



Die erste Formel kommt der Pyroterebinsäure, die fünfte der Aethylcrotonsäure zu. Die vier anderen Säuren bleiben noch aufzufinden, wenn nicht vielleicht die Hydrosorbinsäure eine derselben ist, was deshalb vorläufig nicht angenommen werden kann, weil Fittig und Barringer ¹⁾ angeben, sie liefere beim Schmelzen mit Kali zwar Buttersäure, aber auffallender Weise keine Essigsäure.

301. H. Roemer: Ueber Derivate des normalen Propylalkohols.

(Zweite Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CLXXVII.)

(Eingegangen am 7. August.)

Zur Gewinnung des Tripropylamins im Zustande der Reinheit wurde das salzsaure Salz durch Natronlauge zersetzt, die auf der Flüssigkeit schwimmende Base abgehoben und mit Kalihydrat getrocknet. Ihr Siedepunkt lag bei 144—146°. Sie stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von viel geringerem ammoniakalischen Geruch als das Monopropylamin und ist weit weniger als dieses im Wasser löslich.

Kohlensäurederivate.

Phosgenas wirkt auf den Propylalkohol mit derselben Leichtigkeit wie auf den Aethylalkohol ein. Das Produkt wurde zur Entfernung des etwa unzersetzten Alkohols und der gebildeten Salzsäure mit Wasser gewaschen und schnell über Chlorcalcium getrocknet. Der Siedepunkt lag in weiten Grenzen etwa von 90—160°. Eine Reinigung durch Fractioniren ist nicht ausführbar, da sich der Chlorkohlensäurepropyläther bei der Destillation leicht zersetzt. Der grösste Theil des Rohprodukts geht bei 120—130° über und ist als fast reiner Chlorkohlensäurepropyläther anzusprechen. Er ist eine stechend riechende, die Augen stark angreifende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und mit grüner Flamme brennbar. Eine Chlorbestimmung durch Titriren mit Silberlösung gab folgende, der Formel $\text{CO} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{Cl} \end{array} \text{C}_3 \text{H}_7$ entsprechende Werthe:

| Theorie. | Versuch. |
|---------------|------------|
| 28.98 pCt. Cl | 27.89 pCt. |

Der über 130° übergehende Theil der Flüssigkeit wurde mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXI, 316.

wässrigem Ammoniak versetzt, wobei eine starke Wärmeentwicklung eintrat, die sich bis zum Sieden der ganzen Masse steigerte. Nach dem Erkalten fand sich auf dem Boden des Gefässes der nicht angegriffene Theil des ursprünglichen Rohprodukts. Derselbe bestand zum grössten Theil aus Kohlensäurepropyläther, gemengt mit Chlorkohlensäurepropyläther und chlorhaltigen Zersetzungsprodukten des letzteren. Durch längeres Stehenlassen mit Wasser konnte letzterer schliesslich fast ganz in Kohlensäureäther übergeführt werden.

Als Methode zur Gewinnung des Kohlensäureäthers kann jedoch dieser Weg nicht angesehen werden, zumal da der Aether in dem dann salzsäurehaltigen Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Zur Reindarstellung des Kohlensäurepropyläthers lässt man am besten eine ätherische Lösung von Chlorkohlensäurepropyläther auf Natriumpropylalkoholat tropfen. Unter, selbst bei bedeutender Verdünnung, noch starker Wärmeentwicklung scheidet sich Chlornatrium aus. Das Filtrat wird zur Entfernung des Aethers aus dem Wasserbade destillirt, der Rückstand zur Entfernung von etwa überschüssigem Alkohol zu wiederholten Malen mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet. Man erhält so eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, mit rein blauer Flamme brennend. Ihr Siedepunkt liegt bei 160—165°.

Die Analyse des so gewonnenen Kohlensäurepropyläthers,

$$\text{CO} \begin{cases} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{cases}$$
 gab folgende Resultate:

| Theorie. | Versuch. |
|--------------|----------|
| 57.53 pCt. C | 57.14 C |
| 9.59 pCt. H | 9.56 H. |

Zur Darstellung von Propylcarbaminsäureäther aus dem Chlorkohlensäureäther wurde letzterer mit wässrigem Ammoniak zersetzt und die resultirende Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Bereits nach einem Tage hatten sich prächtige, zolllange farblose Prismen des Urethans gebildet, welche in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser etwas schwerer löslicher waren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 50°, übereinstimmend mit der Angabe von Cahours¹⁾, der diesen Körper aus Harnstoff und Propylalkohol dargestellt hat.

Die Reinheit des Körpers ergab sich aus folgenden der Formel

$$\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{matrix}$$
 entsprechenden analytischen Zahlen.

| Theorie. | Versuch. |
|--------------|----------|
| 46.60 pCt. C | 46.75 C |
| 8.37 pCt. C | 9.27 H. |

¹⁾ Comptes rendus 1873, pag. 1387.

Behufs Darstellung eines gemischten Carbaminsäureäthers wurde eine ätherische Lösung von Anilin mit einer aequivalenten Menge Chlorkohlensäureäther vermischt. Die ätherische Flüssigkeit wurde von dem gebildeten Chlorammonium abgossen, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und der flüssige Rückstand schliesslich zur Entfernung allen Wassers längere Zeit auf 120° erhitzt. Als trotz wochenlangen Wartens diese Flüssigkeit nicht erstarrte, wurde sie der Destillation unterworfen. Letztere erfolgte bei $240\text{--}260^{\circ}$, und das Destillat erstarrte theilweise im Kühler zu einem Brei zarter Nadeln. Diese wurden abgepresst, aus Alkohol, in welchem sie sich viel leichter als in Wasser lösen, umkrystallisirt und der Analyse unterworfen, welche die Zahlen des Phenylcarbaminsäurepropyläthers $\text{CO} \begin{cases} \text{NH C}_6 \text{H}_5 \\ \text{O C}_3 \text{H}_7 \end{cases}$ ergab.

| Theorie. | Versuch. |
|--------------|----------|
| 67.04 pCt. C | 66.70 |
| 7.26 pCt. H | 7.60. |

Phenylcarbaminsäurepropyläther schmilzt bei $57\text{--}59^{\circ}$. In dem Destillat, aus welchem er gewonnen war, fand sich neben einer nicht näher untersuchten Flüssigkeit eine in Alkohol schwer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt ca 160° , welche in zu geringer Menge vorhanden war, als dass sie näher hätte untersucht werden können. Möglicherweise ist dies das Produkt einer Zersetzung analog der, welche Schiff ¹⁾ für den Phenyläthylcarbaminsäureäther nachgewiesen hat.

Die beabsichtigten Versuche, propylirte Aniline und das Propylsenföl darzustellen, sind ohne den erwünschten Erfolg gewesen; namentlich an Senföl war die Ausbeute eine sehr geringe.

302. A. Brückner: Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CLXXXVIII.)

(Eingegangen am 7. August.)

Beilängerer Digestion von Paranitrilanilin mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und es entsteht Dinitrosulfocarbanilid $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH C}_6 \text{H}_4 \text{NO}_2 \\ \text{NH C}_6 \text{H}_4 \text{NO}_2 \end{matrix}$. Dasselbe bildet kleine gelbe Nadeln, die in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, sind und den Schmelzpunkt 160° bis 161° haben.

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1870, S. 716.