

Seiner Constitution zu Folge liefert Amarin Nitroverbindungen; der Umstand aber, dass Lophin, Glyoxalin und Amarin mit Alkoholradikalen in Verbindungen treten, obwohl die beiden ersten kein direkt mit Stickstoff verbundenes Wasserstoffatom besitzen, kann Niemanden, der die schönen Arbeiten Hoffmann's über die erschöpfende Wirkung von Jodmethyl auf Coniin und Piperidin studirt hat, verwundern.
Lemberg, Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1882.

296. R. v. Jaksch: Ueber das Vorkommen von Acetessigsäure im Harn.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den schon vor längerer Zeit begonnenen Bemühungen, die Substanz zu isoliren, welche in manchen Harnen die Rothfärbung derselben mit Eisenchlorid bedingt, bin ich zu folgenden Resultaten gelangt:

Die Substanz ist eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Säure; dieselbe bildet mit Basen Salze, von denen ich bis jetzt keines krystallisirt erhalten konnte. Die Säure selbst sowie ihre Salze färben sich auch in Spuren mit Eisenchlorid roth, wie die verwendeten Harne, und zersetzen sich in der Wärme leicht unter Bildung von Aceton.

Das im Exsiccator getrocknete (amorphe) Kupfersalz lieferte 26.88 pCt. Kupferoxyd, während sich für ein Salz von der Zusammensetzung $(C_4H_5O_3)_2Cu$ 29.92 pCt., für ein solches von der Zusammensetzung $(C_4H_5O_3)_2Cu + 2H_2O$ 26.34 pCt. Kupferoxyd berechnet.

Dieser Befund bestätigt die von Tollens ausgesprochene neuerdings von Ceresole¹⁾ durch Thatsachen gestützte Vermuthung, dass die fragliche Substanz Acetessigsäure sei.

Ich werde, soweit es das vorhandene sparsame Material gestattet, den Gegenstand weiter verfolgen und über die Ergebnisse ausführlicher in einer Fachzeitschrift berichten.

Prag, medicinisch-chemisches Laboratorium, 20. Juni 1882.

297. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Propylenbromid.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von uns mitgetheilten Versuche²⁾ über das Verhalten von Aethylenbromid gegen Silbersalze veranlassten uns auch die beiden isomeren Propylenbromide in gleicher Richtung zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1326.

²⁾ Diese Berichte XV, 1368.

1. Ein Gemisch von 29 g gewöhnlichem Propylenbromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, 34.1 g Silberoxyd und 200 g Wasser schied beim Digeriren auf dem Wasserbade sehr bald metallisches Silber unter Spiegelbildung ab. Die Lösung reagierte nach einigen Tagen sauer und enthielt freie Bromwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit wurde nun neutralisirt und dann destillirt. Das Destillat gab mit ammoniakalischer Silberlösung und etwas Natron sehr starke Aldehydreaktion. Augenscheinlich hatte sich Propionaldehyd gebildet. Im Destillationsrückstände konnten wir durch die Analyse eine kleine Menge Propionsäure nachweisen, aber kein Propylenglykol.

Bestände die Reaktion in einem einfachen Austausch von Brom gegen Sauerstoff, so wäre die Bildung von Propylenoxyd resp. Propylenglykol zu erwarten gewesen. Diesen Körper haben wir aber nicht aufgefunden und es ist daher eher anzunehmen, dass das Propylenbromid durch Silberoxyd zunächst in Bromwasserstoff und Brompropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ gespalten wird und dass dann das Brompropylen sich mit Silberoxyd und Wasser in Bromsilber und Propionaldehyd umsetzt.

2. Ein Gemisch von 26 g Normalpropylenbromid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, 29.4 g Silberoxyd und 180 g Wasser schied beim Digeriren auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ebenfalls sehr bald einen Spiegel von metallischem Silber aus. Die Lösung reagierte nach einigen Tagen wieder sauer und enthielt freien Bromwasserstoff. Sie wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und destillirt. Das Destillat gab deutliche Aldehydreaktion, reducirte Silber- und Chromsäurelösung u. s. w. Die Menge des Aldehyds war aber eine sehr geringe, so dass wir selbst nach der Oxydation desselben durch Chromsäure die Natur der gebildeten Säure nicht feststellen konnten. Der beissende Geruch des Destillates macht es aber wahrscheinlich, dass sich etwas Akrolein gebildet hatte.



Aus der rückständigen Flüssigkeit konnten wir mit Leichtigkeit Trimethylenglykol, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, isoliren. Derselbe zeigte den richtigen Siedepunkt und erwies sich bei der Analyse als rein.

	Berechnet	Gefunden
C	47.4	47.5 pCt.
H	10.5	10.6 »

Im Normalpropylenbromid werden demnach durch Silberoxyd und Wasser sehr leicht die Bromatome gegen Hydroxylgruppen ausgewechselt.

Während alkoholisches Kali beide Propylenbromide nach dem allgemeinen Schema $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2 = \text{C}_3\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ spaltet, sehen wir,

dass diese Körper ein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Silberoxyd zeigen. Im Normalpropylenbromid, wo die Bromatome entfernter von einander liegen, erfolgt blos Austausch von Brom gegen Hydroxyl; augenscheinlich ist in diesem Körper die Tendenz, Bromwasserstoff abzugeben, gering. Das gewöhnliche Propylenbromid geht keine solche einfache Umsetzung mit dem Silberoxyd ein. Dafür spaltet es leicht Bromwasserstoff ab und bildet Propionaldehyd u. s. w.

Das verschiedene Verhalten der beiden Propylenbromide erklärt sich ungezwungen aus der verschiedenen Lagerung der Bromatome in den Verbindungen und es dürfte daher das Studium der Einwirkung von Silberoxyd auf Dibromverbindungen wesentlich zur Ermittlung der Constitution dieser Verbindungen beitragen.

St. Petersburg, technologisches Institut.

298. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber die Darstellung von Propylen.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das zu unseren Versuchen erforderliche Propylen wollten wir nach dem von Claus ¹⁾ angegebenen Verfahren darstellen, nämlich durch Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub, erhielten aber kaum Spuren dieses Gases. Mehrfach abgeänderte Versuche ergaben kein günstigeres Resultat. Augenscheinlich kommt hierbei noch irgend ein Umstand in Betracht, der zur Zeit noch unbekannt ist und die widersprechenden Beobachtungen erklärt.

Bessere Resultate gab uns das Verfahren von Le Bel und Greene ²⁾, nämlich das Auftröpfeln von Propylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink.

Das Erhitzen von Propylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure gab nur eine mässige Ausbeute an Propylen. Am ergiebigsten und bequemsten erwies sich folgendes Verfahren:

In einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, bringt man 3 Theile Phosphorsäureanhydrid und lässt durch einen Scheidetrichter allmählich 4 Theile Propylalkohol zu-tröpfeln. Die Reaktion ist anfangs eine sehr heftige und muss daher der Zusatz des Alkohols sehr langsam erfolgen. Der Kolben wird abgekühlt und von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt, um das Zusammenbacken der gebildeten Phosphorsäure möglichst aufzuheben. Zuletzt

¹⁾ Diese Berichte IX, 696.

²⁾ American chem. journ. 2, 23.