

**244. Ed. Linnemann: Mittheilungen aus dem Prager  
Universitätslaboratorium.**

(Eingegangen am 14. Juni.)

O. Voelker hat versucht, Propylglycol aus Propylenbromid nach dem Verfahren von Zeller und Hüfner<sup>1)</sup> durch Einwirkung von 20 Grm.  $C_3H_6 \cdot Br_2$ , 14 Grm.  $Ka_2CO_3$  und 100 Grm.  $H_2O$  darzustellen. Nach elfstündigem Erwärmen am Rückflusskühler hatte sich nur wenig  $CO_2$  entwickelt, und die Hauptmenge des Bromids war unverändert. Wiederholte Versuche lehrten, dass „kein Propylglycol“ entsteht, sondern nur kleine Mengen von Propylenbromid unter Bildung von Monobrompropylen zerlegt werden.

A. Bielohoubek hat in gleicher Weise Propylenchlorid auf wässrige Pottasche einwirken lassen. Auch hier hatte sich nach 82stündigem Erhitzen von 30 Grm. bei  $+ 96^0$  C. siedendem  $C_3H_6 \cdot Cl_2$ , 300 Grm. Wasser und 36.4 Grm.  $Ka_2CO_3$  „kein Propylglycol“ gebildet. Wohl wird auch hier ein Theil des Chlorides unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, allein das hierbei Entstehende konnte mit Sicherheit nicht ermittelt werden. Alle zur Zeit gemachten Beobachtungen sprachen jedoch auch hier für die Bildung von Monochlorpropylen.

Die Haloidderivate des Propylens verhalten sich demnach gegen wässrige Lösungen von  $Ka_2CO_3$  anders als die Abkömmlinge des Aethylens.

A. Bielohoubek hat bei diesem Anlasse die chlorreicheren Produkte der Einwirkung von Chlor auf Propylen untersucht. Durch fractionirte Destillation im Platinnetzaufsatze konnte aus den höher siedenden Antheilen eine bei  $123 - 127^0$  C. siedende Fraction erhalten werden, welche wie die Fractionen  $153 - 155^0$  C. und  $155 - 157^0$  C. die Zusammensetzung  $C_3H_5Cl_3$  besass. Die Fraction  $153 - 155^0$  C. und  $155 - 157^0$  C. dürfen wohl ohne Weiteres als Trichlorhydrin angesehen werden, die Fraction  $123 - 127^0$  C. dürfte mit dem bei  $122^0$  C. siedenden, von Friedel beobachteten Isomeren des Trichlorhydrins  $CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot CH_3$  zusammenfallen. Die Bildung von Trichlorhydrin als Substitutionsprodukt des Propylenchlorids steht mit der von mir früher gemachten Beobachtung der Bildung von Trichlorhydrin bei Einwirkung von Chlor auf Isopropyljodür<sup>2)</sup>, wobei zuerst offenbar Propylenchlorid entsteht, in Uebereinstimmung.

A. Bielohoubek hat durch Hydrogenisation von Methylpropylketon, (Sdp.  $101 - 102^0$  C., löslich in 24—30 Vol. Wasser, erhalten durch Destillation einer Mischung von essigsauerm und buttersauerm

<sup>1)</sup> J. p. Ch. Bd. II, No. 3, 4, 5, S. 229.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. CXXXVI, 37, 48.

Kalke) das „Methylpropylcarbinol“  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  von Friedel, Grimm und Saytzeff-Wagener dargestellt.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass dieses Keton, so wenig wie Aceton, in saurer Lösung nicht, ja selbst nicht einmal durch Natriumamalgam reducirt wird, gelang die Hydrogenisation des Methylpropylketons in überraschend günstiger Weise unter Anwendung von 2 pCt. Na haltendem Amalgam und ziemlich verdünnter Ketonlösungen bei Temperaturen von  $+45$  —  $55^\circ \text{C}$ . Die Umwandlung war bei anhaltend erneuerter Behandlung eine fast vollständige; so dass unter diesen Umständen, die von früheren Beobachtern angegebenen Uebelstände, vorwiegende Pinakonbildung und schlechte Ausbeute an Carbinol, in gelungener Weise umgangen werden.

Das durch Kalk entwässerte und durch fractionirte Destillation gereinigte Methylpropylcarbinol ist eine farblose, brennend schmeckende, nur schwach nach Fusel riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0.8239 bei  $0^\circ \text{C}$ . und 0.8102 bei  $+20^\circ \text{C}$ . (auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen), welche sich in 6 Vol. Wasser von mittlerer Lufttemperatur auflöst, und dessen Siedepunkt auf 760 Mm. Quecksilber Druck berechnet bei  $+118.5$  —  $119.5^\circ \text{C}$ . gefunden wurde. Die Analyse ergab: C = 68.14 pCt. und 68.04 pCt.; H = 13.96 pCt. und 13.74 pCt., die Formel  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  verlangt C = 68.18 pCt. und H = 13.63 pCt. Der Alkohol gab die Jodoformreaction und lieferte bei Oxydation mittelst Chromsäure, Fettsäuren, welche, nach Liebig getrennt, Silbersalze ergaben, deren Silbergehalt annäherungsweise auf Essigsäure und Propionsäure passten.

Diesen Erfahrungen nach scheint das Methylpropylcarbinol aus Methylpropylketon mit dem Saytzeff-Wagner'schen identisch zu sein, von dem Wurtz'schen Amylalkohol aus Jodallyl und Zinkäthyl aber sich zu unterscheiden, da Wurtz seinen Alkohol ausdrücklich als „unlöslich in Wasser“ bezeichnet.

F. Loidl hat die „Fumarsäure“ durch 56stündiges Erhitzen mit wässriger Natronlauge auf  $100^\circ \text{C}$ . in „Äpfelsäure“ übergeführt. Der Vorgang entspricht ganz der kürzlich von mir beobachteten Umwandlung von Acrylsäure in Hydracrylsäure und Aethylenmilchsäure. Zuerst entsteht hierbei offenbar ein „Trinatriummalat“, welches alsdann mit Wasser Natronhydrat und Dinatriummalat liefert. Die erhaltene „Äpfelsäure“ stellt einen farblosen, unsicher krystallinisch erstarrenden Syrup dar und ist optisch inactiv. Beim Kochen der kalt bereiteten neutralen Kalksalzlösung fällt das Kalksalz in Form mikroskopischer, sechseitiger Tafeln als unlöslich aus. Dieses über Schwefelsäure getrocknete Kalksalz zeigt die Zusammensetzung des neutralen, wasserfreien, äpfelsauren Kalkes:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{CaO}_5$ . Die Analyse ergab: C = 27.69 pCt. und 28.4 pCt.; H = 2.39 pCt. und 2.55 pCt., Ca =

23.20 pCt.; 23.14 pCt.; 23.19 pCt. Berechnet sind: C = 27.90 pCt.; H = 2.32 pCt.; Ca = 23.25 pCt.

Die so in beliebiger Menge leicht darstellbare „inactive Aepfelsäure“ soll einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden. Ein vergleichender Versuch mit Maleinsäure wird vorgenommen werden; Staconsäure und Oelsäure gaben bis jetzt kein günstiges Resultat.

Prag, den 8. Juni 1876.

#### 245. Albert Atterberg: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 14. Juni.)

Ich habe früher (diese Ber. IX, 316) vier bei der Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin entstandene Chlornaphtaline näher beschrieben. Es ist mir jetzt gelungen, aus den über 305° siedenden Antheilen des Rohprodukts noch ein fünftes Chlorid zu isoliren und zwar ein zweites Trichlornaphtalin.

Dieser Theil des Rohproduktes, der in schön gelben Nadeln krystallisirte, aber durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte, wurde mit Zinn und Salzsäure gekocht, um die vorhandenen Nitroverbindungen in Amidverbindungen überzuführen. Nur kleine Mengen davon lösten sich bei dieser Behandlung. Aus der Lösung konnte eine Amidverbindung isolirt werden, die mit Eisenchlorid und Chromsäure die charakteristischen Reactionen des gewöhnlichen Naphtylamins gab und den Geruch desselben besass. Es war also in den gelben Krystallen unverändertes Nitronaphtalin vorhanden. Der Haupttheil des Rohproduktes löste sich aber nicht bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, wurde jedoch dadurch ganz entfärbt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist es mir jetzt gelungen, daraus ziemlich grosse Mengen eines constant bei 90° schmelzenden Produktes zu isoliren, das sich bei der Analyse als ein Trichlornaphtalin erwies (gef. 51.70 pCt. C, 2.46 H, 46.94 Cl; ber. 51.84 C, 2.16 H, 46.00 Cl). Es bildete farblose, lange, weiche, glänzende Nadeln, die sich in heissem Alkohol leicht lösten und leicht nitriert werden konnten. Wenn eine Lösung davon mit einer Lösung von Tetrachlornaphtalin (Schmelzp. 194°) heiss vermischt wird, so werden schöne Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen den Schmelzpunkten des Trichlor- und des Tetrachlornaphtalins liegen. Diese beiden Verbindungen können also als isomorph angesehen werden, daher die Schwierigkeit, sie durch Umkrystallisiren zu trennen.