

von neutralem Phosphat ( $\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$ ), Kreide ( $\text{CaCO}_3$ ) und organischer Substanz, dass also auch nicht der geringste Grund vorliegt, für die Constitution des Knochenphosphates eine andere Formel aufzustellen, als die bisher allgemein angenommene, nämlich:  $\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$ .

Die mannichfachen an diese meine Versuche sich anschliessenden Fragen und Versuchsreihen werde ich weiter verfolgen und mir spätere Mittheilungen darüber erlauben.

Hamburg, Februar 1874.

### 75. Ernst Brackebusch: Ueber Nitroverbindungen aus der Allylreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Hamburg, IV.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Anknüpfend an die Resultate, welche die Einwirkung von Isotribromhydrin auf Silbernitrit geliefert hat (diese Berichte VI, S. 1289), habe ich weitere Versuche zur Gewinnung von Nitrokörpern mittelst Bromüren angestellt. Es lag nahe, die Existenzfähigkeit des Nitroderivates des einwerthigen  $\text{C}_3 \text{H}_5$ , resp. des Propylens  $\text{C}_3 \text{H}_6$  zu erproben. Da die Reaction mit Jodallyl eine zu heftige war <sup>1)</sup>, so wurde der Versuch mit Bromallyl angestellt, der auch thatsächlich so erfolgreich ausfiel, dass ich mir, ohne Victor Meyer's fernerer Forschungen vorgreifen zu wollen, eine kurze Mittheilung darüber wohl gestatten darf.

Nitropropylen  $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{NO}_2$ . Bringt man Bromallyl mit Silbernitrit in Berührung, so beginnt sogleich eine kräftige Reaction, die sich schliesslich bis zur Verkohlung steigert, wenn man den Entwicklungskolben unabhgekühlt lässt. Nachdem die Einwirkung vorüber, destillirt man ab und gewinnt ein Destillat, welches, wie zu erwarten, aus zwei Schichten besteht und den Geruch von Nitrokörpern besitzt, ungeachtet der an Allylalkohol erinnernden Nebenerscheinungen. Die untere ölige Schicht konnte als das problematische Nitropropylen betrachtet werden. Es zeigte eine gelbliche Farbe und einen Siedepunkt von  $96^\circ$ . Die Analyse gab die entsprechenden Zahlenwerthe.

Natriumnitropropylen  $\text{C}_3 \text{H}_4 \text{NaNO}_2$ . Hinsichtlich des analogen Verhaltens zu den Nitrokörpern der Fettsäurereihe bestätigten die Versuche mit alkoholischer Natronlauge die Voraussetzungen durchaus. Allerdings stellen sich zufolge der beträchtlichen Löslichkeit des Natriumderivates in Alkohol manche Schwierigkeiten ein,

<sup>1)</sup> Victor Meyer und C. Chojnacki diese Berichte V, S. 1037.

namentlich betreffs der Reinigung zur Analyse. Indessen führt die Natriumbestimmung zu sehr guten Zahlen, wenn man das weisse Pulver zuletzt mit einer Mischung von Alkohol und Aether auswäscht.

Kaliumnitropropylen  $C_3H_4KNO_2$ . Interessanter und ergiebiger ist andererseits die Darstellung eines Kaliumderivates. Bei Zusatz von alkohol. Kalilauge zu Nitropropylen entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag, dessen Reindarstellung leicht gelingt. Die Analyse führte denn auch zu sehr schönen Resultaten. In diesem Verhalten zu Kalium nähert sich also das Nitropropylen augenscheinlich seinen dreierwerthigen Verwandten.

Gegen Metalllösungen zeigen beide Salze höchst geringe Reactionsfähigkeit; sie verpuffen ebenfalls kaum in der Flamme. Die Einwirkung freien Broms ist weiterem Studium unterworfen.

Allylamin  $C_3H_5.NH_2$ . Mit Bestimmtheit erwartete man die Ueberführbarkeit des Nitropropylens in das Allylamin. Diese Operation wurde mittels Eisen und Essigsäure ausgeführt, die Reductionsflüssigkeit mit Natronlauge übergossen und das in Freiheit gesetzte Allylamin mit durchstreichenden Wasserdämpfen überdestillirt. Das charakteristisch riechende Destillat gab nach Neutralisation mit Salzsäure einen Salmiak, dessen Analyse nach mehrmaliger Umkrystallisation richtige Zahlen lieferte. Ebenso übereinstimmende Werthe ergab die Analyse des dargestellten Platin-Doppelsalzes.

Allylnitrit  $C_3H_5.NO_2$ . Das leichtere Destillat, dessen anfänglich Erwähnung geschah, sollte nicht vergessen werden. Man hatte darin den Salpetrigäther des Allyls zu gewärtigen. Nachdem die Verbrennung zu denselben Zahlen geführt hatte, kam es mir darauf an, die Zersetzungsprodukte kennen zu lernen, und in der That zersetzte nascirender Wasserstoff das Molekül unter Entwicklung von freiem Ammoniak. Da der Siedepunkt des Aethers bei  $85^{\circ}$ , also nahe dem der Nitroverbindung, gefunden wurde, so gelang eine Trennung der Isomeren durch fractionirte Destillation schlecht; man thut wohl, hierfür die Unlöslichkeit des Nitropropylens in Wasser zu benutzen.

Durch die beschriebenen Operationen ist die Bildung des Nitropropylens als durchgeführt zu betrachten.

## 76. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### XIII. Zur Kenntniss der Harnsäuregruppe.

Nach allen bis jetzt über die Umwandlung der Harnsäure in Allantoïn gemachten Beobachtungen wird angegeben, dass diese Reaction eine complicirte sei, indem aus der Zersetzung mehrerer