

als gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol liefert die neue Base in sehr grossen gelben Blätten vom Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  im Zustande völliger Reinheit. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches Platinat, welches die Zusammensetzung  $(C_5H_{10}NC_6H_4-NO_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$  einer Platinbestimmung zufolge besitzt.

Bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet diese Verbindung nach kurzem Erhitzen ein gut krystallisirendes, schwer lösliches Doppelsalz des Amidophenylpiperidins, welches nach dem Entzinnen und nach starker Concentrirung des Filtrates salzsaures Amidophenylpiperidin in sehr grossen, farblosen, anscheinend rhombischen Krystallen liefert; die Zusammensetzung dieses mit einer seltenen Krystallisationsfähigkeit begabten Salzes ist einer Chlorbestimmung zufolge:  $C_5H_{10}NC_6H_4NH_2(HCl)_2 + H_2O$ . Die wässrige Lösung derselben scheidet auf Zusatz von Alkali ein Oel ab, welches nach dem Ausschütteln mit Aether und nach dem Verdunsten desselben als strahlig krystallinische Masse vom Schmelzpunkt  $40^{\circ}$  gewonnen wird. Die Behandlung dieser Base mit Aethylnitrit scheint das oben beschriebene Phenylpiperidin zu liefern.

Eine genauere Untersuchung dieser hier skizzirten Substanzen nehme ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Geller vor und möchte mir das Studium der Einwirkung von aromatischen Halogenderivaten auf Piperidine sowie Tetrahydrochinoline für einige Zeit vorbehalten; ebenso soll die Darstellung des Phenylpiperidins aus Phenol, Piperidin und Chlorzink versucht werden.

#### 144. Lothar Meyer: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Oxyde.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

[Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Oerstedt'sche Methode der Darstellung von Chloriden durch Kohle und Chlor in der Glühhitze lässt wenig zu wünschen übrig, sobald das darzustellende Chlorid eine hinreichend grosse Flüchtigkeit besitzt. Ermangelt es derselben, so ist es oft nicht leicht, das Chlorid von der überschüssig zugesetzten Kohle oder, falls man einen Ueberschuss derselben vermeidet, von dem unzersetzt gebliebenen Oxyde zu trennen. Dieser Uebelstand kann vermieden werden, wenn es

gelingt, den Kohlenstoff, statt in fester, in gasförmiger Form anzuwenden.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend habe ich Hr. stud. R. Wilkens aus Hamburg veranlasst, die Oerstedt'sche Methode so abzuändern, dass Chlor und Kohle in Form von Chlorkohlenstoff angewendet werden. Da Herr Wilkens zu Weihnacht v. J. schwer erkrankte und auch jetzt noch einer voraussichtlich längeren Zeit der Erholung bedarf, bevor er an die Vollendung seiner Arbeit gehen kann, so erlaube ich mir, die bisherigen Ergebnisse derselben hier kurz mitzuthemen.

Das zu verwendende Oxyd wurde entweder unmittelbar oder in einem oder mehreren Porcellanschiffchen in eine Glas- oder Porcellanröhre gebracht, welche in einem Glaser'schen Ofen erhitzt werden konnte. Ein indifferenten, wohlgetrockneter Gasstrom trieb zuerst die Luft aus dem Apparate aus und diente alsdann, nachdem das Rohr erhitzt war, zur Ueberführung der Dämpfe von Vierfachchlorkohlenstoff. Chloroform hatte sich ungeeignet erwiesen, weil immer etwas Wasser entstand, durch welches ein Theil des Chlorides wieder zersetzt wurde.

Um zunächst die Methode zu prüfen diente Thonerde, welche leicht und glatt in Chloraluminium verwandelt wurde. Um die Zersetzungsproducte des Chlorkohlenstoffes untersuchen zu können, wurde die Umsetzung zunächst in einem Strome von trockenem Stickstoff vorgenommen. Es wurden nachgewiesen: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Phosgen und Chlor. Als diese Gase über ausgekochtem Wasser aufgefangen und sammt diesem mit Quecksilber geschüttelt wurden, verblieb nach Hinwegnahme des freien Chlors ein deutlicher Geruch nach unterchloriger Säure. Ob diese in der Reaction im Rohre oder erst beim Verweilen der Gase über Wasser entstanden war, ist noch nicht untersucht worden. Das Wasser enthielt ausserdem viel aus der Zersetzung des Phosgens herrührende Salzsäure. Das freie Chlor rührt aus der Zersetzung des Vierfachchlorkohlenstoffes durch Hitze her. Lässt man den Dampf desselben reichlich durch die Röhre gehen, so setzt sich in der Vorlage neben dem gebildeten Chloride viel Perchloräthan ab, dessen Bildung aus dem Tetrachlorid bekanntlich schon Kolbe<sup>1)</sup> beobachtete.

Nachdem die Zersetzungsproducte des Chlorkohlenstoffes ermittelt waren, wurde statt des immerhin etwas unbequem zu bereitenden Stickstoffes trockene Kohlensäure zur Einführung des Chlorkohlenstoffdampfes benutzt. Wahrscheinlich wird Chlor noch vorthailhafter sein.

Zwischen den verschiedenen Oxyden, deren Umwandlung in Chloride auf dem angegebenen Wege versucht wurde, ergab sich ein

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 54, 147.

sehr bemerkenswerther Unterschied: Während die der Metalle, wie Beryllium, Magnesium, Aluminium, Cerium, leicht in Chloride verwandelt wurden, blieben die Anhydride der Borsäure, Kieselsäure, Titansäure sowie auch Zirconerde unverändert. Spätere Versuche werden lehren, ob diese Oxyde nichtmetallischer Elemente sich mit Chlorkohlenstoff überhaupt nicht umsetzen, oder ob nur die im Glaser'schen Ofen zu erzielende Temperatur nicht hoch genug war.

Ausser dem Tetrachloride sollen auch andere Chlorkohlenstoffe, insbesondere der durch Chlor und Eisenchlorid so leicht in beliebiger Menge zu erhaltende Julin'sche Chlorkohlenstoff angewandt werden.

Tübingen, 3. März 1887.

#### 145. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Jodcholsäure, ein neuer Typus blauer Jodverbindungen.  
Kaliumverbindung.

Die Cholsäure ist eine ungesättigte Verbindung, denn sie ist im Stande, Wasser, Alkohole und Chlorwasserstoff zu addiren<sup>1)</sup>. Ueber das Verhalten der Cholsäure gegen Halogene liegen bisher keine Aufzeichnungen vor.

Während Chlor und Brom sich nicht mit der Cholsäure vereinigen, erhält man mit Jod eine Verbindung, welche durch ihre blaue Farbe auffällig ist. In dieser Hinsicht erinnert die Substanz an die Jodstärke. Da sonst keine Additionsverbindungen des Jods bekannt sind, welche eine blaue Farbe besitzen, so schien es geboten, die Jodcholsäure einem etwas genaueren Studium zu unterwerfen, als man gewöhnlich den Jodadditionsproducten zu Theil werden lässt.

Wenn man 0.02 g krystallisirte Cholsäure in 0.5 g Alkohol löst, der Lösung 1 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Jodlösung hinzufügt, und das Gemisch allmählich mit Wasser verdünnt, so erstarrt die anfangs braune Flüssigkeit plötzlich zu einem dunklen Brei mikroskopischer Nadeln, welche im auffallenden Licht einen gelben Metallglanz, im durchfallenden Licht eine blaue Färbung zeigen. Diese Reaction kann empfohlen werden, wenn es gilt, die Cholsäure von anderen Gallensäuren, wie die Choleinsäure von Latschinoff, die gepaarten Gallensäuren, die

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XIX, 369 und 2001.