

Behufs Untersuchung der im Neutralöl vorkommenden Paraffine wurden einige seiner Fraktionen in der oben geschilderten Weise der Wirkung der Salpetersäure preisgegeben. Auf Grund des Befundes, daß die dabei gebildeten und auf der Oberfläche der Reaktionsmasse abgeschiedenen hellgelben Öle nicht stickstofffrei waren, und daher kleine Mengen von Nitroverbindungen enthielten, wurden sie mit Zinn und Salzsäure behandelt und alsdann mit Wasserdampf destilliert. Aus der bei 140–145° (Druck 12 mm) siedenden Fraktion wurde auf diese Weise ein farbloses Öl (4,9 g) erhalten, das unter 13 mm Druck bei 148–160° übergang, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrte und bei der Analyse folgende Werte ergab:

C 85,04%	H 14,88%
85,07	14,81

Das unter denselben Bedingungen aus der Fraktion 135–140° (100 g) gewonnene Öl (8,5 g) destillierte bei 144–162° (14 mm Druck). Es wurde noch einmal fraktioniert und der bei 144–147° übergehende Anteil für die Analyse benutzt. Die nach der Gefrierpunktmethode in benzolischer Lösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab:

M 234,1 (233,5)

Daraus geht hervor, daß es sich hier um Paraffine von der durchschnittlichen Zusammensetzung $C_{16}H_{34}$ – $C_{17}H_{36}$ handelte.

Ber. für $C_{16}H_{34}$	C 84,86	H 15,14	M 226
„ „ $C_{17}H_{36}$	C 84,90	H 15,10	M 240
Gefunden	C 85,08	H 14,81	M 233,5
	85,18	14,84	234,1

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Neutralöle.

In Anlehnung an die Arbeiten von Heusler¹¹⁾ wurde in die mittels einer Turbine gut gerührte Fraktion (80 g) vom Siedep. 95–100° eine 5%ige schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung hinzutropft, bis keine Entfärbung mehr erfolgte; dies trat ein, nach Verbrauch von 100 g des Salzes. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann mit Wasserdampf abgeblasen und das übergegangene farblose Öl (27 g) nacheinander mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Es siedete bei 83–120° (Druck 12 mm) und lieferte bei der Analyse folgende Werte: Mit Permanganat behandeltes Öl: C 85,92 H 11,13, während für das ursprüngliche Öl: C 83,65 H 9,76 gefunden wurden. Das Wasser des Dampfdestillates enthielt Essigsäure in reichlicher Menge neben Spuren von Buttersäure, der Rückstand viel Oxalsäure.

Durch das Permanganat werden wohl die leicht oxydablen Inhaltsstoffe des Neutralöls zerstört unter Zurücklassung eines Körpergemisches, wie es in den Methylalkohol-Raffinaten vorliegt. Es reagiert noch kräftig sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure wie mit rauchender Salpetersäure. Bei der Behandlung mit der letzteren Säure unter den früher angegebenen Bedingungen wurde aus 23 g dieses Öles ein aus Paraffinen bestehendes farbloses Produkt erhalten, das bei 95–111° (12 mm) destillierte und dessen Elementaranalyse ergab:

C 84,76 H 15,05

Während bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die oben angeführten höher siedenden Fraktionen keine Nitroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgefunden wurden, zeigte sich ein solches bei der Anwendung dieser Reaktion auf den bei 95–100° siedenden Anteil. Es hatte sich in geringer Menge neben der öligen, aus Paraffinen bestehenden Schicht als festes Produkt abgeschieden, das aus Eisessig in gelben Nadeln kristallisierte. Durch den Schmelzpunkt (205–206°) und die Mikroanalyse:

Gef. N 13,04

Ber. N 12,50

ist diese Verbindung als Dinitrodurol charakterisiert. Damit ist das Vorkommen von Durol im Neutralöl bewiesen.

Der Nachweis des Naphthalins erfolgte in dem bei 210–230° siedenden Anteil des Neutralöles in folgender Weise:

In 7,4 g des Öles wurden 10 g Pikrinsäure in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Kristallbrei scharf abgesaugt und mit Wasserdampf abdestilliert. Ein kleiner Teil des übergegangenen Öles erstarrte in der Kälte und so wurde durch Absaugen und Umkristallisieren aus Petroläther eine kleine Menge farblos-er Kristalle erhalten, die nach Naphthalin roch.

F. P. 71–72° für Naphthalin 79–80°

Subst. 0,0788 g	CO ₂ 0,2686 g	H ₂ O 0,0474 g
Ber. f. Naphthalin	C 93,75	H 6,25
Gef.	C 92,99	H 6,73

Da später in den entsprechenden im Vakuum destillierten Ölen auf diese Weise Naphthalin nicht mehr nachgewiesen werden konnte, liegt die Vermutung nahe, daß sich dieses durch Zersetzung gebildet hatte. Kürzlich¹²⁾ wurden auch Spuren von Naphthalin in derselben Arbeitsweise aufgefunden.

¹¹⁾ loc. cit.

¹²⁾ Brennstoffchem. III. 22, 372, Schrader und Zerbe,

Einwirkung von Schwefelsäure auf die Neutralöle.

1. 100 g der Fraktion 105–110° wurden mit 20 g verdünnter Säure, bestehend aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, und alsdann mit einer solchen, welche auf 3 Teile konzentrierter Schwefelsäure 1 Teil Wasser enthielt, behandelt und nach Abtrennung des sauren Auszugs mit Wasserdampf destilliert. Das so gewonnene Öl besaß eine hellgelbe Farbe, siedete bei 99–115° (13 mm) und ergab bei der Analyse folgende Werte: C 84,97 H 10,04, während für das ursprüngliche Öl: C 84,91 H 9,81 gefunden wurden.

66 g dieses Produktes wurden nunmehr vorsichtig und unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure zweimal mit je 33 g geschüttelt und das zurückgebliebene Öl (6 g) im Vakuum destilliert. Es ging bei 105–125° (12 mm) über und lieferte nachstehende analytische Daten: C 85,90 H 14,17. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 5,5 g desselben resultierten 4 g unangegriffenes Öl.

2. Zu einem andern Versuch, für den 150 g der Fraktion 115–120° benutzt wurden, kam alsbald konzentrierte Schwefelsäure zur Verwendung. Da nach dem Schütteln keine Schichtenbildung eintrat, wurde die Reaktionsmasse auf Eis gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Nunmehr wurde das übergegangene Öl wiederum mit der konzentrierten Säure in Berührung gebracht, bis sie sich nicht mehr färbte. (Die Scheidung des Öles von der Säure erfolgte jetzt in kurzer Zeit.) Es verblieben 22 g eines bei 115–135° (12 mm) siedenden Öles, das bei der Analyse folgende Werte ergab: C 86,30 H 13,73, während für das ursprüngliche Öl: C 84,86 H 10,02 gefunden wurden.

Durch nachträgliches Ausschütteln dieses Produktes mit rauchender Salpetersäure verbleibt ein farbloses, unter Atmosphärendruck bei 234–246° destillierendes Öl, das C 84,82 H 14,99 enthielt.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse, welche bei der Behandlung der Ölfractionen mit Schwefelsäure unter den von Heusler¹³⁾ für die Untersuchung der Schwel- und Schieferteere angegebenen Bedingungen erhalten wurden, decken sich im wesentlichen mit denen dieses Forschers. Die Schlüsse jedoch, die man versucht wäre, aus ihnen zu ziehen, können, wie vorher ausgeführt wurde, nicht als stichhaltig betrachtet werden, wie es bei analogen Arbeiten von anderer Seite geschehen ist.

Zusammenfassung.

Die vorstehend wiedergegebene Arbeit über die leicht siedenden phenol- und basenfreien Anteile der Braunkohlen-Vergaserteere (Generatoreere) ergab:

a) Die Öle sind Gemische aus reinen Kohlenwasserstoffen und solchen mit Schwefel- und Sauerstoffverbindungen.

b) Für die Trennung der komplizierten Gemische lassen sich selektiv wirkende Lösungsmittel bis zu einem gewissen Grade anwenden. Günstig erwies sich neben dem von Tausz empfohlenen Essigsäureanhydrid der Methylalkohol. Die darin unlöslichen Anteile sind arm an Schwefel, sauerstofffrei und spezifisch leicht, während die löslichen Trennstücke sauerstoff- und schwefelreich und spezifisch schwerer sind.

c) Die Entfernung des Schwefels aus den vorliegenden Verbindungen gelang weder durch metallisches Natrium, noch durch dasselbe in methyl- oder amylalkoholischer Lösung. Nur der Sauerstoffgehalt wurde weiter herabgedrückt. Thiophene ließen sich mittels Quecksilberacetat nicht nachweisen.

d) Die von Heusler angegebene Methode des Nachweises der Naphthene kann für hochsiedende Öle nicht als einwandfrei gelten.

e) Paraffinkohlenwasserstoffe wurden abgeschieden; ihrer Größenordnung nach liegen sie im Bereich $C_{16}H_{34}$ bis $C_{17}H_{36}$. Von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde das Durol mit Sicherheit festgestellt.

f) Der leitende Gedanke der Arbeitsweisen war, tiefgehende chemische Veränderungen bei der Untersuchung der vorliegenden Körper zu vermeiden, da nur bei schonender Behandlung eine einwandfreie Aufklärung ihrer Natur erzielt werden kann.

Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung sind im Gange.

[A. 11.]

Apparat zur Halogenbestimmung in organischen Verbindungen.

Von K. RÜBKE.

Mitteilung aus dem analytischen Laboratorium von Schimmel & Co.,
Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. 7/2. 1923.)

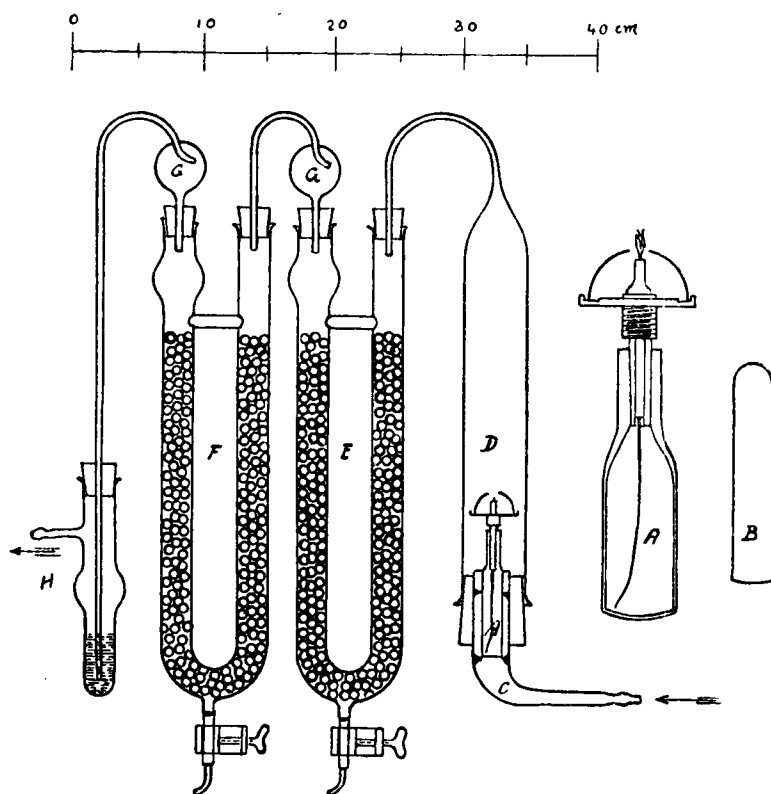
In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von J. Voigt über: „Die quantitative Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd“ wird die im Aprilbericht¹⁾ 1921 von Schimmel & Co. beschriebene, dem gleichen Zweck dienende Analysenmethode erwähnt.

¹³⁾ loc. cit.

¹⁾ Bericht April 1921, 56.

Da der zur Ausführung der Bestimmung erforderliche, in dem erwähnten Bericht abgebildete Apparat inzwischen verschiedene Verbesserungen erfahren hat, wodurch eine Vereinfachung der Arbeitsweise erzielt wurde, soll die Untersuchungsmethode, die ganz allgemein zur Halogenbestimmung in organischen Verbindungen, soweit sie in einem entsprechenden Lösungsmittel löslich sind, Verwendung finden kann, im folgenden beschrieben werden. Den für die Ausführung der Verbrennung erforderlichen Apparat²⁾ zeigt die beigefügte Abbildung, zu der noch zu bemerken ist, daß die U-Röhre E und F an den beiden einander benachbarten Schenkeln durch je eine Klammer am gleichen Stativ, und zwar in solcher Höhe befestigt werden, daß Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt unter die Abblähne gesetzt werden können.

Als wichtigster Teil des Apparates ist das zur Verbrennung dienende Lämpchen A zu bezeichnen, dessen flaschenförmiger Behälter etwa 20 ccm faßt. Der Hals besitzt zwei Glasschliffe, und zwar ist außen die Kappe B aufgeschliffen, die für die Wägungen aufgesetzt wird, während in den Hals ein am unteren Ende schwach verdicktes Glasrohr eingeschliffen ist, in das ein zweites Glasröhrchen hineinpaßt, das kurz unterhalb seines oberen Endes eine geringe Verdickung aufweist, um ein Hindurchgleiten zu verhindern. Dieses Röhrchen hat einen inneren Durchmesser von etwa 2 mm und nimmt den Asbestfaden auf, der als Docht dient. Auf den oberen Teil des anderen Glasrohres ist ein kurzes Metallgewinde aufgepaßt, das eben herüber-



geschoben werden kann und den dreiarmligen, leicht drehbaren Glockenträger nebst der halbkugelförmigen Glasglocke mit etwa 6 mm weiter Öffnung trägt.

Der Apparat selbst wird in folgender Weise zusammengesetzt und zur Ausführung der Verbrennung vorbereitet.

Die beiden zur Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffgases dienenden U-Röhre werden zu etwa Dreiviertel ihrer Länge mit Glasperlen gefüllt und mit je 25 ccm $\frac{1}{50}$ -Normal-Kalilauge beschickt, wobei zu beachten ist, daß die Flüssigkeit in die nicht bauchig erweiterten Schenkel gegeben wird, um die in diesen Schenkeln befindlichen Perlen nach Möglichkeit zu benetzen. Die U-Röhre werden nun durch die gut eingepaßten Korkstopfen des kurzen Kugelaufsatzes miteinander verbunden. Das lediglich zur Kontrolle dienende Gläschen H wird mit etwa 10 ccm Wasser gefüllt, an den Kugelaufsatz G angefügt, und dieser fest auf das U-Rohr F aufgesetzt. Zuletzt wird der Verbrennungszylinder D an das U-Rohr E angefügt und probeweise mit dem zur Aufnahme des Lämpchens dienenden Gefäß C durch den über C geschobenen Gummistopfen verschlossen.

Da durch Versuche festgestellt wurde, daß bei Ausführung der Verbrennung keinesfalls die fast stets chlorhaltige Laboratoriumsluft, sondern frische Außenluft durch den Apparat zu saugen ist, die zweckentsprechend vorher von Wasserdampf befreit wurde, so wird C

durch ein kurzes Schlauchstück mit einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche verbunden, deren zweiter Stutzen an ein durch eine Fensteröffnung nach außen reichendes Glasrohr angeschlossen wird.

Zur Prüfung des Apparates auf gutes Schließen der Stopfenverbindungen wird der Saugansatz von H mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und ein lebhafter Luftstrom hindurchgesaugt; folgen hierbei — gleiche Rohrweite vorausgesetzt — die Luftblasen in der Waschflasche einander mit derselben Schnelligkeit wie im Gläschen H, so ist der Apparat zur Ausführung der Verbrennung vorbereitet.

Der zu prüfende chlorhaltige Benzaldehyd wird jetzt in das Lämpchen gefüllt, und dieses nach dem Aufsetzen der Glasrohre, aus denen der Asbestdocht etwa 2 mm weit herausragt, durch die Glas-kappe B verschlossen und gewogen.

Alsdann wird das Lämpchen nach vorsichtigem Abstellen der Wasserstrahlpumpe in das abgenommene Gefäß C gesetzt, mit diesem unter den Zylinder D gebracht, der Benzaldehyd entzündet und gleichzeitig ein gelinder Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Durch eine nötigenfalls vorzunehmende Drehung des Glockenträgers wird die Höhe der Flamme auf etwa 6–8 mm eingestellt, wobei darauf zu achten ist, daß keinerlei Rußbildung erfolgt. Jetzt wird der Stopfen von C fest in den Zylinder D eingesetzt und, falls die Verbindung mit der Waschflasche gelöst wurde, diese wieder hergestellt. Eine über den Verbindungsschlauch geschobene Klemmschraube gestattet eine Regelung der Luftzufuhr, denn es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Wasserstrahlpumpe recht kräftig wirken zu lassen, um ein Erlöschen der Flamme zu verhindern. Der Luftstrom ist ausreichend, wenn bei einer Höhe der Flamme von 6–8 mm an der Wandung des Verbrennungszylinders keine Wasserbildung auftritt, er beträgt dann etwa 1 l in der Minute.

Sollte bei länger dauernden Verbrennungen nach einiger Zeit die Flammengröße infolge Verkohlungs der Dochtspitze erheblich nachlassen, so wird das Gefäß C mit der Lampe herausgenommen, nachdem zuvor die Saugpumpe zum Teil zugeschraubt wurde, um beim Öffnen des Apparates ein Übersteigen der Absorptionsflüssigkeiten zu vermeiden. Die Lampe wird in der beschriebenen Weise gewogen, der Asbestfaden mit einer Pinzette 2–3 mm weit herausgezogen und die verkohlte Spitze mit einer Schere abgeschnitten. Durch eine zweite Wägung wird der dadurch entstandene Gewichtsverlust ermittelt und nach der Zusammensetzung des Apparates die Verbrennung fortgeführt.

Ist eine genügende Menge Benzaldehyd verbrannt (bis zu 10–12 g bei sehr geringem Chlorgehalt), so ist das Lämpchen herauszunehmen und zu wiegen. Inzwischen wird noch einige Zeit ein mäßiger Luftstrom durch den Apparat gesaugt, alsdann die Verbindung mit dem Kugelaufsatz G gelöst und die Wasserstrahlpumpe abgestellt.

Nach dem Abnehmen des andern Kugelaufsatzes sowie des Verbrennungszylinders wird der Inhalt der U-Röhre in die darunter gesetzten Erlenmeyerkolben entleert und der Zylinder D 2 mal mit je etwa 15 ccm Wasser ausgespült, das in das U-Rohr E zu geben ist. Als dann wird mit Hilfe einer Spritzflasche der obere Teil der U-Röhre gut abgespült und nach jedesmaligem Schließen der Klemmschrauben 4 mal so viel Wasser in die Röhre gegeben, daß die Glasperlen eben davon bedeckt werden. Die Gesamtmenge der Flüssigkeiten wird dann etwa je 350 ccm betragen. Nach Zugabe von 2 ccm $\frac{1}{50}$ -Normal-Schwefelsäure und einigen chlorfreien Siedesteinchen wird auf einem Asbestdrahtnetz bis zu einer bei 100 ccm angebrachten Marke eingedampft und nach dem Abkühlen nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleinlösung mit chlorfreier $\frac{1}{50}$ -Normal-Kalilauge genau neutralisiert. Nach Hinzufügen von 5 Tropfen Kaliumchromatlösung wird zuerst der Inhalt des U-Rohres F mit $\frac{1}{50}$ -Normal-Silbernitratlösung bis zum Auftreten der Silberchromatfärbung versetzt, weil hier nur einige Tropfen erforderlich sind und alsdann der Inhalt des U-Rohres E auf den gleichen Farbenton titriert. Zwecks Ermittlung des möglicherweise vorhandenen Chlorgehalts von Wasser und Reagentien wird ein blinder Versuch unter denselben Bedingungen angestellt, der in der Regel den gleichen Silbernitratverbrauch wie der Inhalt des U-Rohres E erfordert; ein Beweis dafür, daß die gebildete Chlorwasserstoffsäure im U-Rohr E vollständig absorbiert wird.

Bezeichnet man den Verbrauch an $\frac{1}{50}$ -Normal-Silbernitratlösung (1 ccm = 0,00071 Chlor), vermindert um den blinden Versuch, mit a und die angewandte Menge Benzaldehyd mit s, so berechnet sich der Chlorgehalt nach der Formel

$$\% \text{ Chlor} = \frac{a \cdot 0,071}{s}$$

Beim Verbrennen von 10–12 g natürlichem blausäurefreien Bittermandelöl unter Zuleitung von Außenluft konnte kein Chlor nachgewiesen werden, so daß die bei früheren Versuchen bisweilen gefundenen Spuren Chlor auf die nicht immer völlig chlorfreie Laboratoriumsluft zurückgeführt werden müssen.

²⁾ Zu beziehen durch die Firma Franz Hugershoff in Leipzig.

An Mischungen von Benzaldehyd und Monochlorbenzol von bekanntem Chlorgehalt wurde die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Methode festgestellt. Weiterhin wurden Versuche mit anderen Flüssigkeiten, wie Benzylacetat, Anisaldehyd und Zimtaldehyd gemacht, bei denen die Verbrennung der Körper mit höherem Siedepunkt erst nach einem entsprechenden Zusatz von 95%igem Spiritus zufriedenstellend gelang.

Die Versuche wurden dann auf flüssige und feste Chlorverbindungen ausgedehnt und der Chlorgehalt von Chloroform, Tetrachlorphthalsäure, Diphenylcarbaminchlorid und Phenylendiaminchlorhydrat in Lösungen gleicher Teile Benzaldehyd und Spiritus bestimmt. Hierbei wurde gefunden, daß bei mehreren einanderfolgenden Verbrennungen der gleichen Füllung des Lämpchens auch der Rest der Lösung im Chlorgehalt mit den vorangegangenen Bestimmungen übereinstimmte, so daß also unter den genannten Bedingungen eine durchgehends gleichmäßige Verbrennung stattgefunden hatte.

Da bei diesen Versuchen bisweilen eine geringe Abscheidung des gelösten Körpers am Ende des Brenners eintrat, wurde für eine weitere Versuchsreihe in das obere Ende des zur Aufnahme des Asbestfadens dienenden Glasröhrchens ein kleines Platinröhrchen eingeschmolzen, wodurch die Abscheidung verhindert wurde. Die Unterschiede in den Ergebnissen waren jedoch nur ganz unbedeutend. Bei diesen Versuchen wurde im übrigen in gleicher Weise verfahren wie bei Benzaldehyd, nur ist es zweckmäßig, zum Titrieren größerer Chlorwasserstoffmengen eine $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung zu verwenden.

Anders dagegen verhielt sich eine Lösung von Dibrombernsteinsäure in Benzaldehyd und Alkohol bei der Verbrennung zur Bestimmung des Bromgehaltes, denn hier traten beim Eindampfen der Flüssigkeiten in saurer Lösung erhebliche Verluste ein. Erst beim Eindampfen in alkalischer Lösung (nach Zugabe von 10–15 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge) war es möglich, übereinstimmende Bromwerte zu erhalten. Ferner wurde bei diesen Bestimmungen die Beobachtung gemacht, daß für den Inhalt des U-Rohres F eine erheblich größere Menge Silbernitratlösung verbraucht wurde, als dies bei den Chlorbestimmungen der Fall war, woraus zu schließen ist, daß die Absorption der Bromwasserstoffsäure unter anderen Bedingungen, und zwar viel schwerer erfolgt, als das bei Chlorwasserstoffsäure der Fall ist.

Ein Vergleich der von J. Voigt ausgearbeiteten Methode mit meinem Verfahren ergibt ohne weiteres, daß zur Ausführung von Betriebsanalysen, bei denen es auf Schnelligkeit ankommt und wobei eine größere Apparatur und eine gewisse Kostspieligkeit nur eine untergeordnete Rolle spielen, der Methode von J. Voigt der Vorzug zu geben ist.

Für den Gebrauch in Untersuchungslaboratorien dagegen, in denen derartige Bestimmungen seltener ausgeführt werden und wo die Zeitdauer einer Bestimmung gegenüber der Kostspieligkeit und Platzfrage nur von nebensächlicher Bedeutung ist, dürfte mein Verfahren entschieden vorzuziehen sein, zumal während der stundenlangen Verbrennung nur eine gelegentliche Beobachtung des Apparates erforderlich ist.

Nicht unerwähnt darf indessen bleiben, daß bei der Methode von J. Voigt, die eine gleichzeitige Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff erfordert, gewisse Vorsichtsmaßregeln genau zu beachten sind, da sonst nicht ungefährliche Explosionen stattfinden können, ein Umstand, der bei meinem Verfahren völlig ausgeschlossen ist.

[A. 37.]

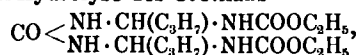
Aus Vereinen und Versammlungen.

Heidelberger Chemische Gesellschaft.

Vorsitzender Th. Curtius. Sitzung vom 19. 1. 1923.

Theodor Curtius und Wilhelm Lehmann: „*n*-Butyraldehyd aus *n*-Propylmalonazid und Synthese der α -Amino-*n*-valeriansäure (Norvalin) aus *n*-Propylmalonazidsäure“. (Vorgetragen von W. Lehmann.)

n-Propylmalondihydrazid, $C_3H_7 \cdot (CONH \cdot NH_2)_2$ aus *n*-Propylmalonester (Nadeln, Schmelzp. 158°) gibt beim Diazotieren das Diazid, $C_3H_7CH \cdot (CON_3)_2$, ein gelbes explosives Öl, das schon bei Zimmertemperatur N_2 entwickelt. Das beim Verkochen im indifferenten Medium entstehende Isocyanat, $C_3H_7 \cdot CH(N:CO)_2$, zerfällt mit verdünnter H_2SO_4 in *n*-Butyraldehyd, $C_3H_7 \cdot CHO$, NH_3 und CO_2 . Besser erhält man den Butyraldehyd durch Hydrolyse des Urethans

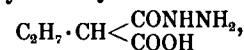


welches sich aus dem Diazid mit heißem Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 86° bildet.

Der erhaltene *n*-Butyraldehyd wurde mit *m*-Nitrobenzhydrazid kondensiert. Das farblose Produkt vom Schmelzp. 131° liefert mit verdünnter H_2SO_4 den reinen Aldehyd.

n-Propylmalondihydrazid lieferte schön kristallisierende Derivate mit Aldehyden und Ketonen. Das Diazid gab ein Anilid vom Schmelzp. 198° und ein Toluidid vom Schmelzp. 186°.

n-Propylmalonesterkali, $C_3H_7 \cdot CH < \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOK \end{array}$, wurde nach der Methode von Th. Curtius und W. Sieber¹⁾ als sehr hygroskopisches Salz erhalten. Das Hydrazidkalisalz, $C_3H_7 \cdot CH < \begin{array}{l} CONH \cdot NH_2 \\ COOK \end{array}$, entsteht leicht daraus mit Hydrazinhydrat. Die Hydrazidsäure,



fällt kristallisiert auf Zusatz von wenig Salzsäure aus. Schmelzp. 139°.

Die durch Diazotieren entstehende Azidsäure, $C_3H_7CH < \begin{array}{l} CON_3 \\ COOH \end{array}$, bildet ein explosives Öl, das beim Verkochen in indifferenten Medien

ein Gemisch von *n*-Carbonsäureanhydrid, $C_3H_7 \cdot CH < \begin{array}{l} NH \cdot CO \\ CO \cdot O \end{array}$

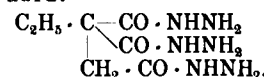
und von polymerem Anhydrid der α -Amino-*n*-valeriansäure

$[C_3H_7 \cdot CH < \begin{array}{l} NH \\ CO \end{array}]$ erzielt. Beide Körper liefern bei der Hydrolyse mit

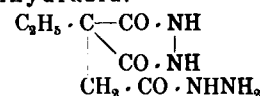
konzentrierter HCl unter CO_2 -Entwicklung das Chlorhydrat der α -Amino-*n*-valeriansäure $C_3H_7 \cdot CH(NH_2)COOH$. Diese Aminosäure zeigte die bekannten Eigenschaften²⁾. Ihr Esterchlorhydrat gab diazotiert α -Diazo-*n*-valeriansäureester, $C_3H_7 \cdot C(N_3)COOC_2H_5$, ein goldgelbes noch nicht bekanntes, beständiges Öl mit den charakteristischen Reaktionen der α -Diazofettsäuren.

Theodor Curtius und Rudolf Gund: „Überführung von α - β -Butantricarbonsäure in Methyläthylketonamin“. (Vorgetragen von R. Gund.)

Butan- α - β -Tricarbonsäureester wurde nach C. H. Bischoff (B. 23a, 631 [1890]) aus Natriumäthylmalonester und Chloressigester bereitet. Mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung entsteht in der Wärme das Trihydrazid:

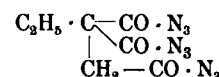


Bildung von Hydrazidhydrazid:



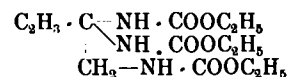
findet nicht statt. Das schön kristallisierende Trihydrazid, Schmelzp. 167°, wurde durch das Hydrochlorid und das Pikrat, Schmelzp. 185°, durch das Acetyl- und Benzoylderivat, ebenso durch Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen charakterisiert. Es wurden jedesmal alle drei Hydrazinreste angegriffen.

Das Triazid



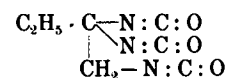
entsteht aus dem Hydrazid in der normalen Weise als explosives Öl, das schon bei tiefer Temperatur Stickstoff abzuspalten beginnt. Mit Anilin und *p*-Toluidin entstehen aus ihm das normale, noch unbekannte, schön kristallisierende Trianilid und *p*-Toluidid, Schmelzp. 186°, der Butan- α - β -Tricarbonsäure.

Das Urethan:

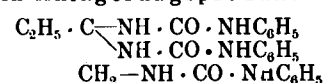


bildet sich aus der frisch bereiteten ätherischen Azidlösung beim Verkochen mit absolutem Alkohol.

Das Isocyanat:



wird durch Verkochen des Azids in Benzol als gelbliches, zu Tränen reizendes Öl erhalten. Seine Konstitution ergibt sich aus dem mit Anilin dargestellten Anlagerungsprodukt:



Durch Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure im Rohr bildete dieser Körper, besser das erwähnte Urethan, unter Kohlensäureabspaltung das Chlorhydrat des α -Amino- β -Ketobutans (Methyläthylketonamin) $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2NH_2$, das die schon bekannten Eigenschaften zeigte. (E. Kolshorn, B. 37, II, 2478 [1904].) Das noch unbekannte, in feinen Nadeln kristallisierende Pikrat schmilzt bei 241°.

¹⁾ B. 54, 1430 [1921]. B. 35, 1543 [1922].

²⁾ A. Lipp A. 211, 359; J. Baum B. 19, 508. 1886.