

151. Victor Meyer und Fr. Forster: Untersuchungen über Umlagerungen. II.

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. März von Hrn. V. Meyer.)

Die in der vorstehenden Mittheilung besprochenen Thatsachen zeigen, dass die isomeren Radicale Propyl unter den dort eingehaltenen Bedingungen durch salpetrige Säure nicht isomerisirt werden, während Linnemann bekanntlich gezeigt hat, dass das primäre Propyl durch dies Reagens, wenn es in einer andern Weise zur Anwendung kommt, in Isopropyl übergeht, indem nämlich nach ihm aus primärem Propylamin und salpetriger Säure Isopropylalkohol erhalten wird. Im Anschluss an unsere eben mitgetheilten Versuche schien es uns von Interesse, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die isomeren Propylamine einige Versuche anzustellen. Zunächst mit Isopropylamin, welches noch nicht in Alkohol umgewandelt worden ist, und welches in Rücksicht auf das auffallende Resultat der Linnemann'schen Untersuchung bezüglich des normalen Propylamins wohl einer Prüfung werth erschien; dann aber auch mit normalem Propylamin, aus welchem Linnemann mit salpetriger Säure einen Alkohol erhielt, den er zwar einfach als Isopropylalkohol bezeichnet, der aber doch, wie uns aus Linnemann's Arbeit mit Wahrscheinlichkeit hervorzugehen schien, auch primären Propylalkohol enthielt. Eine nähere Untersuchung dieser Reaction sollte entscheiden, ob wirklich in dem erhaltenen Alkohol der primäre enthalten ist, und wie gross eventuell die Menge desselben gegenüber der des gebildeten Isopropylalkohols sei. Vor Allem aber war es uns wichtig, den so merkwürdigen Umwandlungsprocess des primären Propylamins aus eigener Anschauung kennen zu lernen; in der That haben wir dabei von Linnemann nicht beobachtete Facta constatirt, welche nunmehr die Reaction als eine sehr leicht verständliche erscheinen lassen.

Isopropylamin und salpetrige Säure.

Salzsaures Isopropylamin (nach Gautier's Methode aus Jodisopropyl und Cyansilber u. s. w. bereitet) wurde nach der von Linnemann beschriebenen Methode durch Behandlung mit salpetrigsaurem Silber und Destillation der wässrigen Lösung des Nitrits in Alkohol umgewandelt. Die Ausbeute an Alkohol ist gering. Obwohl wir, genau entsprechend der von Linnemann für die Reaction in der primären Propylreihe gegebenen Vorschrift, Silbernitrit im Ueberschusse anwandten, enthielt der Alkohol erhebliche Mengen von Propylamin, von dem er nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure mit Wasser abdestillirt wurde. Aus dem Destillat wurde er in bekannter Weise mit Pottasche abgeschieden. Ueber ein mit dem Stickstoff entweichendes Gas vergleiche man

auf Seite 543. Der Alkohol wurde mit dem dreifachen Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbade digerirt, das gebildete Jodür mit Alkali entfärbt, gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Dasselbe war Isopropyljodür und zwar vollkommen frei von primärem Jodür, wie sich leicht durch die von Locher und dem Einen von uns¹⁾ angegebene Pseudonitrolreaction nachweisen liess. Diese gestattete, unter Anwendung von nur 0.5 Grm. Jodür, nicht nur den Nachweis der secundären Natur desselben, sondern liess sogar (durch Beobachtung der Eigenschaften des daraus rein darstellbaren Pseudonitrols) die bestimmte Identifizirung desselben mit dem Jodür des Isopropylalkohols zu.

0.5 Grm. des Jodürs wurden in der l. c. beschriebenen Weise mit 1 Grm. AgNO_3 und 1 Grm. Sand destillirt, das ölige Destillat wurde mit Kali und Kaliumnitritlösung geschüttelt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit ca. 2 CC. Chloroform geschüttelt. Dies sank als schön und intensiv blaue Schicht im Reagensrohre zu Boden. Die Flüssigkeit, mit Kali übersättigt und umgeschüttelt, zeigte nicht die geringste Rothfärbung. Es war also nur ein secundäres, kein primäres Alkoholradical vorhanden. Es wurde nun die Chloroformschicht mit einer feinen Pipette von der wässrigen Schicht getrennt und auf einer Uhrschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die blaue Lösung hinterliess vollkommen farblose, durchsichtige glänzende Kryställchen, deren Menge gerade ausreichte, um sie mit Sicherheit mit Propyl-Pseudonitrol zu identifiziren. Auf einem Stückchen Fliesspapier abgepresst, stellten sie ein blendendweisses glänzendes Krystallpulver dar, das sich in Chloroform wieder mit blauer Farbe löst und genau bei 76° zur tiefblauen Flüssigkeit schmolz.

Der aus Isopropylamin und salpetriger Säure entstehende Alkohol ist demnach Isopropylalkohol und enthält keine Spur seines Isomeren.

Einwirkung von salpetriger Säure auf normales Propylamin.

Wir verwandten Propylalkohol aus der Fabrik von Kahlbaum, und reinigten das daraus bereitete Jodür durch sorgfältige Rectification. Das zu den Versuchen erforderliche normale Propylamin bereiteten wir theilweise aus primärem Nitropropan mittelst Zinn und Salzsäure, grösstentheils aber nach der sehr guten, von Linnemann ausführlich beschriebenen Methode²⁾, welche wir nur dahin abänderten, dass wir mit viel grösseren Portionen arbeiteten und daher das directe Ein-

¹⁾ Liebig's Ann. 180, S. 139.

²⁾ Liebig's Ann. 161, S. 45.

wirkungsprodukt von Silbercyanat und Jodpropyl mit Aetznatron (anstatt Kali) nicht aus kurzen Verbrennungsröhren, sondern aus geräumigen Glaskolben im Oel- oder Sandbade destillirten. Das Propylamin aus Nitropropan ergab scharf dieselben Resultate, wie das aus dem Cyanat bereitete.

Bei der Umwandlung des Amins in Alkohol durch Behandlung seines Chlorhydrats mit Silbernitrit hielten wir uns genau an die von Linnemann gegebenen Vorschriften¹⁾ und arbeiteten mit denselben Gewichtsmengen (d. h. wir verwandten für eine jede Destillation je 14 Grm. reines salzsaures Propylamin). Die Ausbeute an Alkohol ist, wie auch Linnemann angiebt, weit von der theoretischen entfernt. Auch erhielten wir daneben regelmässig conform Linnemann's Angaben, einen öligen Körper, welchen bekanntlich Linnemann als Dipropylnitrosamin charakterisirt hat. Allein diese schon von Linnemann constatirten Körper sind nicht die einzigen Produkte der Reaction und können es unmöglich sein, da unqualificirbare Nebenprodukte (Schmierer u. s. w.) bei der Reaction nicht — oder höchstens beim Schlusse der Destillation in verschwindend kleiner Menge — auftreten, und dennoch die Menge der beiden genannten Körper nicht entfernt dem angewandten Quantum Propylaminsalz entspricht. Wir fanden erstens, dass, wie bei dem eben beschriebenen Versuche in der Isopropylreihe, auch hier der übergehende Alkohol viel brennbarer, flüchtiger ammoniakalischer Base (Propylamin) enthielt, obwohl, wie schon erwähnt, das Silbernitrit entsprechend Linnemann's Angaben, also im Ueberschusse, genommen wurde. Zweitens fanden wir dem entweichenden Stickgas in erheblicher Menge ein organisches Gas beigemischt, von dem nachher die Rede sein wird. Ob noch andere Produkte auftreten, lassen wir dahingestellt; wir haben indessen solche nicht nachgewiesen.

Untersuchung des Alkohols aus normalem Propylamin.

Es ist schwer, aus dem Studium der Abhandlungen von Linnemann und Siersch über die Umwandlung des normalen Propylamins in Alkohol eine bestimmte Vorstellung zu bekommen, ob Linnemann diesen Alkohol für einheitlich und nur aus Isopropylalkohol bestehend hält oder nicht, da die verschiedenen Angaben mit einander nicht immer harmoniren. Linnemann schildert zwar in der ausführlichen Abhandlung (Liebig's Ann. 161, 48) die Umwandlung des normalen Propylamins in Isopropylalkohol, ohne dabei eine etwaige Entstehung von normalem Propylalkohol anzudeuten; denn er führt den gesammten Rohalkohol in Jodür über und sagt, indem er die Menge desselben angiebt: „Man erhält demnach bei der

¹⁾ Liebig's Annalen 161, S. 47.

hier beschriebenen Umwandlung von normalem Jodpropyl in Isopropyljodür etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Jodpropyls (soviel beträgt die Gesamtmenge des von L. erhaltenen Jodürs) in Form von Isopropyljodür“. Hier also muss Linnemann das Jodür für „Isopropyljodür“ und also den Alkohol für Isopropylalkohol gehalten haben. Dies drückt er mehrfach in der nämlichen Abhandlung aus; so S. 52:

„Durch die vorstehenden Versuche ist zur Genüge die früher angegebene Thatsache, das salpetrigsaure normale Propylamin gehe bei seiner Zersetzung in der Wärme in Isopropylalkohol über, bestätigt, und alle aufgeworfenen Bedenken müssen fallen. Bei dieser Zersetzung zerfällt das normale salpetrigsaure Propylamin in Stickstoff, Wasser und Isopropylalkohol, welcher ein Molekül Wasser vertritt, wenn man das entsprechende Zerfallen des salpetrigsauren Ammoniak, wobei neben Stickstoff 2 Mol. Wasser entstehen, berücksichtigt. Aber anstatt dass normaler Propylalkohol erhalten wird, findet eine Isomerisirung zu Isopropylalkohol statt.“

Dagegen sagt er in derselben Abhandlung (S. 49) bei Besprechung der Fractionirung des Jodürs:

„Die höher siedenden Fractionen, welche wahrscheinlich etwas normales Jodpropyl enthalten, da die früheren Analysen keine wesentliche Abweichung von der Zusammensetzung der Propylverbindungen ergaben, zerlegen sich immer mehr zu Gunsten der Fraction 89—91°“.

Schliesst man aus dieser völlig isolirt stehenden Andeutung der Anwesenheit einer normalen Propylverbindung, dass Linnemann seinen Alkohol für ein Gemenge gehalten habe, so geräth man indessen in ganz unlöslichen Widerspruch mit den unter Linnemann's Leitung ausgeführten Arbeiten von Siersch (Liebig's Ann. 144, S. 143 und 144) und von Linnemann selbst (Liebig's Ann. 150, S. 371). Siersch (l. c.) erklärt nämlich nicht nur den Alkohol mit Bestimmtheit für Isopropylalkohol, sondern er führt noch ganz besonders an, dass auch die höher siedenden Antheile (welche man für primären Propylalkohol hätte halten können), in Essigäther übergeführt und daraus durch Verseifen wieder abgeschieden, bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben Essigsäure und Kohlensäure Aceton liefern; er schliesst daraus:

„Ich halte demnach die bei 93—96° siedende alkoholische Flüssigkeit für keine wesentlich von Isopropylalkohol verschiedene Substanz und leite die Abweichung in Eigenschaften und Zusammensetzung von kleinen, verunreinigenden Beimengungen ab.“

Die Angaben von Siersch macht Linnemann in einer besonderen Abhandlung (Liebig's Ann. 150, 370) zu den seinigen, indem er sagt (S. 371):

„Obgleich ich die einzelnen Operationen der Arbeit genau über-

wacht habe und mir die Einzelheiten noch recht wohl erinnerlich sind, so glaube ich doch hervorheben zu sollen, dass ich bei einer erneuten Prüfung der vorhandenen Präparate, des Alkohols, des dadurch erhaltenen Acetons und des Jodürs, alle Angaben von Siersch von Neuem bestätigen konnte, und namentlich das Verhalten des Alkohols bei der Oxydation keinen Zweifel an der Richtigkeit der Angaben von Siersch zulässt.“

Auf der nämlichen Seite sagt Linnemann, indem er der von Fittig geäusserten Vermuthung, Siersch's Alkohol sei ein Gemenge von Aethylalkohol und normalem Propylalkohol gewesen, entgegen tritt:

„Ich glaube, dass bei einer gründlichen, vorurtheilsfreien Lectüre der Siersch'en Arbeit diese Ansicht nicht Platz greifen kann. Die Quantitäten der Substanzen, mit welchen gearbeitet ward, sind hinreichend, um bei wiederholten Destillationen Gemenge anzuzeigen zu können, und dennoch ergibt sich Nichts derart, sondern Siedepunkte wie Analysen stimmen nur für Isopropylderivate. Seite 143 der Siersch'en Arbeit steht: „Mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, lieferte dann dieser Alkohol, wie zu erwarten war, neben etwas Essigsäure und Kohlensäure nur Aceton.“ Keine Spur von Aldehyd trat dabei auf, und doch hätte ein Gemenge von Aethyl- und normalem Propylalkohol nur Acet- und Propylaldehyd, oder Essig- und Propionsäure liefern sollen, aber „kein Aceton“.

Schwerlich wird irgend Jemand aus diesen Angaben von Linnemann und Siersch entnehmen, dass, wie wir gefunden haben, der unter peinlichster Befolgung der Linnemann'schen Vorschrift (Liebig's Ann. 161, S. 47) bereitete Rohalkohol bei der Oxydation intensiven Aldehydgeruch entwickelt, dass sich durch Oxydation aus demselben erhebliche Mengen reinen propionsauren Silbers gewinnen lassen und dass er überhaupt nichts weniger als reiner Isopropylalkohol ist, sondern fast zur Hälfte (zu ca. 42 pCt.) aus normalem Propylalkohol besteht.

Ein in kleinem Maassstabe angestellter Vorversuch lehrte uns, dass der Alkohol einen primären und einen secundären enthalte. Derselbe wurde nämlich mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure in Jodür verwandelt und 0.5 Grm. des letzteren in der mehrfach erwähnten Weise (durch Destillation mit Silbernitrit etc.) geprüft. Man erhielt sehr deutlich die für primäre Jodüre charakteristische Nitrolsäurereaction (Rothfärbung) und ausserdem liess die saure Flüssigkeit, mit einigen CC. Chloroform geschüttelt, dies als bläuliche Schicht niedersinken¹⁾.

¹⁾ Die Farbe der Chloroformschicht war nicht, wie bei Anwendung reinen Isopropyljodids, intensiv blau, sondern nur schwach und ins Grünliche spielend. Hieraus ist indessen keineswegs zu schliessen, dass nur wenig secundäres Jodür

Nach diesem Vorversuche lag uns daran, beide Alkohole vollständig zu isoliren und wir bereiteten daher unter Aufwendung von über 200 Grm. salzsauren Propylamins eine ziemlich grosse Menge des Alkohols. Wir erreichten freilich die vollkommene Scheidung der Alkohole als solcher nicht, konnten indessen sowohl die Alkohole durch Reactionen charakterisiren, als auch namentlich die (bisher noch nicht nachgewiesene) Anwesenheit des primären Propylalkohols mit aller Schärfe constatiren. — Die wässrigen Destillate, welche aus der vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirten Mischung von salzsaurem Propylamin, Silbernitrit und Wasser (in den von Linne-mann angegebenen Mengenverhältnissen) erhalten waren, wurden zunächst unter Auffangen des zuerst Uebergehenden (so lange eine Probe mit Pottasche noch Alkohol abschied) destillirt, ein Theil des (in öligen Tropfen abgeschiedenen) Nitrosokörpers auf einem feuchten Filter zurückgehalten und die durch Propylamin alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt¹⁾ und dann abermals destillirt. Der nun mit Pottasche abgeschiedene und über dem geschmolzenen Carbonat entwässerte Alkohol wurde durch Destillation im Kochsalzbade vollkommen vom Rest des Nitrosokörpers befreit (er erwies sich nun bei der Probe mit Kalium stickstofffrei).

Zunächst wurde wiederum ein Theil des Alkohols in Jodür verwandelt und von letzterem 2 Gr. mit 4 Gr. Silbernitrit und 4 Gr. Sand destillirt. Aus dem Destillat ward

Propylnitrolsäure

dargestellt, indem man dasselbe mit Kali und Kaliumnitritlösung schüttelte, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuerte, nochmals alkalisch und dann sauer machte²⁾ und mit Aether extrahirte. Dieser hinterliess prächtige, glänzende Nadeln von über 1 Zoll Länge, welche genau bei 60° unter darauf folgender Gasentwicklung schmolzen, den charakteristischen, süssen und gleichzeitig beissenden Geschmack besaßen, in Wasser sehr leicht löslich waren, sich mit Alkalien in-

vorhanden wäre; denn besondere Versuche mit willkürlich hergestellten Mischungen von primärem und secundärem Jodpropyl haben uns gezeigt, dass zwar die Nitrolsäurereaction immer gleich gut gelingt, dass indessen die Pseudonitrolreaction merkwürdigerweise schon durch Anwesenheit kleiner Mengen primären Jodürs wesentlich gestört und durch grosse Mengen desselben ganz verwischt wird. In Mischungen von primärem und secundärem Jodür wird daher mit Hilfe dieser Diagnose das primäre Jodür immer leicht nachweisbar, das secundäre aber nur dann sicher erkennbar sein, wenn seine Menge wesentlich vorwiegt.

¹⁾ Aus dem mit Schwefelsäure neutralisirten Destillationsrückstand wurde eine beträchtliche Menge Salz erhalten, das mit Kali eine stark ammoniakalisch riechende, mit fahler Flamme verbrennende Base — also wohl Propylamin — entwickelte. Wir haben übrigens die Base nicht näher untersucht.

²⁾ Vergl. die demnächst in Liebig's Ann. erscheinende Abhandlung von ter Meer: Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe.

tensiv roth färbten u. s. w., kurz alle Eigenschaften der Propylnitrolsäure besaßen.

War durch diesen Versuch die Anwesenheit von primärem Propyljodür sicher nachgewiesen, so blieb es doch noch wünschbar, durch gemässigte Oxydation aus dem Alkoholgemisch Propylaldehyd, resp. Propionsäure, und Aceton zu erhalten. Der Versuch liess freilich Schwierigkeiten voraussehen, da als Oxydationsprodukte neben den unangegriffenen Alkoholen zu erwarten waren: Propylaldehyd, Propionsäure, Propionsäure-, Propyl- und Isopropyläther, so wie Aceton. Aus dieser Mischung konnten wir indessen reine Propionsäure leicht isoliren, da das Oxydationsmittel nur in solcher Menge und unter solchen Bedingungen angewendet wurde, dass das Aceton unmöglich weiter oxydirt und also die Propionsäure auch nicht mit Essigsäure verunreinigt werden konnte. 8 Gr. des Alkoholgemisches wurden in Wasser gelöst, am aufsteigenden Kühler erwärmt und allmählig eine Mischung von 13.1 Gr. $K_2Cr_2O_7$ und 20 Gr. H_2SO_4 , im dreifachen Vol. Wasser gelöst, zugetropft. Diese Menge des Oxydationsmittels entspricht nur einem Atom Sauerstoff. Nach beendigter Oxydation wurde mit Wasser verdünnt, dann destillirt und aus dem Destillat, in welchem Oeltropfen (Aetherarten) schwammen, in bekannter Weise durch Pottasche eine Schicht abgeschieden, die die indifferenten Körper enthielt, während mit übergegangene Säure von der Pottasche gebunden ward. Der noch in der Chromsalzlösung zurückgebliebene Theil der Fettsäure wurde dann vollständig abdestillirt und gesondert aufgefangen. Die Oelschicht roch stark nach Aldehyd; sie wurde mit aufgeschlämmtem Silberoxyd einen Augenblick am Kühler erhitzt, wobei der Aldehydgeruch vollständig verschwand und ein glänzender Silberspiegel sich abschied. Dann wurden die flüchtigen Produkte wieder abdestillirt und aus den Silberrückständen, die mit der Pottaschelösung vereint wurden, durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls noch Fettsäure gewonnen. Die verschiedenen Säureportionen, vereinigt, gaben ein Silbersalz das vollkommen das Ansehen des propionsauren Silbers besass, und nach dem Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser unter sorgfältiger Aufarbeitung der Mutterlaugen, bei der Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden.	
	propions. Silber.	I.	II.
Ag.	59.67	59.81	59.97.

Wir schritten nun zu der Untersuchung der mit Pottasche abgeschiedenen und über geschmolzener Pottasche getrockneten Schicht. Die kleine Menge erlaubte eine gründliche Fractionirung nicht; die Substanz kochte ungefähr zwischen 60 und 90° und das erste Destillat, das einen intensiven Acetongeruch besass, erstarrte

mit NaH SO_3 unter lebhafter Erhitzung zum Krystallbrei. Wir erhielten nicht genug der Natriumverbindung, um sie analysiren zu können. Nach der Wegnahme des Acetons durch Natriumbisulfid besass das Produkt einen Geruch ähnlich dem des Essigäthers; vermuthlich enthielt es die oben erwähnten Esterarten. — Unsere Absicht, die Anwesenheit des primären Propylalkohols sicher nachzuweisen, durften wir, nach Reindarstellung der Propylnitrolsäure und des propionsauren Silbers, als in vollem Maasse erreicht betrachten.

Viel Mühe und Material verwandten wir darauf, aus dem, aus dem Alkoholgemisch bereiteten Jodürgemeinge die beiden Isomeren durch Fractioniren rein darzustellen. Ein Versuch mit 8 Grm. Jodür belehrte uns, dass damit an eine Trennung nicht zu denken ist. Unter Anwendung von 48 Grm. Jodür und oftmaliger systematischer Fractionirung konnten wir die beiden Jodüre so weit trennen, dass man sie, nach den Siedepunkten, vielleicht für annähernd rein hätte halten können. Allein die höchst empfindliche Nitrolsäurereaction liess in den niedrigen Fractionen, welche schliesslich die Pseudonitrolreaction (schön blaue Färbung der Chloroformschicht) sehr deutlich zeigten, doch durch Eintreten starker Röthung auf Alkalizusatz immer noch primäres Jodpropyl erkennen. Ob mit diesen Mengen eine absolute Trennung möglich ist, lassen wir dahin gestellt; wir konnten, da wir nach längerem Fractioniren leider durch einen Zufall einen Verlust des kostbaren Materials erlitten, die Fractionirung nicht so lange und oftmals durchführen, als es bei normalem Verlaufe die Menge der Substanz erlaubt haben würde.

Von grossem Interesse erschien es uns, zu erfahren, in welchem Mengenverhältnisse die beiden Propylalkohole in dem Gemisch vorhanden waren. Dies musste sich sehr annähernd durch Behandlung mit Chromsäure bestimmen lassen, wenn man das Oxydationsmittel in solchem Ueberschusse und so andauernd einwirken liess, dass nicht nur der Propylalkohol ganz in Propionsäure, sondern auch das aus dem Isopropylalkohol gebildete Aceton vollständig in Essigsäure und Kohlensäure überging. Die Analyse der Mischung von Essigsäure und Propionsäure erlaubt dann einen Rückschluss auf die Menge der Alkohole, welcher jedenfalls für den primären Propylalkohol sicher ist, da wohl kein anderer, Propionsäure liefernder Körper angenommen werden kann, und auch für den Isopropylalkohol bindend erscheint, wenn man die Voraussetzung machen darf, dass die Essigsäure nur von ihm geliefert wird.

4 Gr. des Alkoholgemisches wurden tropfenweise zu einer an einem sehr langen aufsteigenden Kühler kochenden Mischung von 44 Gr. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 70 Gr. engl. Schwefelsäure (mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt) gegeben, und zwar so, dass vor jedem neuen Zusatz gewartet wurde, bis die vorher zugesetzte Menge voll-

ständig oxydirt war. Dann wurde noch andauernd gekocht, so lange bis jeder an Aceton etc. erinnernde Geruch vollkommen verschwunden und nur der nach Essig- resp. Propionsäure vorhanden war. Darauf wurden die Fettsäuren mit Wasser vollständig überdestillirt, mit Baryt neutralisirt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt und die eingedampfte Bariumsalzlösung mit Silbernitrat gefällt. Das erhaltene Präcipitat wurde gesammelt und die Mutterlauge weiter darauf verarbeitet, so dass alles daraus noch zu Erhaltende gewonnen wurde. Das erhaltene Silbersalz wurde dann noch einmal aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt und auch hier wieder die Mutterlauge sorgfältig aufgearbeitet. Die Analysen des Salzgemisches ergaben 62.39 und 62.54 pCt. Ag. (Propions. Silber enthält 59.67 pCt. Ag, essigsäures Silber 64.67 pCt. Ag.) Das Salzgemisch enthält demnach 56 pCt. essigsäures und 44 pCt. propionsäures Silber und das durch Oxydation des Alkoholgemenges erhaltene Säuregemisch besteht folglich aus 52.7 pCt. Essigsäure und 47.3 pCt. Propionsäure. Hieraus ergibt sich (dass einer solchen Bestimmungsmethode keine absolute Schärfe zukommt, ist selbstverständlich), dass das Alkoholgemisch 42.2 pCt. primären und 57.8 pCt. secundären Propylalkohol enthält.

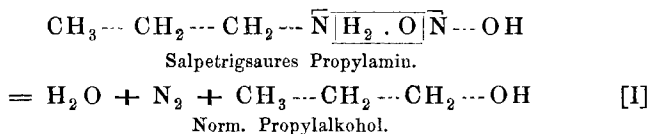
Propylen.

Es wurde oben erwähnt, dass das beim Kochen des salpetrigsauren normalen Propylamins entweichende, von Linnemann als Stickstoff betrachtete Gas, ausser diesem ein organisches Gas enthält. Um es vollständig von Alkohol zu befreien, leiteten wir es durch eine gewöhnliche Waschflasche mit Wasser und dann durch eine geräumige, mit durchnässten Glasperlen gefüllte Waschflasche. Das austretende Gas riecht äthylenartig und entfärbt, durch Brom geleitet, dieses in kurzer Zeit. Indem wir im Verlaufe einiger der häufig von uns ausgeführten Destillationen das entweichende Gas einige Zeit durch abgekühltes Brom leiteten, konnten wir mit Leichtigkeit 12 Gr. Propylenbromid gewinnen. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms mit Natronlauge, Ueberdestilliren mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium bildete es ein sehr schweres, mit Wasser nicht mischbares, wasserhelles, sehr bewegliches Oel, welches einen angenehm süssen, an Chloroform erinnernden Geruch besass, schon bei der ersten Destillation weitaus zum grössten Theile fast constant bei $140-142^{\circ}$ (corr.) kochte und sich in jeder Beziehung mit dem Propylenbromid identisch erwies¹⁾.

¹⁾ Auch bei der Eingangs beschriebenen Zersetzung des salpetrigsauren Isopropylamins entweicht ein sich mit Brom zu einem farblosen Oel verbindendes Gas, anscheinend indess in wesentlich geringerer Menge. Wir stellten jenen Versuch nur mit kleinen Mengen an und haben daher den Siedepunkt des öligen Bromids nicht bestimmen können. Seine Entstehungsweise und sein Geruch lassen wohl kaum Zweifel, dass es mit dem eben beschriebenen identisch ist.

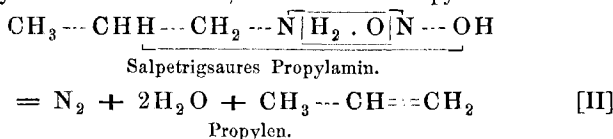
Danach entsteht beim Kochen des salpetrigen Propylamins mit Wasser ausser den schon besprochenen Produkten in erheblicher Menge: Propylen.

Sieht man von dem stets entstehenden freien Propylamin ab, so sind als wesentliche Zersetzungsprodukte des salpetrigen primären Propylamins zu den von Linnemann beobachteten (Stickstoff, Isopropylalkohol und Dipropylnitrosamin) hinzuzufügen: primärer Propylalkohol (ca. 42 pCt. des Gesamtalkohols) und Propylen. Die Entstehung dieser beiden Körper führt nun die Reaction unserer Verständnisse wesentlich näher. Offenbar verlaufen hier 2 Hauptreactionen neben einander; die erste (I) ist die gewöhnliche, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine stattfindende:

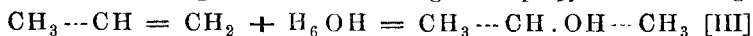


Ihr verdanken die entstehenden 42 pCt. normalen Propylalkohols ihre Entstehung.

Daneben aber zerfällt nach Gleichung II ein Theil des salpetrigen Propylamins in Stickstoff, Wasser und Propylen:



Das Propylen wird zum Theil frei und entweicht als Gas, während ein anderer Theil desselben im Momente der Entstehung sich mit Wasser vereinigt und nach Gleichung III Isopropylalkohol erzeugt:



Nach einer von uns ausgeführten approximativen und jedenfalls zu niedrigen Bestimmung des Propylens (durch Wägung des Propylenbromids) entsteht pro 4 Grm. Alkoholgemisch ca. 1.2 Grm. Propylen- und, da das Alkoholgemisch etwa 58 pCt. Isopropylalkohol, also 4 Grm. desselben etwa 2.3 Grm. Isopropylalkohol enthalten, welche sich aus 1.6 Grm. Propylen bilden, so folgt, dass von dem gebildeten Propylen nahezu die Hälfte frei bleibt, der Rest sich mit Wasser zu Isopropylalkohol verbindet.

Schliesslich muss angeführt werden, dass Linnemann selbst bei der Besprechung der Entstehung von Isopropylalkohol aus normalem Propylamin sagt: „Man könnte diese Thatsache dagegen auch verständlich machen durch die Annahme, das salpetrige Propylamin zerfalle in Stickstoff, Wasser und Propylen und letzteres

verbinde sich hierauf wieder mit Wasser zu Isopropylalkohol. Leider fehlt aber zur Zeit noch ein derartiger näherer Einblick in den Verlauf chemischer Reactionen etc.“ Das von uns nachgewiesene Auftreten erheblicher Mengen Propylen zeigt, dass dieser Einblick wenigstens im vorliegenden Falle mit grosser Leichtigkeit auf experimentellem Wege gewonnen werden kann.

Weitere Untersuchungen in ähnlicher Richtung sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Zürich, März 1876.

152. O. Wallach und Th. Heymer: Synthese des Chloralids.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Wallach.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns¹⁾ auf Grund schon damals mitgetheilte Beobachtungen die Hypothese aufgestellt, es möchte das Chloralid nichts anderes sein als Trichlormilchsäure-Trichloräthyliden-äther.

Inzwischen sind die Versuche, welche zur Prüfung dieser Ansicht in Aussicht genommen waren, durchgeführt worden und haben die Richtigkeit jener Voraussetzung nunmehr zur Gewissheit gemacht.

Wenn die Annahme, dass das Chloralid ein Trichlormilchsäureäther sei, zutreffend war, so musste sich nämlich eine Synthese desselben aus den beiden Componenten Trichlormilchsäure und Chloral bewerkstelligen lassen. Dabei schien es zur Realisirung jener Synthese anfangs erforderlich zu sein, das noch nicht bekannte Trichlormilchsäureanhydrid darzustellen. Wenige Versuche zeigten, dass man dieses Umwegs gar nicht bedarf, sondern dass auf gewöhnlichem Wege dargestellte, krystallisirte Trichlormilchsäure schon für den gedachten Zweck dienlich ist.

Trichlormilchsäure und Chloral. Schliesst man Trichlormilchsäure mit überschüssigem, wasserfreien Chloral in Röhren ein und erhitzt einige Stunden auf 150—160°, so zeigt sich der Röhreninhalt stark verändert. Wird derselbe mit Wasser versetzt, so löst sich überschüssiges Chloral und unverbrauchte Trichlormilchsäure heraus, im Rückstand bleibt aber als Hauptmenge eine im Wasser unlösliche Substanz, welche sich schon durch ihren eigenthümlichen Geruch als Chloralid zu erkennen giebt. Aus Aether umkrystallisirt schießt sie denn auch alsbald in den für das Chloralid charakteristischen Krystallen an, deren Schmelzpunkt und Siedepunkt auch mit

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1579.