hier ist die Hochvakuum-Destillation vermittels flüssiger Luft das Gegebene.

Die soeben geschilderten Verhältnisse (Abspaltung von HCl aus dem Destillationsgut) lagen bei zahlreichen Versuchen vor, über die andernorts teils schon berichtet ist, teils noch Mitteilung erfolgen soll<sup>6)</sup>. Die zu den Hochvakuum-Destillationen erforderliche flüssige Luft stellte die Zweigstelle Kassel-Bettenhausen der Vereinigten Sauerstoffwerke G. m. b. H. zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle herzlich danken möchte. Die Erfahrungen, welche sich aus meinen Versuchen bei einer Abänderung der bisher üblichen Methodik, sowie bei Anwendung eines neuen Adsorptionsmittels ergaben, sollen hier kurz besprochen werden.

Als zweckmäßigstes Verfahren der Destillation im Hochvakuum mit Hilfe von flüssiger Luft erwies sich eine Kombination der beiden Methoden, die einerseits E. Erdmann<sup>7)</sup>, andererseits A. Wohl und M. S. Losanitsch<sup>4)</sup>, fußend auf Beobachtungen von Tait und Dewar<sup>8)</sup>, vorgeschlagen haben. Man bedient sich also gleichzeitig der Kondensation einer die Apparatur anfüllenden Kohlensäure-Atmosphäre, sowie der Adsorptionsfähigkeit eines tief gekühlten, aktiven Stoffes. Hierdurch läßt sich eine derart gesteigerte Wirkung erzielen, daß es weder notwendig ist, etwa in der Destillations-Anlage neben Kohlendioxyd vorhandene Luft völlig zu beseitigen<sup>9)</sup>, noch die Gummiverbindungen mit Gummilösung zu dichten, wie dies früher wiederholt empfohlen wurde.

Über die Versuchs-Anordnung gibt die Zeichnung auf S. 1793 Aufschluß.

Sobald mit Hilfe einer Wasserstrahl-Pumpe ein einigermaßen beständiges Vorvakuum von 10–15 mm Hg erzeugt ist, kann der Apparat geschlossen

<sup>5)</sup> Die übliche Schutzkühlung versagt, da mit ihrer Hilfe die Sättigungs-Tension des Chlorwasserstoffs nicht genügend herabgesetzt werden kann (sie beträgt selbst bei  $-110^{\circ}$  noch 138 mm Hg).

<sup>6)</sup> Es handelte sich um die Darstellung des als Ausgangsmaterial in größeren Mengen benötigten Salicylchlorids; vergl. L. Anschütz, A. **439**, 269 [1924].

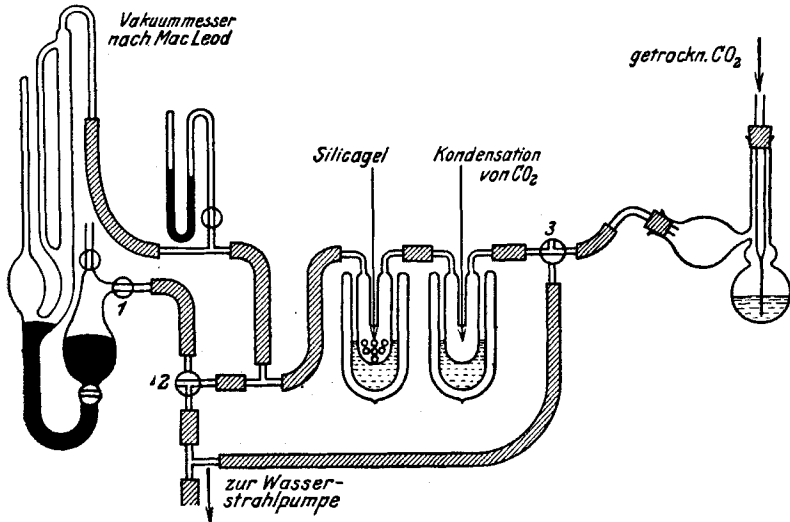
<sup>7)</sup> B. **36**, 3456 [1903]; dieses Verfahren wurde in der Form angewandt, die ihm Richard Anschütz und Rudolf Böcker (A. **368**, 78 [1909]; vergl. auch Inaug.-Dissertat. von R. Böcker, Bonn 1905, S. 40) gegeben haben. Eine ähnliche Versuchs-anordnung hat auch Josef Houben, B. **52**, 1460 [1919], empfohlen.

An dieser Stelle sei noch der bereits im Jahre 1865 von Wilhelm Körner (A. **137**, 201 [1866]; Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **20**, 139 [1865]) angegebenen eigenartigen Methode der Minderdruck-Destillation gedacht, bei welcher der Apparat mit Kohlensäure gefüllt und diese sodann durch Kalilauge absorbiert wird. Körner hat auf diese Weise bei 4.5 mm Druck destilliert (Z. [2] **5**, 319 [1869]). Auf dem gleichen Prinzip beruht das von F. Krafft, B. **37**, 95 [1904], vorgeschlagene Verfahren.

<sup>8)</sup> Tait und Dewar haben sich bereits im Jahre 1875 der Adsorptionsfähigkeit ausgeglühter Holzkohle zur Erzeugung hoher Vacua bedient (Nature **12**, 217 [1875]). Später zeigte Dewar, daß sich dieses Verfahren wesentlich verbessern läßt, wenn man die aktive Kohle mit flüssiger Luft kühlt (Proc. Roy. Soc. **74**, 122 [1905]; C. r. **139**, 261 [1904]).

<sup>9)</sup> Dies ist bei dem Verfahren von E. Erdmann, auch wenn man es nach R. Anschütz und R. Böcker oder nach J. Houben modifiziert, nicht zu umgehen.

werden (vermittels des in der Skizze mit 2 bezeichneten Dreiwege-Hahns) und die Kühlung mit flüssiger Luft beginnen. Nach wenigen Minuten hat sich sodann ein Vakuum gebildet, das zwischen 0.01 und 0.001 mm Hg<sup>10)</sup> liegt und mehrere Stunden in der Destillations-Anlage erhalten werden kann.



Schematische Skizze einer Hochvakuum-Destillation nach dem hier beschriebenen Verfahren. (Hahnstellung zur Erzeugung des Vorvakuums.)

Hahnstellung während der Destillation . . . . .	1	2	3
„ bei Unterbrechung der Destillation . .	⊖	⊕	⊖
„ nach „ „ „	⊖	⊕	⊕
bei Wiederverzeugung des Vorvakuums im Kolben	⊕	⊕	⊕

Über Art und Behandlung des Adsorptionsmittels ist Folgendes zu bemerken:

A. Mittasch und E. Kuß<sup>11)</sup> haben auf die Gefahr hingewiesen, welche die Herstellung von Hochvakuum durch mit flüssiger Luft gekühlte, aktive Kohle in sich birgt; gleichzeitig haben sie vorgeschlagen, die Kohle durch aktive Kieselsäure zu ersetzen. In der Tat hat sich Herrmannsches gekörntes Kieselsäure-Gel, auch „Silica-Gel“ genannt<sup>12)</sup>, bei meinen Versuchen als mindestens ebenso leistungsfähig wie aktive Kohle erwiesen. Für eine Destillation reichten 12 g entgastes Silica-Gel völlig aus. Zur Entgasung bringt man das Gel derart in ein wagerecht eingespanntes Bombenrohr, daß ein Abzugskanal über der aktiven Kieselsäure verbleibt. Sodann erhitzt man

<sup>10)</sup> Gemessen jenseits der Gefäße für Kondensation und Adsorption (s. Figur).

<sup>11)</sup> Chem.-Ztg. 50, 125 [1926].

<sup>12)</sup> Zu beziehen von der Erzröst-Gesellschaft m. b. H., Köln a. Rh., Hohenzollernring 88. Näheres über Silica-Gel bei R. Koetschau, Z. Ang. 39, 210 [1926].

das Bombenrohr mit stets bewegter Flamme ganz mäßig<sup>13)</sup> etwa  $\frac{1}{4}$  Stde., wobei das Rohr mit einer Wasserstrahl-Pumpe evakuiert wird. Nach dem Erkalten im Vakuum ist das Gel gebrauchsfertig. Es läßt sich nach der Benutzung durch erneute Entgasung reaktivieren. Dabei nahm das Kieselsäure-Gel zwar nach jeder Operation eine dunklere Farbe an, erhielt jedoch seine Aktivität stets völlig wieder (bei bisher 7-maliger Verwendung). Wird es nötig, eine Destillation zu unterbrechen, so muß das gekühlte Gel im Vakuum belassen werden. Man kann dies leicht mit Hilfe des in der Skizze mit 3 bezeichneten Dreiwege-Hahns bewerkstelligen, den man nur im Bedarfsfalle mit der Wasserstrahl-Pumpe verbinden wird, um die Apparatur möglichst einfach zu erhalten.

Das hier beschriebene Verfahren, das in gewissen Fällen jedem anderen vorzuziehen ist, kann auch ganz allgemein wegen seiner Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit empfohlen werden.

### 283. Alfred Coehn und Gerd Heymer: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge, V.: Über Wandkatalyse bei der photochemischen Chlorwasserstoff-Bildung.

(Eingegangen am 12. Juli 1926.)

1. Ein Wasserstoff-Chlor-Gemisch, das ohne Zuhilfenahme von Phosphorpentoxyd durch Auskühlen mit flüssiger Luft bis zu einem Wasserdampfdruck von  $10^{-7}$  mm Hg getrocknet wird, zeigt im sichtbaren Licht auch bei mehrere Wochen währender Bestrahlung keine nachweisbare Vereinigung<sup>1)</sup>. Die Vereinigung findet aber in wenigen Minuten statt, wenn die Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes im Ultraviolett unterhalb 300  $\mu\mu$  liegt<sup>2)</sup>. Die Deutung dieses Verhaltens wurde darin gesehen, daß der Energiezuwachs, welchen ein Chlor-Molekül durch Aufnahme eines Quantums sichtbaren Lichts erfährt, zwar ausreicht, um beim Zusammenstoß mit einem Wasser-Molekül dieses zu zerlegen (etwa in H und OH), aber nicht ausreicht, um ein anderes Chlor-Molekül beim Zusammenstoß in die Atome aufzuspalten. Diese Aufspaltung gelingt erst nach Aufnahme des größeren Energie-Quantums von ultraviolettem Licht.

Es erscheint also geboten, Wasser als einen integrierenden Bestandteil der Reaktion im sichtbaren Licht anzusehen. Dieser Folgerung wurde Rechnung getragen durch Einfügen der Einwirkung des angeregten Chlor-Moleküls auf Wasserdampf als Glied der Kette, mit der im Anschluß an Nernst der Befund gedeutet wird, daß für ein absorbiertes Quantum nicht, wie die photochemische Äquivalenz fordert, 2 Moleküle Chlorwasserstoff entstehen, sondern etwa 10000 Moleküle. Wenn aber Wasser einen notwendigen Bestandteil der Ketten-Reaktion bildet, dann dürfte bei Abwesenheit von Wasser keine Kette sich ausbilden: Bei Bestrahlung des bis auf  $10^{-7}$  mm Hg getrockneten Chlor-Knallgas-Gemisches mit dem dann allein noch wirksamen ultravioletten Licht von  $\lambda < 300 \mu\mu$  müßte die entstandene Menge Chlorwasserstoff der photochemischen Äquivalenz entsprechen, d. h. für ein ab-

<sup>13)</sup> Glühen beeinträchtigt die Aktivität des Kieselsäure-Gels.

<sup>1)</sup> A. Coehn und H. Tramm, B. 56, 458 [1923].

<sup>2)</sup> A. Coehn und G. Jung, B. 56, 696 [1923].