

Das Molybdänoxytetrafluorid entsteht bei der Einwirkung von Fluor auf sauerstoffhaltiges Molybdän und wird durch Umsetzung von Molybdänoxytetrachlorid mit wasserfreier Flußsäure in reiner Form dargestellt. Es ist eine bei 97—98° schmelzende, bei ca. 180° siedende, farblose, durchscheinende, krystallinische Substanz von 3.00 spez. Gew.

Das Molybdändioxydifluorid bildet sich beim Glühen von Molybdäntrioxyd mit verschiedenen Fluoriden, wie Kryolith und Bleifluorid und wird aus Molybdändioxydichlorid und wasserfreier Flußsäure dargestellt. Das weiße, undurchsichtig krystalline Präparat sublimiert lebhafter bei 265—270° und zeigt das spez. Gew. 3.494.

Die Reaktionen der beiden letztgenannten Fluoride sind zwar von erheblich geringerer Lebhaftigkeit als beim Hexafluorid, aber im allgemeinen doch ähnlicher Art.

Eine Zusammenstellung der äußeren Eigenschaften der neuen Fluoride mit denjenigen der ihnen entsprechenden des Wolframs ergibt erneut die nahen Beziehungen der beiden Elemente zu einander.

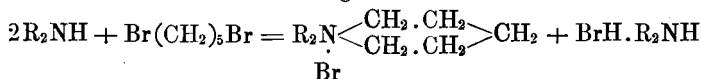
	Hexafluoride	Oxytetrafluoride	Dioxydifluoride
Molybdänfluoride	Sdp. 35°, Schmp. 17°, farblos, durch Reduktionsmittel gebläut	Sdp. 180°, Schmp. 97°	Sublimiert unzer- setzt bei ca. 270°
Wolframfluoride	Sdp. 19°, Schmp. 2.5°, farblos, durch Reduktionsmittel gebläut	Sdp. 185—190°, Schmp. 110°	Beim Erhitzen zersetzt

400. J. v. Braun, Piperazin und 1.5-Dihalogen-pentane.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Läßt man Pentamethyldibromid, $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$, oder das Dijodid $\text{J}(\text{CH}_2)_5\text{J}$ auf sekundäre Basen, R_2NH , einwirken, so findet infolge der bedeutenden Tendenz zur Bildung des Piperidinringes die Reaktion ausschließlich nach der Gleichung:

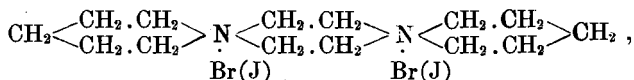


statt, ohne daß bitertiäre Pentamethyldiaminderivate,

$2\text{R}_2\text{NH} + \text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br} = \text{BrH} \cdot \text{R}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NR}_2 \cdot \text{BrH}$
entstehen; insbesondere zeigte ich kürzlich in Gemeinschaft mit C.

Müller und E. Beschke¹⁾, daß aus Dibrompentan und Piperidin fast quantitativ das Bispiperidiniumbromid, $C_5H_{10} \cdot \overset{\cdot}{N} \langle C_5H_{10} \rangle$, gewonnen werden kann.

Ganz analog dem Piperidin verhält sich auch das einfachste cyclische Bisimin, das Piperazin $HN \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle NH$; mit 1.5-Dihalogenderivaten des Pentans liefert es nämlich diejenigen *bis*-quartären Verbindungen,



die man bisher nur aus Äthylendipiperidin, $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_2 \cdot N \cdot C_5H_{10}$, und Äthylenbromid resp. -jodid hat darstellen können.

Besonders glatt vollzieht sich die Reaktion mit Dijodpentan: erwärmt man Piperazin mit der berechneten Menge Dijodpentan auf dem Wasserbade, so findet sehr bald Vereinigung der Komponenten statt, und wenn man nach einiger Zeit die braune, etwas teigige Masse mit Äthyl- oder Methylalkohol auszieht, so hinterbleibt das fast rein weiße, flüchtig von Aschan²⁾ beschriebene Diäthylendipiperidiniumjodid, das gegen 300° (Aschan 295°) schmilzt.

0.1614 g Sbst.: 0.1580 g AgJ.

$C_{14}H_{28}N_2J_2$. Ber. J 53.13. Gef. J 52.90.

Etwas träger und weniger vollständig wirkt Dibrompentan; das nach längerem Erwärmen gleichfalls mit Alkohol ausgezogene Reaktionsprodukt hinterläßt in schneeweißer Form das schon vor längerer Zeit von Brühl³⁾, kürzlich von Knorr in Gemeinschaft mit Hörlein und Roth⁴⁾ dargestellte Diäthylendipiperidiniumbromid; es lieferte mit Pikrinsäure in wäßriger Lösung das charakteristische, von den letztgenannten Autoren beschriebene Pikrat.

0.1165 gg Sbst.: 17.1 ccm N.

Ber. N 16.4. Gef. N 16.43.

Diese vereinzelte Beobachtung über das Verhalten des Piperazins schien mir einer kurzen Mitteilung wert, weil sie nach meiner Ansicht den Weg vorzeichnet, auf dem wohl mit Sicherheit die Entscheidung in einer kürzlich aufgetauchten Streitfrage getroffen werden kann: der Frage nach dem Umwandlungsprodukt des γ -Brompropylpiperidins $Br \cdot (CH_2)_3 \cdot NC_5H_{10}$. Während Gabriel, der zuerst in Ge-

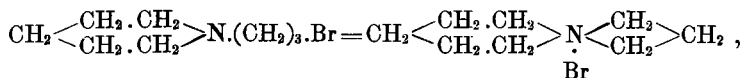
¹⁾ Diese Berichte **39**, 4347 [1906].

²⁾ Diese Berichte **32**, 991 [1899].

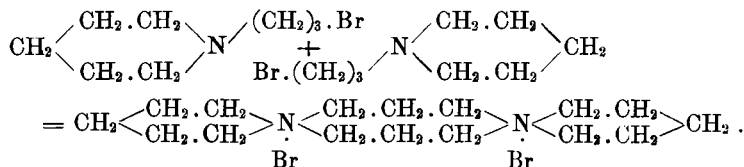
³⁾ Diese Berichte **4**, 738 [1871].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 3136 [1905].

meinschaft mit Stelzner¹⁾ und neuerdings in Gemeinschaft mit Colman²⁾ das Verhalten dieses gebromten Piperidinderivats studiert hat, der Ansicht ist, daß es sich monomolekular zum Trimethylenpiperidiniumbromid alkyliert:



halten es Hörlein und Kneisel³⁾, die auf Knorrs Veranlassung diese Verhältnisse von neuem untersucht haben, für wahrscheinlich, daß die Alkylierung bimolekular verläuft und zum quartären Derivat des Bistrimethylenimins führt:



Da nun Dibrompentan auf das Bistrimethylenimin, $\text{HN} \begin{array}{c} \diagup (\text{CH}_2)_3 \\ \diagdown (\text{CH}_2)_3 \end{array} \text{NH}$, unzweifelhaft in derselben Weise wie auf das Piperazin einwirken wird, so liegt offenbar die Möglichkeit einer sehr leichten Prüfung der Richtigkeit der Hörlein-Kneiselschen oder der Gabrielschen Auffassung vor: die erstere Auffassung ist richtig, wenn das Umwandlungsprodukt von Brompropylpiperidin sich identisch erweisen wird mit dem Einwirkungsprodukt von Dibrompentan auf Bistrimethylenimin, die erstere, wenn die Produkte verschieden sein werden.

401. K. Arndt: Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 12. Juni 1907; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Nach der Theorie von Arrhenius wird der Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten bestimmt, indem man die elektrische Leitfähigkeit der Lösung mit dem Grenzwert vergleicht, dem ihre Äquivalentleitfähigkeit bei wachsender Verdünnung zustrebt. Z. B. ergibt sich aus der Tatsache, daß eine normale, wäßrige Chlorkaliumlösung die Äquivalentleitfähigkeit $\lambda = 98.3$ besitzt, während der Grenzwert $\lambda_\infty = 129$ ist, die Folgerung, daß in normaler, wäßriger Lösung das

¹⁾ Diese Berichte **29**, 2388 [1896].

²⁾ Diese Berichte **39**, 2875 [1906].

³⁾ Diese Berichte **39**, 1429 [1906].