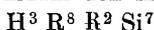


Das Endresultat dieser Versuche ist folgendes:

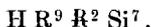
In allen Vesuvianen ist  $R:Si = 1:3.5$ , wie schon Scheerer angenommen hatte.

In allen, Wilui ausgenommen, ist  $R:R = 1:4$ , und  $(H, K):R = 1:2.66$ . Im Vesuvian von Wilui hingegen ist  $R:R = 1:4.5$  und  $(H, K):R = 1:9$ .

Demnach erhält die Mehrzahl den Ausdruck



und der Vesuvian von Wilui



Die Vesuviane sind demnach nicht Halb- oder Singulosilikate, sondern können als Halb- und Drittelsilikate betrachtet werden.

### 223. H. Roemer: Ueber einige Derivate des normalen Propylalkohols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CLXVIII.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Biedermann.)

Von den Derivaten des normalen Propylalkohols waren bisher nur wenige bekannt, wohl hauptsächlich aus dem Grunde, weil das erforderliche Material schwer zu beschaffen war. Seit der normale Propylalkohol verhältnissmässig leicht im Handel zu haben ist, haben verschiedene Chemiker sich mit der Darstellung von Derivaten desselben beschäftigt. So hat kürzlich Cahours<sup>1)</sup> eine ganze Reihe von Metallverbindungen beschrieben.

Halogenverbindungen und Aether haben hauptsächlich Pierre und Puchot<sup>2)</sup>, Linnemann<sup>3)</sup>, Chancel<sup>4)</sup> dargestellt.

Ich habe es unternommen, in anderer Richtung einige Lücken in der Geschichte des normalen Propylalkohols auszufüllen.

Zunächst habe ich das Mercaptan  $C_3 H_7 SH$  dargestellt, indem ich Propylbromid, welches auf bekannte Weise erhalten war, mit alkoholischer Lösung von Kaliumsulfhydrat zusammenbrachte. Schon in der Kälte scheidet sich Bromkalium aus; digerirt man einige Zeit, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit die Brom-Reaction nicht mehr zeigt und destillirt ab, so fällt aus dem Destillat auf Zusatz von Wasser das Propylmercaptan. Dasselbe ist eine bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von dem den Mercaptanen eigenen

<sup>1)</sup> Comptes rend.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. XXII, 234.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. CLXI, 1.

<sup>4)</sup> Comp. rend. LXVIII, 659. 726.

Geruch, welche bei 67—68° siedet und im Wasser nicht ganz unlöslich ist. Die Analyse gab folgendes:

	Versuch.	Theorie.
C	47.27 pCt	47.37
H	10.59 -	10.53

Setzt man zu dem Mercaptan frisch gefälltes Quecksilberoxyd, so bildet sich ein Mercaptid  $(C_3 H_7 S)_2 Hg$ , welches in weissen glänzenden Blättchen krystallisirt, genau wie das Methylmercaptid, Es schmilzt bei 68°. Die Analyse ergab:

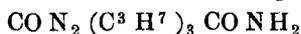
	Gefunden.	Berechnet.
Hg	57.14 pCt.	57.10

Löst man Kaliumhydrat in Propylalkohol und setzt Schwefelkohlenstoff hinzu, so scheidet sich sofort eine syrupdicke, gelbliche Masse aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol seideglänzende Nadeln liefert. Die bei 100° getrockneten Krystalle gaben bei der Kalibestimmung 22.68 pCt. K.

Sie sind das Propylxanthogensaure Kali, dessen Formel 22.41 pCt. K verlangt.

Verdünte Schwefelsäure scheidet aus der Lösung des Salzes die Propylxanthogensäure in Form von Oeltropfen ab, die sich aber bald zersetzen.

Es war ferner meine Absicht, die Amine, vor allem das noch nicht bekannte Tripropylamin und die bisher ebenso wenig dargestellte Ammoniumbase zu untersuchen<sup>1)</sup>. Ich wollte zunächst den Cyansäureäther darstellen. Indess weder das Propylbromid noch das Jodid setzte, sich glatt mit Silbercyanat um. Es war zwar der heftige Geruch des Cyansäureäthers zu bemerken, ich vermochte aber nicht letzteren zu isoliren. Nach diesem vergeblichen Versuch den Cyansäureäther zu gewinnen, wurde ein Gemisch von Kaliumcyanat und propylschwefelsaurem Kali der trocknen Destillation unterworfen. Es entwickelte sich zunächst Propylen. Das Destillat erstarrte im Retortenhals und Kühler zu einer gelblich, fettigen Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt wurde. Die aus Präparaten verschiedener Darstellungen erhaltenen Zahlen zeigen, dass nicht der Propylcyanursäureäther, sondern ein Tripropylbiuret



entstanden war.

	Theorie.	Versuch.	
C	57.6 pCt.	57.5	57.62
H	10.0 -	10.90	10.95.

<sup>1)</sup> Das Monamin ist von Linnemann Ann. Chem. et Pharm. CLXI, Heft 1 beschrieben.

Ebenfalls hat es C. Schmitt, Zeitschrift Chem. 1870. 576. dargestellt.

Um zu den Aminen zu gelangen, wurde alkoholisches Ammoniak mit Jodpropyl bei 100° digerirt. Die entstandenen Amine wurden durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, wobei sie sich als eine obenauf schwimmende Oelschicht abscheiden. Sie wurden von neuem mit Jodpropyl gemischt, wodurch unter bedeutender Erwärmung die Bildung des Tetrapropylammoniumjodids aus dem vorhandenen Tripropylamin freiwillig erfolgte. Nach längerer Digestion im Wasserbade und darauf folgendem Erkalten hatte sich in den Röhren eine Krystallmasse gebildet. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und ein Theil abdestillirt, um das überschüssige Jodpropyl und etwaige freie Amine zu entfernen. Der andere Theil gab mit Natronlauge versetzt das Tetrapropylammoniumjodid  $(C_3H_7)_4N$  als feste Krystallmasse an der Oberfläche schwimmend. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bildet es schöne Prismen von weisser Farbe.

Eine Jodbestimmung bewies die Reinheit der Verbindung.

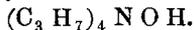
Theorie.	Versuch.
J 40.57 pCt.	40.66.

Das Jod wurde hierauf durch Silberchlorid entfernt und Platinchlorid zugesetzt. Es entstand ein aus wohlausgebildeten rothen Krystallen bestehender Niederschlag, im Wasser, Alkohol und selbst in Aether löslich. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt gab die Verbindung folgende Zahl:

Versuch.	Theorie.
25.11 pCt.	25.23 pCt.

was der Formel  $[(C_3H_7)_4NCl]_2PtCl_4$  entspricht.

Mit feuchtem Silberoxyd wurde aus dem Jodid die Base



Das Tetrapropylammoniumoxydhydrat in Freiheit gesetzt, die sich, wie zu erwarten war, ganz wie Kaliumhydrat verhält. Sie bildet eine zerfliessliche Masse, die begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, Metalllösungen fällt. Sie kann ohne Zersetzung auf dem Wasserbad zum Trocknen verdampft werden, bei höherer Temperatur zerfällt sie in Propylen, Tripropylamin und Wasser. Das Tripropylamin wurde in der Weise fixirt, dass seine Dämpfe in Salzsäure aufgefangen wurden. Das salzsaure Salz in die Platinverbindung übergeführt gab bei der Analyse die erwartete Zahl, der Formel  $[(C_3H_7)_3NHCl]_2PtCl_4$  entsprechend.

Versuch.	Theorie.
Pt 28.15 pCt.	28.26.

Das Salz krystallisirt in prächtigen Blättchen von ziegelrother Farbe, in Wasser weniger als in Alkohol und Aether löslich. Ich bin damit beschäftigt, zunächst das freie Tripropylamin, das Propylsenföl, die Kohlensäurederivate, sowie substituirte Aniline darzustellen, worüber ich bald berichten zu können hoffe.