

86. Edmund Knecht: Drei Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 18. Januar 1908.)

1. Synthese des Calciumcarbids resp. des Acetylen.

Die Darstellung des Calciumcarbids im elektrischen Ofen ist als Vorlesungsversuch unzweifelhaft lehrreich, erfordert aber nicht nur eine etwas kostspielige Apparatur und sorgfältige Vorbereitung, sondern auch ziemlich viel Zeit in der Ausführung. Viel einfacher und mit ganz geringen Mitteln gelingt die Darstellung des Carbids durch direkte Vereinigung von metallischem Calcium mit Kohle auf folgendem Wege:

Ein erbsengroßes Stück metallischen Calciums wird auf ein ausgehöhltes Stück Holzkohle gelegt und mit einer kleinen Flamme am Gebläse erhitzt. In wenigen Sekunden fängt das Metall Feuer und brennt einen Augenblick mit intensiv orangegelber Flamme, versinkt aber dann sofort in die Kohle. Zerschlägt man die Kohle, so findet man im Innern einen harten Klumpen von Calciumcarbid, der sich leicht von der weicheren Kohle trennen läßt. Der Klumpen entwickelt im Reagensglas, mit Wasser versetzt, sofort Acetylen, das am Geruch und an der Verbrennlichkeit erkennbar ist.

2. Eine sichtbare Autoxydation. Wegen des gut sichtbaren und prägnanten Farbumschlags, der dabei eintritt, kann als Beispiel einer Autoxydation die Einwirkung des Titansesquisulfats auf Permanganat in verdünnter, schwefelsaurer Lösung dienen.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung (etwa $\frac{1}{10}$ -n.) wird auf zwei Glaskolben von etwa 1 l Inhalt verteilt. Zu einem derselben (der andere dient nur zum Vergleich) fügt man unter Umschütteln in kleinen Portionen gewöhnliche, käufliche Titansesquisulfatlösung. Die Permanganatlösung ändert ihre Farbe allmählich von Blaurot zu Scharlach und zeigt schließlich bei sorgfältigem Arbeiten die rein orangegelbe Farbe des Titansperoxyds. Zusatz eines Überschusses des Reagens entfärbt die Lösung¹⁾. Titanisulfat gibt keine Reaktion mit Permanganat.

3. Fällen des Kupfers als Metall durch Titansesquisulfat. Dieser Versuch, welcher zugleich eine empfindliche Reaktion auf Kupfer vorführt, wird folgendermaßen ausgeführt. Zu einem mit destilliertem Wasser gefüllten und 1—2 l fassenden Glaszylinder fügt man etwa 1 ccm einer 10-prozentigen Kupfersulfatlösung. Sodann fügt man etwa 5 ccm der käuflichen Titansesquisulfatlösung hinzu und rührt gut um. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des

¹⁾ Diese Berichte 38, 3324 [1905].

metallischen Kupfers, das im auffallenden Lichte die charakteristische Farbe des reinen Metalls zeigt, im durchgehenden Lichte dagegen blau erscheint. Der Niederschlag ist so fein verteilt, daß nur ein geringer Teil von Filtrierpapier zurückgehalten wird. Die Reaktion ist noch sichtbar bei Gegenwart von 1 Teil Kupfer in 1000000 Teilen der Lösung. Je verdünnter die Lösung, desto langsamer vollzieht sich die Fällung. Bei konzentrierteren Lösungen (z. B. 1 g Kupfersulfat auf 1 l) tritt die Fällung fast sofort ein, die Flüssigkeit wird undurchsichtig und sieht fast aus wie festes Kupfer.

Municipal School of Technology, Manchester.

87. Wilhelm Königs und Karl Bernhart: Notiz über *N-p*-Oxybenzyl-piperidin.

(Eingegangen am 7. Februar 1908.)

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche bildete *N*-Anisylpiperidin, das wir durch Mischen von Piperidin (2 Mol.) und Anisylchlorid¹⁾ (1 Mol.) unter Eiskühlung herstellten. Die Masse erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch, worauf noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Bei der Fraktionierung der abgetrennten und von überschüssigem Piperidin befreiten Base ging fast die ganze Menge bei ca. 283° (712 mm) als farbloses Öl über, das in einer Kältemischung nicht erstarrte. Das schön krystallinische Pikrat schmolz bei ca. 163°. Bei etwa dreistündigem Kochen mit (ca. 7 Vol.) konzentrierter Bromwasserstoffsäure wurde das Anisylpiperidin entmethyliert. Das bromwasserstoffsäure Salz der Oxybase fiel dann beim Erkalten zum großen Teil aus und konnte durch Umkrystallisieren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure als farbloses Krystallpulver vom Schmelzpunkt ca. 216° erhalten werden. Bei der Brombestimmung gaben 0.1976 g Sbst., bei 100° getrocknet: 0.1368 g AgBr.

$C_{12}H_{17}NO.HBr$. Ber. Br 29.41. Gef. Br. 29.45.

Die freie Base erhielten wir, aus verdünnter Natronlauge durch Kohlensäure gefällt, als farblose, krystallinische Flocken, aus Weingeist oder Essigäther in Prismen vom Schmelzpunkt ca. 140°. Als das bromwasserstoffsäure *N-p*-Oxybenzylpiperidin nun in wäßriger Lösung kalt mit überschüssigem Bromwasser versetzt wurde, schied

¹⁾ Anisylchlorid, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.Cl$, erhielten wir aus reinem Anisalkohol durch Schütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung als leicht bewegliche Flüssigkeit.