

gesammelt wurden. Nach 3-stdg. Erwärmen hatten sich 309 ccm Wasserstoff angesammelt. Nach dem Erkalten des Gemisches und Zersetzen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand schieden sich blättrige Krystalle ab, welche aus Toluol umkristallisiert wurden. Durch ihren Schmp. 121—122° und ihre anderen Eigenschaften erwies sich die Substanz mit dem α, α' -Diamino-pyridin⁸⁾ identisch. Die weiteren Aminierungsprodukte wurden unter vermindertem Druck fraktioniert. Sie bestanden hauptsächlich aus unverändertem Dimethylamino-pyridin und aus einer kleinen Menge des Diamino-pyridins. Im ganzen wurden 0.8 g Diamino-pyridin erhalten.

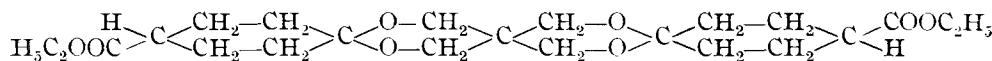
Das mit Salzsäure angesäuerte Wasser, über welchem beim Aminieren der Wasserstoff aufgesammelt worden war, gab beim Abdampfen einen Rückstand, welcher im Exsiccator krystallisierte. Die Krystalle sind in Chloroform leicht löslich und zerfließen an der Luft; bei 100° getrocknet, schmolzen sie in der Capillare ungefähr bei 170°; mit Ätznatron entwickelten sie eine gasförmige Base vom Geruch des Dimethylamins.

Wie schon oben angegeben wurde, gaben Nitrosierungs- und Kuppelungsversuche zu Azofarbstoffen unter Bedingungen, unter welchen diese Reaktionen beim N-Dimethyl-anilin glatt verlaufen, beim analogen α -Dimethylamino-pyridin negative Resultate.

68. P. Pfeiffer und P. Backes: Über ein dreifaches Spiran. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 19. Januar 1928.)

Die neueren röntgenologischen Arbeiten und Auffassungen über die Krystallstruktur des Pentaerythrits haben uns veranlaßt, eine sterische Untersuchung des Pentaerythrits nach chemischen Gesichtspunkten zu beginnen¹⁾. Wir haben zu diesem Zweck Pentaerythrit und Cyclohexanon-4-carbonsäure-ester miteinander kondensiert und so das dreifache Spiran:



erhalten.

Nach der Tetraeder-Theorie darf diese Verbindung, die gut krystallisiert, nicht in *cis-trans*-isomeren Formen auftreten, muß aber in Form der Säure mit optisch-aktiven Basen spaltbar sein, indem hier ein typischer Fall von Molekularasymmetrie vorliegt. Bei der Kondensationsreaktion entsteht in der Tat nur eine einzige Spiranverbindung; Versuche zur Aktivierung sind vorgesehen.

Der Cyclohexanon-4-carbonsäure-äthylester wurde im wesentlichen nach Perkin²⁾ dargestellt; nur wurde bei der Synthese des Zwischenproduktes $(\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC})(\text{NC})\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ der teure β -Jod-propion-

¹⁾ Tschitschibabin, Seide, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 534 [1920].

²⁾ siehe hierzu L. Orthner, B. **61**, 116 [1928].

²⁾ W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. London **85**, 422 [1904].

säure-ester durch den Ester der β -Chlor-propionsäure ersetzt, ohne daß die Ausbeute dadurch geringer wurde.

Zur Kondensation erwärmt man reinen Pentaerythrit so lange vorsichtig mit dem Fünffachen der berechneten Menge Cyclohexanon-carbonsäure-ester, bis sich eine klare Lösung gebildet hat, und setzt dann das Erhitzen noch einige Minuten fort. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem weißen Krystallbrei, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Das Filtrat kann zu weiteren Kondensationsreaktionen verwandt werden. Aus 0.2 g Pentaerythrit entstehen so etwa 0.5 g Rohprodukt vom Schmp. 137—139°. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert das Spiran in farblosen Krystallchen, die bei 139.5—140.5° schmelzen.

6.197 mg Sbst.: 14.232 mg CO_2 , 4.497 mg H_2O . — 6.331 mg Sbst.: 14.638 mg CO_2 , 4.566 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_8$. Ber. C 62.73, H 8.24. Gef. C 63.06, 62.63. H 8.07, 8.12.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, im Januar 1928.

69. Ulrich Hofmann: Über Graphitsäure und die bei ihrer Zersetzung entstehenden Kohlenstoffarten.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 11. Januar 1928.)

Im Anschluß an die letzthin veröffentlichte Untersuchung¹⁾ über den Glanzkohlenstoff als Anfang der schwarzen krystallinen Kohlenstoffreihe habe ich versucht, an Kohlenstoff, der aus verschiedenen Verbindungen bei möglichst tiefer Temperatur abgeschieden wurde, weiteres Material über Wesen und Eigenschaften des schwarzen Kohlenstoffs zu gewinnen. Besonders interessant erschien dabei der Kohlenstoff, der durch Zersetzung von Graphitsäure entsteht und seinerzeit von V. Kohlschütter²⁾ eingehend beschrieben wurde. Kürzlich haben nun Otto Ruff, P. Mautner und F. Ebert³⁾, angeregt durch eine Arbeit von H. H. Lowry und S. O. Morgan⁴⁾ über den Kohlenstoff, der bei der Explosion von Graphitsäure entsteht, berichtet. Da meine Untersuchungen sich auch mit diesem Kohlenstoff beschäftigten, möchte ich schon jetzt kurz die bisherigen Ergebnisse mitteilen, die im wesentlichen bei der Darstellung von Graphitsäure und von Kohlenstoff aus ihrer Zersetzung gewonnen wurden, sowie bei der zur Orientierung vorgenommenen Untersuchung der Präparate mit Röntgen-Strahlen nach dem Debye-Scherer-Verfahren. Ein ausführlicher Bericht wird nach Abschluß der noch laufenden Versuche über chemisches Verhalten, Adsorptionsfähigkeit usw. erfolgen.

Graphitsäure ist nach dem Ergebnis der Röntgen-Untersuchung krystallin. Sie gibt ein charakteristisches, scharfes Röntgen-Bild (s.

¹⁾ K. A. Hofmann und U. Hofmann, B. **59**, 2433 [1926].

²⁾ V. Kohlschütter und P. Haenpi, Ztschr. anorgan. Chem. **105**, 121 [1918].

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **167**, 185 [1927].

⁴⁾ Journ. physical Chem. **29**, 1105 [1925].