

i- β -Benzylpiperidin. Durch Reduction von β -Benzylpyridin mit 2–2½ Th. Natrium in absolut-alkoholischer Lösung nach Wyschnegradsky-Ladenburg wird das β -Benzylpiperidin erhalten. Es wurde durch Ueberführen in das Platinchloriddoppelsalz, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde, gereinigt. Aus dem Salz wurde das Platin mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, wonach man die Base durch Alkali ausschied, mit Baryumoxyd trocknete und destillirte.

Das β -Benzylpiperidin stellt eine dicke Flüssigkeit dar, welche schwach nach Piperidin riecht, bei 278–279° siedet und bei –15° noch nicht erstarrt.

0.1343 g Sbst.: 0.4061 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.29, H 9.71.

Gef. » 82.48, » 9.79.

β -Benzylpiperidin ist in Wasser unlöslich, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Es stellt eine starke Base dar, die an der Luft Kohlensäure anzieht und sich leicht in verdünnten Säuren löst. Seine Salze krystallisiren schwer. Das Pikrat erscheint als ölige Masse, die zu krystallisiren mir noch nicht gelang.

Das Chloroplatinat. Nach dem Hinzufügen der Platinchloridlösung zur heissen Lösung des rohen β -Benzylpiperidins fällt das Platinchloriddoppelsalz aus, das beim Stehen krystallinisch wird. Bei abermaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet es sich als ein körniges Pulver aus, das bei weiteren Krystallisationen seinen Schmp. 191–192° (unter Zersetzung) beibehält.

0.2174 g Sbst.: 0.0554 g Pt.

(C₁₂H₁₇N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 25.63. Gef. Pt 25.52.

Jalta, 12. Juli.

466. Felix B. Ahrens und Waldemar Blümel: Ueber einige Nebenproducte bei der Anilinfabrication.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 17. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Von einer uns befreundeten Anilinfabrik erhielten wir ein neutrales Oel, welches aus dem mit Salzsäure behandelten Vorlauf von der sogenannten Trockendestillation des Anilins gewonnen war. Dasselbe stellte ein gelbliches Oel dar, welches, zumal wenn man den Stopfen der Flasche nach einigem Stehen öffnete, einen eigenartigen Blumenduft zeigte, der theils an Pfefferminz-, theils an Rosen-Oel erinnerte. Liess man das Oel in offner Schale an der Luft stehen, so

nahm sein Volumen sichtbar ab, und der Blumenduft verschwand mehr und mehr. Es war offenbar eine leicht flüchtige Verbindung in dem Oel enthalten, die zu besonderer Vorsicht bei der weiteren Bearbeitung mahnte. Das Oel wurde zunächst unter Verwendung eines 14-kugeligen Le Bel-Aufsatzes fractionirt und von 5° zu 5° das Destillat aufgefangen; der grösste Theil des Oels destillirte zwischen 125° und 160°; ein kleiner Vorlauf begann bei ca. 80° überzugehen, der Nachlauf stieg bis ca. 220°.

Die Vorprüfung der einzelnen Fractionen ergab bei der Nitrirung, dass ein Gemisch aromatischer und fetter Körper vorlag; nur die höchsten Fractionen (etwa von 170° an) waren fast vollständig nitrirbar. Die Trennung der beiden Gruppen war besonders durch die grosse Flüchtigkeit eines Theils des Rohöls sehr erschwert. Es wurde schliesslich folgender Weg als vortheilhaft gefunden: Mischte man die Oelfractionen unter Kühlung mit concentrirter Schwefelsäure in einem graduirten Cylinder, so trat stets eine dunkle Färbung auf, und es erfolgte anfänglich völlige Mischung. Fuhr man dann mit allmählicher Zugabe von Schwefelsäure fort, so schied sich bei einer bestimmten Säuremenge ein Theil des Oeles wieder aus; dieser Letztere liess sich abheben und enthielt nur aromatische Bestandtheile. Goss man dann die Schwefelsäure in viel Wasser, so schied sich der andere Theil des Oeles — bis auf einen kleinen, harzigen, mit Aether ausschüttelbaren Antheil — wieder aus und konnte mit Wasserdampf leicht abgetrieben werden. Diese Antheile enthielten die Fettkörper neben einem verhältnissmässig kleinen Theil aromatischer Producte.

Die aromatischen Antheile erwiesen sich zum überwiegenden Theil als Chlorbenzol neben höher chlorirten Benzolen und Jodbenzol. Ihre Identität wurde durch physikalische Constanten, Analysen und Derivate sichergestellt¹⁾. Ihre Entstehung ist auf einen Chlor- und Jod-Gehalt der beim Nitriren des Benzols verwandten Salpetersäure zurückzuführen.

Das Gemisch der fetten und der aromatischen Substanzen wurde von Letzteren durch ihre Ueberführung in Sulfosäuren befreit; die von diesen mit Dampf abgetriebenen Oele destillirten sämmtlich zwischen 140—150° und zeigten intensiven, fruchtätherartigen Geruch. Sie erwiesen sich als ein Gemisch zweier Ketone, die durch Behandeln mit Natriumbisulfidlösung von einander getrennt werden konnten, indem nur eines der Ketone damit eine krystallisirte Verbindung lieferte. Das aus dieser abgeschiedene Keton destillirte bei 146—147°, war wasserhell, leicht beweglich, verdunstete schnell an der Luft und zeigte starken Pfefferminzgeruch. Analyse und Eigenschaften

¹⁾ W. Blümel, Inauguraldissertation, Breslau 1903.

identificirten dasselbe als Methyl- α -Methylbutyl-Keton, $\text{CH}_3\text{.CO. CH(CH}_3\text{)C}_3\text{H}_7$.

0.0987 g Sbst.: 0.2665 g CO_2 , 0.1116 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.63, » 12.56.

Der Krystallkuchen der Natriumbisulfitverbindung des eben beschriebenen Ketons war durch Absaugen und Waschen mit Aether von dem grösseren Antheil des unveränderten Oels befreit worden. Dasselbe zeigte nach dem Reinigen und Trocknen den Sdp. 145—147° und einen weniger starken Geruch. Die Elementaranalyse führte zur Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$.

0.124 g Sbst.: 0.3276 g CO_2 , 0.1346 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 72.00, H 12.00.

Gef. » 72.02, » 12.06.

Da das Keton mit Natriumbisulfit keine Verbindung einging, war die Anwesenheit einer Methylgruppe unwahrscheinlich.

Die Ketonnatur ergab sich zunächst aus der Bildung eines Nitrosoketons durch Einwirkung von Isoamylnitrit. Dasselbe stellte eine Flüssigkeit dar, die bei 60 mm Druck zwischen 120° und 125° destillirte.

0.0987 g Sbst.: 8.8 ccm N (19.5°, 763.5 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 10.59.

Zur Constitutionsaufklärung wurden 10 g Keton mit Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade unter Benutzung eines sehr langen Rückflusskühlers vollständig oxydirt; darnach wurde der Brauestein abgesaugt, ausgekocht, die Filtrate concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert — wobei lebhaft Kohlensäureentwicklung auftrat — und mit Wasserdampf destillirt. Das die entstandenen, flüchtigen Fettsäuren enthaltende Destillat wurde in 4 Portionen aufgefangen und aus diesen mit Silbercarbonat die Silbersalze hergestellt, die aus Wasser umkrystallisirt wurden. Die Analysen ergaben:

I. Fällung . . 0.1186 g Sbst. AgCl 0.08842 g = 56.12 pCt. Ag.

Mutterlaugensalz von:

Fällung I . . 0.1188 » » » 0.09352 » = 59.26 » »

II. Fällung . . 0.1375 » » » 0.10862 » = 59.46 » »

Mutterlaugensalz von:

Fällung II . . 0.1156 » » » 0.09092 » = 60.30 » »

III. Fällung . . 0.1043 » » » 0.08432 » = 60.86 » »

IV. » . . 0.1315 » » » 0.10712 » = 61.32 » »

Nun berechnen sich für:

$\text{C}_3\text{H}_7\text{.CO}_2\text{Ag}$ 55.15 pCt. Ag.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{.CO}_2\text{Ag}$ 59.44 » »

$\text{CH}_3\text{.CO}_2\text{Ag}$ 64.45 » »

Ein Vergleich mit den gefundenen Zahlen zeigt, dass die allergrösste Menge der bei der Oxydation entstandenen Säuren Propionsäure war; daneben waren kleine Mengen Buttersäure und Essigsäure entstanden. Nach den Untersuchungen von Hercz (Ann. d. Chem. 186, 270) verläuft die Oxydation von Ketonen stets so, dass die Kohlenoxydgruppe bei dem kohlenstoffärmeren Reste verbleibt, während das andere Alkyl theils in eine Säure mit gleich viel Kohlenstoffatomen übergeht, theils in solche mit niederem Kohlenstoffgehalte gespalten wird. Darnach musste unserem Keton die Constitutionformel $C_2H_5.CO.C_3H_7$ zuertheilt werden.

467. J. Köster: Zur elektrolytischen Trennung von Eisen und Mangan.

[XV. Mittheilung über Elektroanalyse aus dem elektrochemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Es ist bekannt, dass die elektrolytische Trennung des Eisens von Mangan dadurch erschwert wird, dass bei der gleichzeitigen anodischen Abscheidung des Mangans als wasserhaltiges Superoxyd stets, je nach der vorhandenen Manganmenge, grössere oder geringere Quantitäten Eisen mitgerissen werden, welche für die quantitative Bestimmung des Eisens verloren gehen. Classen¹⁾ beseitigt diesen Uebelstand bei der Trennung des Eisens von geringen Mengen Mangan dadurch, dass er der Lösung, in welcher die beiden Metalle als oxalsaure Ammoniumdoppelsalze vorhanden sind, einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat (8—10 g) zusetzt, bis auf 80—90° erhitzt und dann bei einer Stromdichte von $ND_{1,10} = 0.5$ Amp. elektrolysiert. Die starke Erwärmung bewirkt eine Dissociation des Ammoniumoxalates in der Art, dass Ammoniak entweicht und freie Oxalsäure in der Lösung enthalten ist, welche reducierend auf das Mangansuperoxyd einwirkt, sodass eine Manganabscheidung erst dann erfolgt, wenn bereits der grösste Theil des vorhandenen Eisens abgeschieden ist. Versuche,

¹⁾ Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 207, Ausgew. Methoden der analyt. Chemie, Bd. I, S. 469 [1901].