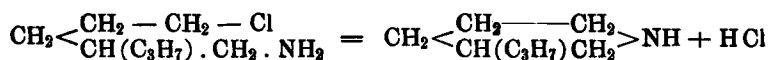


wartete salzsaure  $\beta$ -Propylpiperidin vor, welches aus dem  $\beta$ -Propyl- $\varepsilon$ -chloramylamin nach der Gleichung:



hervorgegangen ist.

Die freie Base besitzt einen schwachen coniinähnlichen Geruch und bildet Nebel mit Salzsäure.

Das Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , bildet gelbe Nadelchen, welche bei  $121\frac{1}{2}^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$ .

Procente: C 47.19, H 5.62.

Gef. » » 47.30, » 5.81.

Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , fällt allmählich in orangegelben Nadeln aus, welche keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen. Langsam erhitzt schmolzen sie bei  $94^\circ$ , schnell erhitzt bei  $134^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 29.28.

Gef. » » 28.90.

Ich gedenke nach Beschaffung grösserer Mengen die Base genauer zu studiren und Versuche anzustellen, ob sich die Base in active Componenten spalten lässt.

## 242. Robert Schiff: Darstellung der Thioessigsäure, deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Vor einigen Monaten<sup>1)</sup> schlug ich vor, bei den analytischen Operationen die unangenehme und zeitraubende Anwendung des Schwefelwasserstoffs aufzugeben und denselben durch Thioessigsäure zu ersetzen.

Dieses so bequeme Verfahren hat bisher in wenigen Laboratorien Eingang gefunden und zwar, wie ich aus Privatmittheilungen entnehme, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, grössere Mengen Thioessigsäure nach den bekannten Methoden darzustellen.

Ich erlaube mir, meine diesbezüglichen Erfahrungen mitzutheilen. Die in der chemischen Literatur beschriebenen Darstellungsweisen sind alle unbrauchbar. Selbst die von Kekulé und Linnemann<sup>2)</sup> aus Phosphorpentasulfid und Eisessig giebt enorm voluminöse, schwarze, aufgeblasene Massen, welche sogleich die grössten Gefässe ausfüllen

<sup>1)</sup> Schiff und Tarugi, diese Berichte 27, 3437.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 123, 278.

und zwingen, die Destillation abubrechen. Nach folgendem Verfahren kann man mit beliebigen Mengen arbeiten.

1 Gewichtstheil gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit  $\frac{1}{2}$  Gewichtstheil Glasscherben (nicht zu klein) und mit 1 Theil Eisessig gemischt und die Masse in einem Glasgefäße, das mit Thermometer und absteigendem Kühler versehen ist, auf dem Drahtnetze mit der leuchtenden Flamme angewärmt. Die Reaction beginnt alsbald ohne irgendwie beunruhigendes Anschwellen und ist mittels der Flamme sehr leicht zu reguliren.

Wenn die Temperatur der Dämpfe auf etwa  $103^{\circ}$  gestiegen ist, bricht man die Operation ab. Das gelbe Product wird nochmals rectificirt und das zwischen etwa  $92$  und  $97^{\circ}$  Uebergehende als reine Thioessigsäure entweder frei als 6procentige wässrige Lösung oder als Salz in 30procentiger, schwach ammoniakalischer Lösung in Anwendung gebracht. Man erhält so fast stets ein Drittel des Gewichts der angewandten Essigsäure an reiner Thiosäure. In einem etwa 2 L fassenden Gefäße wende ich gewöhnlich zu jeder Operation 300 g Phosphorpentasulfid, 150 g Scherben, 300 g Eisessig an und erziele stets 97 bis 100 g rectificirte Thiosäure. Diese Menge, deren Darstellung keine Stunde in Anspruch nimmt, in 300 ccm Thioacetatlösung umgewandelt, ist für mehr als 150 gewöhnlicher qualitativer Analysen im Unterrichtslaboratorium weitaus genügend.

In den Glasgefäßen bleibt eine harte, schwarze Masse als Darstellungsrückstand zurück, welche nur durch Erhitzen mit Natronlauge herausgebracht werden kann. Um aller Reinigungen der Gefäße überhoben zu sein, arbeite ich mit den bekannten, in Toscana üblichen Wein-Fiaschi. Dieselben kosten hier ohne Strohbekleidung etwa 7 Centimes, sind aus gutem, dünnem, grünem Glase geblasen und enthalten  $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}$  L. Ich schneide denselben  $\frac{2}{3}$  des Halses ab und setze in die abgeschmolzene Oeffnung ein absteigendes T-Rohr ein. Nach Beendigung der Reaction wird der Fiasco weggeworfen.

Alle Operationen werden unter einem gut ziehenden Abzug vorgenommen, in dessen Schornstein eine grosse Flamme brennt, welche die abziehenden übelriechenden Gase verzehrt.

Diese Thiocetatomethode ist, wie mir scheint, bei gerichtlich-chemischen Analysen für den qualitativen und quantitativen Nachweis des Arsens von Bedeutung. Ich habe schon s. Z. angegeben, dass, wenn man eine salzsaure Lösung von arseniger oder von Arsensäure mit Thioacetat etwa eine Minute lang kocht, nach dem Erkalten aus der klar gewordenen Flüssigkeit das Arsen quantitativ gefällt ist. Es ist ja bekannt, wie schwierig es ist, für gerichtliche Zwecke einen langandauernden, sicher absolut arsenfreien Schwefelwasserstoffstrom zu bereiten. Die nach der Darstellung nochmals rectificirte Thioessigsäure ist hingegen stets absolut arsenfrei, selbst wenn man absichtlich

dem angewandten Schwefelphosphor bedeutende Mengen Arsen zugesetzt hatte.

Wie ich schon früher bemerkte, kann ich die Thiacetmethode, welche uns so viel Zeit, übeln Geruch und Unannehmlichkeiten ersparen kann, den Fachgenossen für ihre Unterrichtslaboratorien nicht warm genug empfehlen. Sollte der eine oder der andere der verehrten HHrn. Kollegen es wünschen, das Verfahren zu probiren, so stelle ich demselben sehr gerne Proben der freien Säure oder des Thiacetreagens zur Verfügung.

Pisa. Mai 1895.

#### 243. Paul F. Schmidt: Reductionsproducte des Oxalyl-diacetophenons.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die Reduction des Oxalyl-diacetophenons,  $C_{13}H_{14}O_4$ , dem auf Grund seiner Bildungsweise die Constitution  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  zukommt, wurde in der Hoffnung unternommen, durch eine der Pinakonbildung bei der Reduction der Ketone analoge Vereinigung zweier Carbonylkohlenstoffatome der zwischen den Phenylgruppen befindlichen sechsgliedrigen Kohlenstoffkette unter Ringschliessung zu Hexamethylenderivaten zu gelangen.

Das Oxalyl-diacetophenon stellte ich zunächst nach der von E. Brömme und L. Claisen<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dar, doch gelang es mir durch folgendes Verfahren schneller und in besserer Ausbeute, etwa 50 pCt. vom Gewicht des angewendeten Acetophenons an reinem Keton statt 30 pCt., das gewünschte Ausgangsmaterial zu gewinnen:

In 500 g absolutem Aether wurden 40 g (2 At.) Natrium in feinen Scheiben oder als Draht eingetragen und dann 40 ccm absoluter Alkohol zugetropft. Man lässt einige Stunden stehen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, kühlt dann gut durch Einstellen in Eis-Kochsalzmischung, giebt zunächst 100 g (1 Mol.) Acetophenon zu und lässt hierauf ein Gemisch von 100 g (1 Mol.) Acetophenon mit 120 g (1 Mol.) Oxaläther langsam zutropfen. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Natriumverbindung des Ketons. Dann bleibt die Masse einige Tage unter zeitweiligem Umrühren unbedeckt stehen, bis der grösste Theil des Aethers verdunstet ist, worauf der aus einer gelben sandigen Masse bestehende Rückstand möglichst fein zerrieben und in Eiswasser suspendirt wird. Durch Zusatz von Salzsäure fällt man nun das Oxalyl-diacetophenon aus und erwärmt einige

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1134.