

402. K. E. Schulze: Ueber ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Halogene in den Seitenketten aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Erhitzt man Benzylchlorid, Benzalchlorid oder Körper von ähnlicher Constitution mit alkoholischer Silbernitratlösung zum Sieden, so beobachtet man sofort eine Abscheidung von Halogensilber. Die Reaktion verläuft in wenigen Minuten durchaus quantitativ, wenigstens bei den von mir geprüften Verbindungen: Benzylchlorid, Benzalchlorid, β -Naphthyl-chlorid und -bromid, bei denen mit den von der Theorie geforderten gut übereinstimmende Zahlen erhalten wurden.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich am einfachsten, wenn man folgendermaassen verfährt: Man wägt in einem Kölbchen eine genügende Menge der zu untersuchenden Substanz ab, fügt einen Ueberschuss von heiss gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung hinzu, verbindet das Kölbchen mit einem Rückflusskühler, doch mit der Vorsicht, dass das Rohr tief genug in den Kolbenhals reicht, um die Dämpfe am Erreichen des Stopfens zu hindern, und erhitzt nun während 5 Minuten zum Sieden. Noch zweckmässiger dürfte die Anwendung einer kleinen Druckflasche mit gut eingeschliffenem Stopfen sein. Vorher hat man einen Platintiegel mit feindurchlochtem Boden, über den man nach bekanntem Verfahren eine dünne Asbestschicht ausgebreitet hat, geglüht und gewogen. Man befestigt nun den Tiegel mittelst Gummikappe in einem Trichter, der seinerseits auf einer Saugflasche sitzt. Während man die Pumpe saugen lässt, befeuchtet man den Asbest mit Alkohol und spült dann den Kölbcheninhalt in den Tiegel. Das Halogensilber wäscht man mehrfach mit Alkohol aus, um die gebildeten wasserunlöslichen Nebenprodukte zu entfernen, darauf mit heissem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser und schliesslich wieder mit Alkohol, wodurch man es so trocken erhält, dass man nach wenig Minuten dauerndem Anwärmen über freier Flamme sofort zum gelinden Glühen erhitzen kann. Die Ausführung der ganzen Analyse nimmt höchstens eine halbe Stunde in Anspruch. Diese Form der Halogenbestimmung hat noch den Vortheil, dass die am aromatischen Kern gebundenen Halogene nicht in Action treten, was bei der Werthbestimmung von Benzyl- und Benzalchlorid von Wichtigkeit ist. Von der Richtigkeit der erwähnten Thatsache habe ich mich dadurch überzeugt, dass ich Brommethylnaphtalin mehrere Stunden mit alkoholischer Silbernitratlösung gekocht habe, ohne einen Niederschlag von Bromsilber zu erhalten.

Ein weiterer Vorzug ist der, dass das erhaltene Halogensilber nicht durch Nitroprodukte verschmiert ist, was bei der Methode Carius

oft so störend empfunden wird, die Anwendung dieser Methode sogar zeitweilig ganz ausschliesst, wie das z. B. bei den Halogenverbindungen des β -Naphtyl-chlorids und -bromids der Fall ist.

Da mir Material wie Zeit zur weiteren Ausarbeitung dieses Verfahrens fehlen, so möchte ich meine verehrten Fachgenossen freundlichst ersuchen, gelegentliche Erfahrungen darüber an dieser Stelle mittheilen zu wollen.

Mannheim, den 16. Juli 1884.

403. A. Ladenburg: Ueber das α -Isopropylpiperidin.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Vor Kurzem habe ich gemeinschaftlich mit stud. L. Schrader zwei Isopropylpyridine beschrieben, von denen das niedriger siedende, als der γ -Reihe zugehörend erkannt wurde, während die Constitution der höher siedenden Verbindung damals nicht vollständig sicher gestellt werden konnte. Da nun aus dieser höher siedenden Base durch Reduktion ein dem Coniin sehr ähnliches Alkaloid gewonnen wurde, so habe ich die Untersuchung allein weiter geführt, um diese Basen bestimmter zu charakterisiren und event. die Identität des α -Isopropylpiperidins mit dem Coniin zu erweisen.

Zunächst ist es mir jetzt gelungen, durch Oxydation der höher siedenden Pyridinbase Picolinsäure zu erhalten. Allein es bilden sich keine grossen Mengen derselben, und sie ist immer mit γ -Pyridin-carbonsäure verunreinigt, von der sie sich nicht ganz leicht trennen lässt. Immerhin ist es mir gelungen, das picolinsäure Kupfer in reinem Zustande zu erhalten. Dasselbe entsprach in jeder Hinsicht der Beschreibung Weidel's und krystallisirte aus heissem Wasser in schönen, metallglänzenden, violettblauen Blättchen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	46.58	46.82 pCt.
H	3.11	2.60 »

Daraus geht hervor, dass in dem zwischen 166 und 168^o siedenden Antheil α -Isopropylpiperidin enthalten ist, aber verunreinigt durch die γ -Verbindung, wie dies nach früheren Erfahrungen auch kaum anders zu erwarten war. Es handelte sich also jetzt um eine schärfere Trennung der beiden Basen, als sie durch fraktionirte Destillation zu erreichen ist.