

Beiträge
zur
Kenntniss der salpetrigen Säure.

Ueber Umlagerungen.

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der
hohen philosophischen Facultät
der
Universität Zürich

von
FRIEDRICH FORSTER,
von Diessenhofen, Kt. Thurgau.

ZÜRICH
Druck von Orell Füssli & Co.

1876

Beiträge
zur
Kenntniss der salpetrigen Säure.

Ueber Umlagerungen.

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Zürich

von

FRIEDRICH FORSTER,

von Diessenhofen, Kt. Thurgau.

ZÜRICH

Druck von Orell Füssli & Co.

1876

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. VICTOR MEYER

Aus Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet vom

VERFASSER

Vorliegende Arbeiten wurden im Wintersemester 1875/76 und im Sommersemester 1876 im analytischen Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Bezügliche Mittheilungen sind in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin veröffentlicht worden.

An dieser Stelle erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. VICTOR MEYER meinen wärmsten Dank auszusprechen, für die Theilnahme, die er mir während der Ausführung der Untersuchungen in reichstem Masse zu Theil werden liess.

Ergänzungen

zu den Literaturnachweisen.

Pag. 7 Anmerkg. 3)	}	Gmel.: Handb. d. Chem., pag 810.
" 8 " 3)		
" 10 " 2)	}	Graham-Otto: Lehrb. d. Chem. pag. 443.
" 8 " 2)		
" 9 " 1)		Autor: Brüning.
" 9 " 2)		Annal. Chim. Phys. 20, pag. 223.
" 11 " 2)		Liebig's Annal. 24. 168.
" 11 " 3)		Erdmann, Journ. Bd. 32, pag. 492.
" 23 " 1)		Hofmann: Jahresber. d. r. Chem. 1863, pag. 424.

Errata.

Pag. 7 Zeile 2 v. oben:		dass statt das.
" 7 " 4 " "		phlogistisirte statt phlogisticirte.
" 8 " 2 " unten:		Blei- und Mangansuperoxyd statt Bleioxyd und Kupferoxyd.
" 9 " 13 " "		soll heissen: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Pb} =$ $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 + 2 \text{PbO}.$
" 10 " 8 " oben:		aus statt auch.
" 15 " 4 " "		Mendelejeff statt Mendelyeff.
" 20 " 12 " unten:		Flüchtigkeit statt Flüssigkeit.

Beiträge
zur
Kenntniss der salpetrigen Säure.

Ueber salpetrige Säure.

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts war es bekannt, das beim Glühen von Salpeter ein Salz von andern Eigenschaften entstehe. Damals hielt man die salpetrige Säure für „phlogisticirte Salpetersäure“ und glaubte sie identisch mit der Untersalpetersäure¹⁾.

Die direkte Darstellung gelang erst im Anfang dieses Jahrhunderts den Chemikern Dulong und Gay-Lussac²⁾. Ersterer liess ein Gemisch von 4 Vol. Stickoxydgas und 1 Vol. Sauerstoff in einer mit starker Kältemischung abgekühlten Röhre auf einander wirken und erhielt eine blaue Flüssigkeit, die meist aus Salpetrigsäureanhydrid bestand. Gay-Lussac leitete Stickoxyd im Ueberschuss mit Sauerstoff in Wasser³⁾. Durch Sättigen mit Kali

¹⁾ Graham-Otto, Lehrb. der Chemie.

²⁾ Erdmann, Journal 1841, p. 505.

³⁾ Gmelin, Handbuch der Chemie. — Guilbert, Annal., 36, p. 40.

erhielt er ein Salz, dessen Säure „100 Mass Sauerstoff und 300 Mass Stickstoffgas“ (Stickoxyd) enthält.

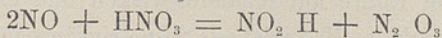
Auch Fritzsche¹⁾ beschäftigte sich mit der Untersuchung der Säure und hielt die Untersalpetersäure für ein Salz, dessen Säure Salpetersäure, dessen Base aber salpetrige Säure sei. Durch Wasser, welches dann eine stärkere Base wäre, würde dann die salpetrige Säure frei und man erhielte nebenbei Salpetersäurehydrat.

Ausser den genannten Chemikern beschäftigten sich noch Peligot, Mitscherlich, Graham und Liebig mit der Bildung, Darstellung und Eigenschaften der salpetrigen Säure.

Bildung der salpetrigen Säure.

Nach der Methode von Dulong erhält man das Salpetrigsäureanhydrid, und zwar gemischt mit Untersalpetersäure; verfährt man nach Gay-Lussac, so erhält man eine Lösung des Kalisalzes, wenn man die Lösung der beiden Gase mit Kalihydrat sättigt.

Peligot²⁾ erhielt die salpetrige Säure beim Zusammenbringen von Salpetersäure und Stickoxyd nach der Formel:



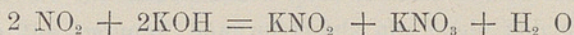
Schönbein³⁾ gibt an, dass beim Behandeln gewisser Metalloxyde, z. B. Bleioxyd und Kupferoxyd mit Stickstoffoxyd, Nitrite gebildet werden.

¹⁾ Journal für pract. Chemie, XXII, 14.

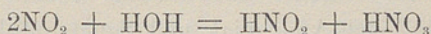
²⁾ Graham-Otto, Lehrb. der Chemie.

³⁾ Gmelins Handbuch der anorg. Chemie.

Untersalpetersäure mit Basen behandelt liefert neben salpetersauren auch salpetrigsaure Salze, die Reaktion ist also diejenige, welche Fritzsche angibt, welcher statt der Base Wasser einwirken lässt und verläuft in folgender Weise:

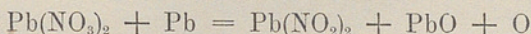


und nach Fritzsche's Reaktion:



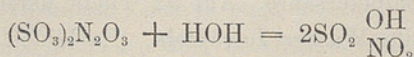
Ein Gemisch von 10 Theilen Schwefelsäure von 1,53 spec. Gew. und 3 Theilen $\text{NO}_3 \text{H}$ wird durch Schwefligsäureanhydrid grün gefärbt und enthält die Mischung dann kleine Mengen salpetriger Säure.

Berzelius erhielt die Säure beim Kochen von Bleinitrat mit metallischem Blei:

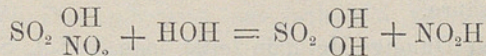


Schmilzt man Untersalpetersäure und schweflige Säure zusammen, so entsteht neben Schwefelsäure, Salpetrigsäureanhydrid¹⁾. Letztere verbindet sich zum Theil mit Schwefelsäure zu einer festen Verbindung von der Formel $2 (\text{SO}_3)_2 \text{N}_2 \text{O}_3$.

Diese bildet mit Wasser sog. Bleikammerkrystalle



und letztere endlich Schwefelsäure und Salpetrigsäureanhydrid respective bei genügendem Wasser salpetrige Säure



Eine interessante Bildung von salpetriger Säure theilt Kuhlmann²⁾ mit. Er erhielt sie beim Erhitzen von

¹⁾ Annalen der Chemie, XCVIII, 377.

²⁾ Annal. Chemie Phys. 201.

schwefelsaurem Ammoniak mit salpetersaurem oder chloresaurem Kalium, indem das Ammoniak dabei zu salpetriger Säure oxydirt wird.

Eine ähnliche Bildung geben Schönbein und Tuttle¹⁾ an. Sie liessen nämlich Kupferdrehspähne mit wässrigem Ammoniak der Luft aussetzen und konnten auf diese Weise salpetrige Säure nachweisen. Schönbein erhielt sie ebenfalls, auch Ammoniak und Sauerstoff durch Contactwirkung mit Platin. Wenn man Platinmohr mit NH_3 in Berührung bringt, oder in eine Flasche, in der sich ein wenig starkes Ammoniak befindet, eine glühende Platinspirale bringt, so wird in kurzer Zeit Jodkaliumstärkepapier gebläut von anwesender salpetriger Säure.

Darstellungsmethoden.

Fritzsche²⁾ stellt die salpetrige Säure dar, indem er Wasser auf bis -20° abgekühlte Untersalpetersäure einwirken lässt. Die dazu verwendete Untersalpetersäure gewinnt man durch gelinde Destillation von rother, rauchender Salpetersäure. Auf 92 Theile derselben lässt man 45 Theile Wasser zutropfeln. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere Salpetrigsäureanhydrid ist, die obere ein Gemisch von salpetriger Säure und Salpetersäure.

Nach Dulongs Methode leitet man 4 Vol. Stickoxyd mit 1 Volum Sauerstoff in eine auf -25° abgekühlte

¹⁾ Journ. für pract. Chemie, 1870. 505.

²⁾ Journ. für pract. Chemie und Gmelins Handbuch.

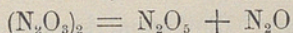
Uröhre und erhält so unreines Anhydrid. Die Peligot'sche Methode, aus Untersalpetersäure und Stickoxyd liefert ebenfalls kein reines Produkt.

Eine bequeme Art der Darstellung ist die von Liebig angegebene. Man erhitzt 1 Theil Stärke mit 4 Theilen Salpetersäure von 1,25 spez. Gewicht und leitet das sich entwickelnde Gas in eine auf -20° abgekühlte Uröhre; das entstandene Salpetrigsäureanhydrid enthält noch Untersalpetersäure.

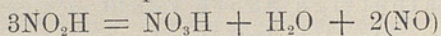
Streiff¹⁾ hat auf E. Kopp's Vorschlag aus Bleikammerkrystallen, durch Eintröpfeln von Wasser, salpetrige Säure dargestellt, welche rein und in regelmässigem Strome erhältlich ist.

Eigenschaften:

Das Salpetrigsäureanhydrid ist eine tiefblaue, sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei über 0° erhitzt sich zersetzt in Salpetersäureanhydrid und Stickoxydul.



In sehr kaltem Wasser löst es sich unter Bildung von salpetriger Säure zu einer blauen Flüssigkeit. Die Säure ist in freiem Zustand nicht bekannt²⁾. Ihre Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von Stickoxydgas, während Salpetersäure zurückbleibt.



Nach Dulong³⁾ wird das Anhydrid zersetzt, wenn man es über glühende Metalle leitet. Es entsteht Stick-

1) Berichte d. d. chem. Ges. 1873. 285.

2) Schönbein, Biblioth. univers., Août 1837. — Berzelius, Annal. 24, 168.

3) Erdmann, Journal, 1844.

stoff und der Sauerstoff geht an das Metall. Mit Schwefelsäure gibt es Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd.

Schönbein beobachtete, dass durch Berührung einer Lösung von salpetriger Säure mit Platindraht eine heftige Zersetzung unter Entwicklung von Stickoxyd eintritt. Noch energischer wirken Kupfer-, Silber- oder Eisendraht. Ein Zusatz von Salpetersäure hält die Zersetzung mehr oder weniger zurück¹⁾.

Die salpetrige Säure wirkt stark oxydirend. So z. B. wird schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt²⁾. Aus Jodkalium macht sie das Jod frei, welche Reaktion es zulässt, dass noch ganz kleine Mengen von salpetriger Säure durch Jodkaliumstärke angezeigt werden. Schönbein³⁾ fand, dass auch Indigolösung, die durch Mehrfachschwefelkalium entfärbt ist, durch salpetrige Säure wieder gebläut werde. Wie schon oben angegeben, tritt die salpetrige Säure in Verbindung mit Schwefelsäure auf, z. B. in den sog. Bleikammerkrystallen. Sehr leicht bildet sie Verbindungen mit organischen Körpern. Die Fettkörper liefern mit ihr sowohl salpetrigsaure Ester, als auch Nitrokörper, während die aromatischen Verbindungen sie nur als sogenannte Nitrogruppe aufnehmen.

Die salpetrige Säure verhält sich gegen Amine ganz anders als ihre Ester⁴⁾. Letztere zersetzen die

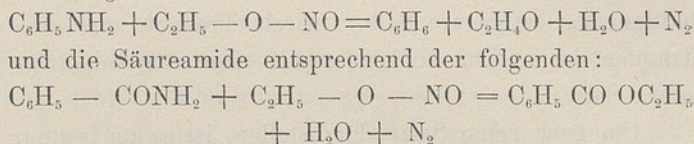
1) Fremy gibt an (Berl. Ber., 1870, 99), dass pulverige Substanzen, Sand, Kohle etc. die Zersetzung der Lösung von NO_2H bewirken.

2) Jahresber. d. Chemie, 1861. 155.

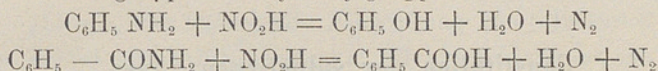
3) Jahresber. d. Chemie, 1864. 699.

4) Vict. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges., 1871. 962.

Aminbasen so, dass an Stelle der Amidogruppe ein H tritt nach folgender Reaktion :



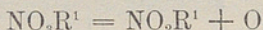
Bei Einwirkung der Säure hingegen tritt an Stelle der Amidogruppe die Hydroxylgruppe :



Die salpetrigsauren Salze.

Leitet man in verdünnte Kalilauge Untersalpetersäure, so erhält man eine Lösung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Kali. Am besten ist wohl die von N. W. Fischer ¹⁾ angegebene Methode zur Reindarstellung der Salze.

Man erhitzt Nitate zum Glühen, wobei diese zuerst ein Atom Sauerstoff verlieren.



Als bald aber beginnt auch die weitere Zersetzung des gebildeten Nitrites und es entsteht freies Alkali neben Stickstoffoxyd. Um diesen Zeitpunkt, bei welchem die Bildung des Oxydes beginnt, zu bestimmen, löst man eine Probe in Wasser und fällt mit Silbernitratlösung. Ein bereits bräunlicher statt weissgelblicher Niederschlag zeigt den Moment an, in dem das Glühen unterbrochen werden soll. Fischer neutralisirt nun die Lösung der Schmelze mit Essigsäure und versetzt dann mit

¹⁾ Liebig's Annal. LXVIII, 224.

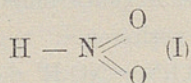
Alkohol. Es bilden sich nun zwei Schichten, die untere wässrige enthält das Nitrit, die obere weingeisthaltige das essigsaure Salz. Durch Trennen und Abdampfen der untern Schicht erhält man das salpétrigsaure Salz.

Um ganz reine Salze darzustellen, ist es am besten, das leicht rein zu erhaltende salpétrigsaure Silber mittelst der Chloride anderer Metalle zu zersetzen.

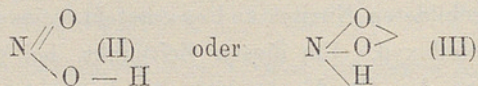
Constitution der salpétrigen Säure.

Da der Stickstoff bekanntlich sowohl trivalent als quinquevalent auftritt, so kann man die salpétrige Säure als ein Derivat der ersten und zweiten Modification ansehen und würde auf diese Weise zu zwei Isomeren gelangen.

Vom fünfwerthigen Stickstoff ausgehend kann man folgende Formel aufstellen.



während der dreiwertige uns



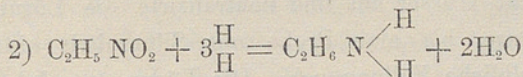
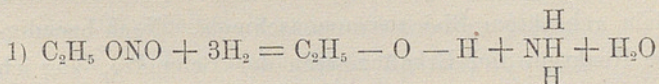
liefert.

Im Falle I und III würde dann in Verbindungen das Metall oder das Radikal direct an den Stickstoff sich anlagern, wie dies bei den sog. Nitrokörpern der Fall ist, tritt hingegen die Modification II in Verbindungen ein, so ist das Radikal mittelst Sauerstoff mit dem Stick-

stoffatom verbunden. Die Ester der salpetrigen Säure besitzen diese Constitution.

Gegen die Annahme zweier Isomeren von der Formel der salpetrigen Säure opponirte Mendelyeff¹⁾ welcher sagt, dass dieselbe eine unbewiesene sei, da die — O — N = O-gruppe nur der Fettreihe, die NO₂-gruppe (Nitrogr.) hingegen ausschliesslich der aromatischen Reihe angehöre.

Damals war freilich die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodüre nicht völlig bekannt; Silva²⁾ erhielt nur salpetrigsauren Ester, als er Isopropyljodür mit Silbernitrit in Reaktion treten liess, von einem nebenbei entstehenden Nitrokörper erwähnt er in seiner Notiz nichts. Erst V. Meyer entdeckte die Bildung zweier verschiedener Körper bei obenerwähnter Reaktion und zwar als zuerst übergehendes Produkt salpetrigsauren Ester und einen viel höher siedenden Nitrokörper. Nicht nur der höhere Siedepunkt, sondern auch das Verhalten gegen Wasserstoff im status nascendi sind genügende Beweise, dass er es hier mit 2 ganz verschiedenen Körpern zu thun hatte. Der Ester, mit Zinn- und Salzsäure behandelt, liefert Alcohol und Ammoniak, während der Nitrokörper Aminbasen bildet. Die Reaktion wäre also folgende:



1) Ber. d. d. chem. Ges., 1870. 990.

2) Erdmann, Journ., 1869.

In der ersten Reaktion spaltet sich demnach der Stickstoff vom Alkylradikal vollständig ab, er muss also demselben nicht so innig anhängen, wie es bei der Verbindung in Reaktion II höchst wahrscheinlich ist, da bei dieser das Stickstoffatom dem Radikal nicht entrissen wird. Nach diesem darf man es als gewiss betrachten, dass in organischen Verbindungen die salpetrige Säure in 2 Modificationen auftritt.

Da nun aber diese beiden Körper, durch Zersetzung von Silbernitrit entstehen, so war es möglich, dass letzteres ebenfalls in 2 Modificationen vorkomme und dass das gewöhnliche Silbernitrit eine Mischung beider sei, wie V. Meyer früher vermuthungsweise geäußert. Ich habe deshalb damit einige Versuche ausgeführt, um die Existenz zweier Nitrite eventuell zu constatiren.

Eigene Versuche.

Darstellung des salpétrigsauren Silbers.

Um das Silbernitrit vollständig rein zu erhalten, bereitete ich das erforderliche Kaliumnitrit selbst, indem ich 100 Gramm reines salpetersaures Kalium mit 200 Gramm klein gehacktem Blei zusammenschmolz. Nach beendeter Reaktion und Erkaltenlassen der Schmelze, zog ich diese mit Wasser aus und neutralisirte die Lösung mit Essigsäure, bis eine Probe mit Silbernitrit eine rein weisßgelbliche Fällung gab. Die Lösung wurde nun mit salpetersaurem Silber gefällt und der Niederschlag an der Bunsenschen Pumpe ausgewaschen.

Das erhaltene Silbernitrit unterwarf ich der fractionirten Krystallisation und prüfte die erste und die letzte Fraktion.

Unter dem Mikroskope zeigten beide ganz die nämliche Krystallisation, feine glänzende prismatische Nadeln, von schwachgelber Färbung.

Ich prüfte nun auch die Löslichkeit der nämlichen Portionen und zwar nach der von V. Meyer ¹⁾ angegebenen Methode.

Kleine Mengen der beiden Salze wurden in zwei Reagensröhren mit circa 10 Cubic-Centimeter destillirten Wassers übergossen und erwärmt, dann in ein Becherglas, welches kaltes Wasser enthielt, gebracht und der Inhalt der Röhren mit einem Glasstabe so lange umgerührt, bis derselbe die Temperatur des im Becherglase befindlichen Wassers angenommen. Nach einigen Stunden wurden beide Flüssigkeiten in 2 tarirte Tigel filtrirt, gewogen und nachdem sie mit Salzsäure versetzt waren, eingedampft. Nach dem Glühen der Tiegel wurden die Rückstände wiedergewogen und ich erhielt folgende Resultate:

11,7562 Lösung ergaben 0,0351 Ag Cl

7,1073 „ „ 0,0227 Ag Cl

In 100 Theilen Wasser waren also gelöst:

von der I. Fraction 0,298 Ag NO₂ bei 18,5°

„ „ II. „ 0,313 Ag NO₃ „ 18,5°

Auf Grund der Löslichkeitsbestimmung wären also beide Fractionen identisch. Zur weitem Untersuchung, unterwarf ich nun die nämlichen Fractionen der Einwirkung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 998.

auf Propyljodür. Ich liess von der ersten Fraktion 8,5 Gramm auf 7,5 normales Propyljodür, und von der letzten 11,5 Gramm auf 10,2 des gleichen Jodürs reagiren. Die Silbersalze wurden mit dem gleichen Gewicht Sand vermischet und in Kolben mit Rückflusskühlern langsam mit der entsprechenden Menge Jodür in Berührung gebracht und im Oelbade abdestillirt. Wäre das Silbernitrit wirklich eine Mischung von $\text{Ag} - \text{O} - \text{NO}$ und $\text{Ag} - \text{NO}_2$ so hätte die eine Fraktion Propylnitrit, die Andere Nitropropan erzeugen können. Es zeigte sich indessen, dass beide sich genau gleich verhielten, nämlich die bekannte Mischung von Nitrokörper und Salpétrigäther im nämlichen Verhältnisse lieferten. Beide Produkte begannen bei 45° zu sieden und der Siedepunkt stieg bis auf 130° . Bei beiden überwog die Menge des höhersiedenden Destillats jene der niedrigsiedenden um Erhebliches. Die gleiche Löslichkeit, die nämliche Krystallform und die ganz gleichartige Einwirkung auf Jodüre der Alkyle, ferner die Thatsache, dass bei Einwirkung des salpétrigsauren Silbers auf Methyljodür nur Nitromethan und kein Methylnitrit gebildet wird, berechtigen zu dem Schlusse, dass das Silbernitrit nur eine Formel hat. Das salpétrigsaure Silber bildet feine, weissgelbliche, schiefe, quadratische Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind. Mit den Nitriten der Alkali- und Erdalkalimetallen bildet es Doppelsalze. Es ist leicht beim stärkern Erhitzen zersetzbar.

Versucht man es, über die merkwürdige Bildung von salpétrigsauren Ester und Nitrokörper, welche gleich-

zeitig bei der Einwirkung der Jodüre auf Silbernitrit statt hat, sich Rechenschaft zu geben, so kann man annehmen, dass während der Einwirkung des Nitrites auf das Alkyljodür in einer Anzahl von Molekülen eine Atomverschiebung stattfindet. Im weitern Verlaufe dieser Arbeit werde ich auf diesen Gegenstand zurückkommen. Es sei indessen zuvor gestattet, einige, die Frage der Umlagerungen, d. h. der Uebergänge von Verbindungen in isomere, berührende Experimentaluntersuchungen anzuführen.

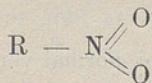
Ueber Umlagerungen.

Im jetzigen Entwicklungsstadium der organischen Chemie scheint es von besonderer Wichtigkeit, solche Reaktionen, wie die erwähnten Atomverschiebungen, zu studiren.

Man kann sich vorstellen, dass in den von diesen Reaktionen berührten Molekülen ein oder mehrere Atome ihre Stellung verlassen und im gleichen Moleküle an andere Stellen treten.

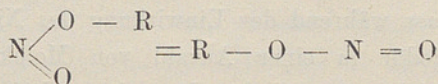
In unserm Falle können wir uns denken, dass eine ganze Atomgruppe, nämlich das Alkyl-Radikal, seinen Platz wechsle.

Nehmen wir an, dass zuerst nur Nitrokörper entstehen, von der Constitution



so würde dann bei der Umwandlung in den salpetrigsauren Ester das Radical vom Stickstoff sich lostrennen

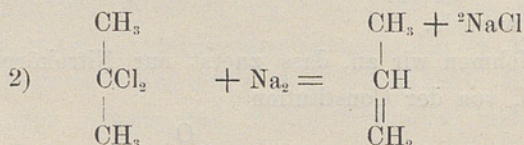
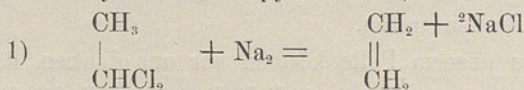
und sich an ein Sauerstoffatom anlagern, so dass wir dann erhielten:



Derartiger räthselhafter Reactionen, welche man gewöhnlich als „Umlagerungen“ bezeichnet, gibt es eine nicht geringe Anzahl.

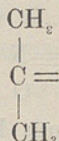
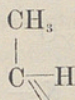
Es sind Verbindungen bekannt, die schon beim blossen Sichselbstüberlassen ihrer Lösungen sich isomerisiren, andere werden dazu durch Anwendung von Wärme veranlasst und endlich gibt es solche, die während der Reaction, durch die sie entstehen, Isomerisirung zeigen. In einer sehr interessanten Abhandlung: „Zur Valenz und Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs“ hat Victor Meyer¹⁾ eine Reihe von besonders auffallenden Umlagerungen zusammengestellt.

Er bespricht, dass, wenn man auf Aethylidenchlorid und Methylchloroacetal metallisches Natrium einwirken lässt, man Aethylen und Propylen erhält, also

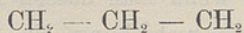


während man doch bei normal verlaufender Reaction die Bildung folgender Körper erwarten dürfte:

¹⁾ Annal. Chem. Pharm., 180, 195 ff.



In beiden Fällen begibt sich also ein Wasserstoffatom an ein anderes Kohlenstoffatom. Gleicher Weise gibt nach Reboul¹⁾ das Trimethylenbromid mit metallischem Natrium behandelt nicht einen Kohlenwasserstoff:



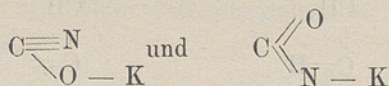
sondern nur Propylen.

Ganz ähnliche Reaktionen sind in der gleichen Abhandlung aus der Reihe der Chlorhydrine nachgewiesen. Eine Art von Erklärung für diese Umlagerungen dürfte man darin finden, dass, wie Meyer sich ausdrückt, in der Natur ein eminentes Widerstreben gegen die Bildung von geschlossenen Kohlenstoffgruppen, die weniger als 6 Kohlenstoffatome enthalten, besteht, und dass bis dahin Kohlenwasserstoffe, welche Kohlenstoffatome mit ungesättigten Valenzen enthalten, nicht bekannt sind, wie deren bei glatt verlaufender Reaktion durch Einwirkung von Natrium auf Aethylenchlorid und Methylchloracetal entstehen müssten.

Ausser den bereits citirten Fällen kommen aber noch Isomerisirungen vor, die schwer erklärbar sein dürften.

Bekanntlich existiren von den Cyansäureäthern 2 Modificationen und somit sind auch 2 Kaliumsalze denkbar. Die Konstitution beider stellt man sich folgenderweise vor:

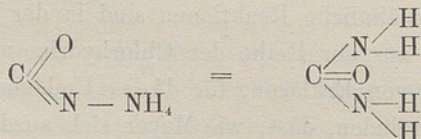
¹⁾ Annal. Chem. und Pharm. 180. S. 197.



Cyansaures Kalium. Isocyansaures Kalium.

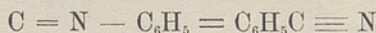
Durch Behandeln mit schwefelsaurem Ammoniak erhält man aus Kaliumcyanat das Ammoniumisocyanat

$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{NH}_4 \end{array}$ und wenn man dessen Lösung abdampft, so tritt eine Atomverschiebung ein, und es entsteht Harnstoff.

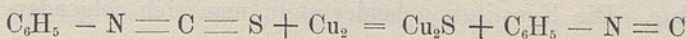


Auf gleiche Weise lässt sich Schwefelcyanammonium in Schwefelharnstoff überführen. Auch die Glieder der Reihe der aromatischen Cyanverbindungen sind intermolecularer Umlagerungen fähig.

So geht nach Weith das Phenylcarbylamin beim Erhitzen in Benzonitril über

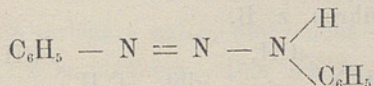


eine Verbindung, welche auf Grund einer ähnlichen Reaktion auch beim Behandeln von Phenylsenföl mit Kupfer entsteht, wobei als Zwischenprodukt zuerst Phenylcarbimid resultirt:

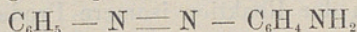


Eine andere stickstoffhaltige Gruppe aus der aromatischen Reihe, die der Diazoverbindungen, enthält einen

Körper, der mit höchster Leichtigkeit sich in einen isomeren verwandelt, nämlich das Diazoamidobenzol:

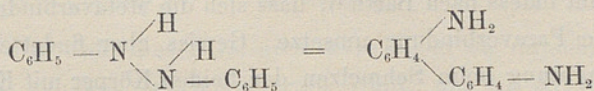


Lässt man dieses in Weingeist gelöst stehen, unter Zusatz von etwas HCl-anilin, das aber durchaus nicht in die Reaktion eingreift, so verändert die Lösung die Farbe und nach einigen Tagen enthält sie dann Amidoazobenzol



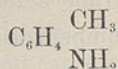
Die Reaktion ist ohne irgend welchen äussern Einfluss so energisch, dass bei zu wenig Alcohol der Körper verkohlt.

Das Hydrazobenzol¹⁾ geht beim Behandeln mit Mineralsäuren in Benzidin über:



Die grosse Klasse der Amidoverbindungen des Benzols und seiner Homologen, lässt eine Menge von Isomeren zu.

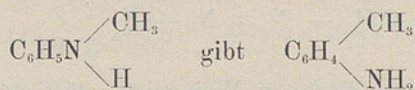
Ersetzen wir z. B. im Anilin $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{NH}_2$ einen Wasserstoff durch die Methylgruppe, so kann man in erster Linie mindestens 2 isomere Produkte erhalten. Durch Vertretung eines Kernwasserstoffs erhält man Toluidin



während der Ersatz eines Wasserstoffs der Amidogruppe Methylanilin $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{NH} \text{CH}_3$ liefert.

¹⁾ Richter, Lehrbuch, 484.

Durch Erhitzen von Methylanilin und Dimethylanilin auf 300° lassen sich diese Verbindungen in Toluidin und Xylidin überführen, z. B.



Ersetzt man im Benzolkern mehrere Wasserstoffatome zugleich, so ist bekanntlich die Stellung der eingeführten Gruppen gegen einander nicht gleichgültig und es entstehen je nach der Reaktion isomere Produkte.

Durch Behandeln von Benzol mit Schwefelsäure erhält man immer Para- und Metabenzoldisulfosäure. Ob hiebei zuerst nur eine Modifikation entsteht, die dann während der Reaktion durch Atomverschiebung in eine zweite übergeht, ist nicht sicher erwiesen. Es scheint indess nach Barth ¹⁾, dass sich die Metaverbindung in die Paraverbindung umsetze. Gewiss aber findet eine Umlagerung beim Schmelzen der beiden Körper mit Kali statt; es entsteht nämlich nur Resorcin.

Wenn die Reaktion glatt verlaufen würde, so erhielte man aus der

Metasulfosäure

Resorcin

hingegen aus

Parasulfosäure

Hydrochinon.

Resorcin entsteht ferner beim Schmelzen von allen 3 Modifikationen der Brombenzolsulfosäure mit Kali.

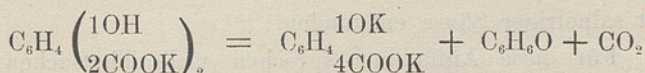
Die Paraphenolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{1SO}_3\text{H} \\ \text{4OH} \end{array}$ gibt mit Kali geschmolzen nicht das erwartete Hydrochinon, sondern Resorcin.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges., 1875. p. 1482.

Nach R. Fittig und Mager¹⁾ entsteht aus allen 3 Bromphenolen beim Schmelzen mit Kali Resorcin.

In der Salicylsäure haben die beiden Seitenketten die Stellung 1,2 zu einander. Das Kaliumsalz entsteht beim Einleiten von Kohlensäure auf erhitztes Phenolkalium. Höher als 220⁰ erhitzt liefert letzteres aber nicht mehr salicylsaures Kalium, sondern eine isomere Verbindung, das Salz der Paraoxybenzoësäure. Erhitzt man das

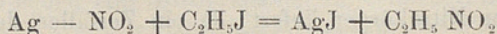
Salz $C_6H_4 \begin{matrix} 1OH \\ 2COOK \end{matrix}$ auf 220⁰ so zersetzt sich ein Theil in Phenol und Kohlensäure, während zugleich Paraoxybenzoat entsteht:



Die Zahl dieser Beispiele wäre leicht zu vermehren, doch genügen die angeführten wohl, um die Art und Weise derartiger Reactionen zu erläutern.

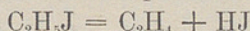
Bildung von Salpetrigäthern und Nitroverbindungen.

Die Bildung von salpetrigsauren Aethern neben Nitroverbindungen ist von Tscheriac durch eine sehr plausibel erscheinende Hypothese zu erklären versucht worden. Derselbe nimmt an, dass während ein Theil des Jodürs nach der Gleichung:

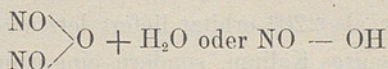


1) Ber. d. d. chem. Ges., 1875. S. 366.

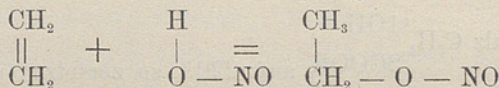
den entsprechenden Nitrokörper liefert, ein anderer Theil in Jodwasserstoff und das entsprechende Alkylen zerfalle:



Die Jodwasserstoffsäure mache nun im Entstehungs-
momente aus dem Silbernitrit salpetrige Säure



frei, welche mit den Alkylenen die Salpetrigäther liefert.



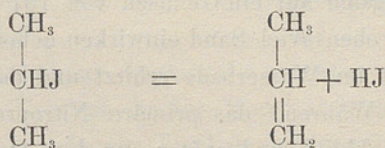
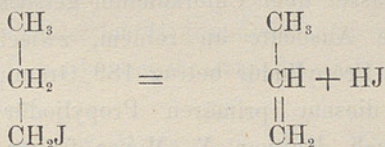
Hienach wären also die stets auftretenden Salpetrig-
äther durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}
mit salpetriger Säure entstanden.

Für diese Auffassung sprechen viele Thatsachen:
zunächst findet die Bildung von Salpetrigäther um so
reichlicher statt, je leichter das Jodür in Alkylen und
HJ zerfällt. Die Ausbeute an Nitrokörpern ist bei se-
cundären Jodüren geringer, als bei den primären, bei
dem tertiären Jodbutyl, dessen ausserordentlich leichtes
Zerfallen in Butylen und Jodwasserstoff bekannt ist,
bildet sich, neben sehr viel Salpetrigäthern, nur
wenig Nitrobutan. Ferner ist die Abspaltung von Al-
kylenen bei der Einwirkung der Jodüre auf Silbernitrit
direkt nachgewiesen. Ein besonders wichtiges Argument
für die Annahme Tschermiac's ist die schon oben be-
rührte Thatsache, dass das Jodmethyl allein mit Silber-
nitrit nur Nitrokörper liefert; da ein Zerfallen desselben
in Jodwasserstoff und Alkylen nicht möglich ist, weil ein
Methylen CH_2 nicht existirt.

Die Untersuchungen, welche nöthig waren, die Richtigkeit dieser Hypothese zu prüfen, hat mir Herr Prof. V. Meyer gütigst erlaubt auszuführen.

Es war hierbei meine Aufgabe darzuthun, ob aus dem primären und dem sekundären Propyljodür beim Behandeln mit Silbernitrit derselbe Salpetrigäther entstehe oder nicht.

Denn wenn eine Spaltung in Alkylen und Jodwasserstoff stattfindet, so muss sowohl aus primärem und sekundärem Propyljodür das gleiche Propylen entstehen:



und aus diesem übrigens einzigen bekannten Propylen erhielten wir dann die nämlichen Salpetrigäther, durch Addition der, durch Jodwasserstoff abgespaltenen, salpetrigen Säure. Ich habe mir nun beide Propyljodüre dargestellt, sie auf salpetrigsaures Silber einwirken lassen und die neben den Nitropropanen entstehenden Salpetrigsäureäther auf ihre Constitution geprüft.

I. Primäres Propyl.

Darstellung des primären Propyljodüres.

100 Gramme reiner Propylalcohol wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit 185 Grammen Jod zusammengebracht und die Mischung vorsichtig mit 15 Gramm rothem Phosphor versetzt. Nach Zusatz sämtlichen Phosphors erhitzte ich $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf dem Wasserbade und destillirte über freiem Feuer ab. Das Destillat wurde nach dem Waschen mit Natronlauge und reinem Wasser über Chlorkalcium getrocknet und rectificirt. Die Ausbeute an reinem, zwischen 99 — 102° siedendem Propyljodür betrug 189 Gramme.

Von diesem primären Propyljodür wurden 120 Gramm nach der von V. Meyer früher beschriebenen Weise langsam auf ein Gemisch von 137 Gramm Silbernitrit und ebensoviel Sand einwirken gelassen, die Masse einige Zeit im Wasserbade erhitzt und dann daraus abdestillirt. Während das primäre Nitropropan grösstentheils zurückblieb und später aus dem Oelbade erhalten wurde, gingen circa 15 Gramm mit etwas Nitropropan verunreinigten Salpetrigäthers über.

Das Destillat wurde sehr allmählig, fast tropfenweise unter Abkühlung und Umschütteln in eine Mischung von granulirtem Zinn und gewöhnlicher, reiner, nicht rauchender Salzsäure gegossen. Jeder Oeltropfen wird unter starker Erwärmung in kurzer Zeit gelöst. Das Nitropropan geht hierbei in salzsaures Propylamin, der Salpetrigäther aber in Propylalcohol über, welcher aus der

Lösung direkt abdestillirt werden kann, so dass sich auf diese Weise eine absolute Trennung der aus dem Nitro-
körper und aus dem Salpetrigäther stammenden Pro-
dukte mit grösster Leichtigkeit erreichen lässt. Die
zinnhaltige Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt,
und destillirt. Der übergehende Alkohol wurde durch
Sättigung des Destillats mit Potasche abgeschieden. Je
kleine Portionen desselben wurden mit Potasche gesät-
tigt und sobald sich kein Alcohol mehr auf der Ober-
fläche zeigte, die Operation unterbrochen und die Destil-
late gesammelt. Aus diesen wurde der Alcohol durch
vollkommenes Sättigen mit Potasche und Trennung der
Schichten im Scheidetrichter gesammelt und dann über
geschmolzener Potasche entwässert. Ich erhielt so circa
6 Gramm Alcohol.

Derselbe ist mit Wasser in allen Verhältnissen
mischbar, brennbar und besitzt Flüssigkeit und Geruch
des Propylalcohols.

Ich untersuchte nun, ob derselbe primärer oder sekun-
därer oder ein Gemisch beider Modificationen sei. Zu
diesem Zwecke wurde ein Theil desselben mit dem drei-
fachen Volum rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec.
Gew. 1,97 im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit, (2—3
Stunden) erwärmt, das erhaltene Jodür mit Wasser und
verdünnter Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium
getrocknet.

Nach der von V. Meyer und J. Locher¹⁾ angege-
benen Methode für die Diagnose der Alcoholradikale wur-

¹⁾ Liebig's Annal., 180. S. 139.

den 0,5 Gramm des Jodürs mit 1 Gramm mit Sand vermischten Silbernitrits in einem kleinen Kölbchen destillirt, und ich erhielt ein Produkt, das beim Behandeln mit Kali, Kaliumnitrit und Schwefelsäure die Nitrolsäurereaktion der primären Alcoholradikale zeigte.

Auf Zusatz des Kalihydrats trat nämlich intensive, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wieder verschwindende Rothfärbung ein.

Um auf allfällig anwesendes Pseudonitrol zu prüfen, versetzte ich die Mischung mit Chloroform. Es blieb dieses aber vollständig farblos, während die Anwesenheit einer Spur von Propylpseudonitrol dieses schön blau färbt.

Nach dieser Reaktion war also nur primärer Alcohol vorhanden und um dieses noch weiter zu constatiren, stellte ich die reine Propylnitrolsäure dar.

2 Gramm des Jodürs wurden mit 4 Gramm Silbernitrit, vermischt mit 4 Gramm Sand destillirt. Das Destillat wurde in einer zugeschmolzenen Röhre mit dem dreifachen Volumen einer Lösung von Kaliumnitrit in Kalilauge so lange geschüttelt, bis das Volum desselben nicht mehr abnahm, d. h. bis alles Nitropropan in propylnitrolsaurer Kalium verwandelt war, hierauf bis zum Verschwinden der intensiv rothen Farbe verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess die charakteristischen, glänzenden Nadeln der Nitrolsäure, die in einer Länge von $1\frac{1}{2}$ Zoll erhalten werden konnten. Sie schmolzen bei 60° unter Zersetzung und Gasentwicklung und besaßen ganz den der Propylnitrolsäure eigenthümlichen Habitus, und den

beissenden süsslichen Geschmack. (Die bei 81° schmelzende Aethylnitrolsäure schmeckt rein süss.)

In Wasser lösen sich die Krystalle leicht und scheiden sich beim Verdunsten desselben in öligen Tropfen ab, die dann nach einiger Zeit zu lichtgelben, schwach bläulich fluorescirenden Krystallen erstarrten. Ich hatte in der Substanz die reine Propylnitrolsäure vor mir.

Endlich bewies ich noch den primären Charakter des vorliegenden Alcohols dadurch, dass ich ihn zu Propionsäure oxydirte. In einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben erhitzte ich eine Mischung von

$Kr_2Cr_2O_7$	8 Gramm
H_2SO_4	12 Gramm

verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser zum Kochen und liess langsam 2 Gram̄m Alcohol, der in Wasser gelöst war, zufliessen.

Es trat im Anfang ein schwacher Geruch nach Aldehyd ein. Nachdem aller Alcohol eingetragen war, wurde noch eine kurze Zeit weiter erhitzt, bis mit Sicherheit die Beendigung der Reaction anzunehmen war. Dann wurde die grüne Lösung mit viel Wasser verdünnt und destillirt, bis das Destillat nicht mehr blaues Laccuspapier röthete. Hierauf wurde mit Baryt gesättigt eingedampft und durch Einleiten von Kohlensäure während des Abdampfens der überschüssige Aetzbaryt ausgefällt. Die Concentration wurde nach dem Filtriren so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen davon mit etwas Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag gab. — Das Ganze wurde nun mit Silbernitrat gefällt und heiss durch ein Pumpenfilter gegossen. Der erhaltene Nieder-

schlag bildete glänzend weisse Blättchen, die sich leicht schwärzten, und glich ganz dem propionsauren Silber. Nach sorgfältigem Auswaschen, wurde es analysirt.

I.	0,1939 Ag	$C_3H_7O_2$	gaben	0,1159 Ag
II.	0,0781 Ag	$C_3H_7O_2$	„	0,0467

Berechnet für propions. Silber:		Gefunden:	
		I.	II.
Ag	59,67	59,72	59,92

Nach obigen Versuchen und Analysen war also der Alcohol ein primärer und der Salpetrigsäureäther, aus normalem Jodpropyl und Silbernitrit enthält ausschliesslich normales Propyl.

II. Sekundäres Propyl.

Darstellung des sekundären Jodpropyls.

Das für die weitem Untersuchungen nöthige secundäre Propyljodür wurde nach der von Markocownikoff angegebenen Vorschrift dargestellt.

200 Gramm Glycerin (spez. Gew. 1,25) werden mit dem gleichen Volum Wassers verdünnt und 300 Gramm Jod in die Mischung gebracht, welche sich in einer tubulirten Retorte mit Kühler und Vorlage befindet. Nach und nach werden 55 Gramm weisser Phosphor in ganz kleinen Stücken eingetragen und zwar unter jedesmaligem gelinden Erwärmen. Ist aller Phosphor verbraucht und tritt nach dem Erwärmen keine Feuererscheinung in der Retorte mehr auf, so wird so lange erhitzt, als noch ein Oel übergeht. Das Destillat wird dann wieder zurückgegossen und von Neuem abdestillirt. Die Reinigung

des Produktes geschieht wie die des normalen Jodürs. Die Ausbeute des rectificirten secundären Propyljodürs betrug 225 Gramm.

Von diesem wurden 100 Gramm in der beim normalen Propyljodür beschriebenen Weise mit 114 Gramm trockenem Silbernitrit behandelt, aus dem Wasserbade der bei 45° siedende Salpetrigäther mit etwas Isonitropropan abdestillirt und mit Zinn und Salzsäure in Propylalcohol übergeführt. Dieser wurde abdestillirt, mit Potasche abgeschieden und mit geschmolzener Potasche getrocknet. Dieser Alcohol ist ganz reiner Isopropylalcohol, ohne eine Spur von normalem. 2 Gramm von noch etwas feuchtem Alcohol wurden mit dem dreifachen Volumen rauchenden Jodwasserstoffs einige Stunden in zugeschmolzener Röhre auf 100° erhitzt, das gebildete Jodür mit Natronlauge und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Ich erhielt 4,5 trockenes Jodür. Davon wurden 0,5 Gramm mit 1 Gramm Silbernitrit und 1 Gramm Sand destillirt und das Destillat gab mit KNO_2 und KOH geschüttelt beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine intensiv blaue Flüssigkeit, die beim Erkalten unter Entfärbung festes, weisses Pseudonitrol ausschied. Auf Zusatz von Alkali trat keine Spur einer Rothfärbung ein, ein Beweis von totaler Abwesenheit eines primären Alcoholradikals. Als die Flüssigkeit mit Chloroform geschüttelt wurde, sank dieses als prachtvoll und intensiv blau gefärbte Schicht zu Boden. Das Alkyljodür war also unzweifelhaft ein secundäres. Das Pseudonitrol war leicht rein darzustellen.

3,5 Gramm Jodür wurden mit 7 Gramm Ag NO_2 in Nitrokörper übergeführt. Derselbe wurde mit KOH und KNO_2 geschüttelt, der ungelöste Ester mit der Pipette entfernt und die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich unter intensiver Blaufärbung reichlich das beim Erkalten zum weissen Niederschlage erstarrende Pseudonitrol ab. Dasselbe wurde mit einigen C. C. Chloroform ausgeschüttelt; die tiefblaue Lösung hinterliess beim Verdunsten auf einem Uhrglase die durchsichtigen, absolut farblosen, Kalkspathrhomboëdern gleichenden Kryställchen des Propylpseudonitrols, welche bei 76° zu einer indigofarbenen Flüssigkeit schmolzen, in Wasser unlöslich waren, in Lösungsmitteln sich mit dem charakteristischen tiefen Blau lösten, kurz alle Eigenschaften des reinen Propylpseudonitrols besaßen.

Wenn der Alcohol also der secundären Reihe angehört, so muss er durch Oxydation Aceton liefern, was auch in der That geschah. 3 Gramm desselben wurden mit Wasser gemischt, die Lösung im Kolben mit aufsteigendem Kühler erwärmt und sehr allmählig ein einem Atom O entsprechendes Oxydationsgemisch aus 5 Gramm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 8 Gramm H_2SO_4 die mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt war, zugegotzt. Durch dieses Verfahren war der Alcohol stets im Ueberschuss vorhanden, so dass eine weitergehende Oxydation zu Essigsäure und Kohlensäure möglichst vermieden wird. Mit dem Zuffliessenlassen der folgenden Portion des Oxydationsgemisches wurde immer gewartet, bis der Inhalt im Kolben rein grün geworden

war. Schliesslich wurde mit viel Wasser verdünnt und destillirt, so lange das Uebergehende mit kohlen- saurem Kali noch eine aufschwimmende Schicht bildete. Das Aceton wurde wie oben der Alcohol von der Potaschen- lauge mittelst einer Pipette getrennt und über geschmol- zenem K_2CO_3 entwässert. Es ging zwischen 54^0 und 56^0 C. über, und hinterliess noch einige höher siedende Tropfen, die nicht untersucht wurden der geringen Menge halber und wahrscheinlich noch secundärer Propylalcohol waren, der der Oxydation entgangen war. Das Aceton erstarrte mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron unter Erhitzung zu einem dicken Magma der charakteristischen perlmutterglänzenden Blätt- chen, welche scharf ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analysé.

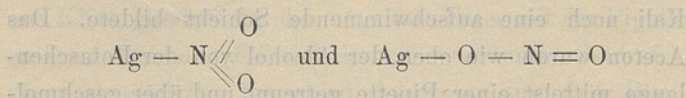
0,1717 Grm. Substanz ergaben 0,777 $Na_2SO_4 = 0,0251$ Na
Berechnet für Acetonschweflig-

saures Natron: Gefunden:
Na 14,20 14,66

Aus vorstehenden Untersuchungen erhellt, dass aus den Propyljodüren bei Einwirkung von Silbernitrit nicht zuerst Propylen entsteht, da sonst aus den beiden Jodüren nicht total verschiedene, sondern dieselben Ester entstanden wären.

Die von Tscherniak gegebene, a priori sehr wahr- scheinliche und mit zahlreichen Thatsachen gut harmo- nirende Erklärung für die Bildung der Salpetrigäther neben Nitrokörpern bei Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbernitrit erscheint hienach nicht mehr zulässig. Da

auch die Annahme, es bestehe das salpetrigsaure Silber aus 2 Modifikationen



als unrichtig dahinfällt, so bedarf es weiterer Versuche, um die gleichzeitige Entstehung beider Isomeren aufzuklären. Da auch die Bildung der Salpetrigester nicht durch intermediär gebildetes Propylen bedingt ist, sondern sich also direkt vollzieht, so dürfte dieselbe bis jetzt nur durch intermoleculare Atomverschiebungen erklärlich sein, die aber ebenso dunkel ist, als die Entstehung der Carbylamine neben den Nitrilen bei der Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsauren Salzen und die andern oben berührten Isomerisirungen.

Die vorstehend besprochenen Thatsachen zeigen, dass die isomeren Radikale Propyl unter den eingehaltenen Bedingungen durch salpetrige Säure nicht isomerisirt werden, während Linnemann bekanntlich gezeigt hat, dass das primäre Propyl durch dies Reagens, wenn es in anderer Weise zur Anwendung kommt, in Isopropyl übergeht, indem nämlich nach ihm aus primärem Propylamin und salpetriger Säure Isopropylalcohol erhalten wird. Es schien im Anschluss an obige Versuche von Interesse, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die isomeren Propylamine einige Versuche anzustellen. Zunächst wurde Isopropylamin mittelst salpetriger Säure in Alcohol umgewandelt, was bis dahin noch nicht geschehen war und in Rücksicht auf das auffallende Resultat der Linnemann'schen Untersuchung über die Um-

wandlung des normalen Propylamins in Isopropylalcohol einer Prüfung wohl werth erschien.

Dann wurde aber auch normales Propylamin nach der Methode von Linnemann mit salpetriger Säure behandelt, der einen Alcohol erhielt, welchen er zwar einfach als Isopropylalcohol bezeichnet, und der aber doch, wie aus seiner Arbeit mit Wahrscheinlichkeit hervorzugehen scheint, auch primären Alcohol enthielt.

Diese Reaction habe ich denn auch näher untersucht, um zu entscheiden, ob wirklich in dem erhaltenen Alcohol auch primärer enthalten sei, und wie gross eventuell die Menge desselben gegenüber der des gebildeten Isopropylalcohols.

Dabei wurden in der That von Linnemann nicht berührte Facta constatirt, welche die Reaction als eine sehr leicht verständliche erscheinen lassen.

Isopropylamin und salpetrige Säure.

Darstellung des salzsauren Isopropylamins.

Dasselbe wurde zum Theil nach Gautiers Methode mittelst Cyansilber, zum andern Theil mittelst Silbercyanat bereitet. Der letztere Weg, welcher bei den Aminen normaler Alkyle ein vorzüglicher ist, erwies sich in diesem Falle wenig geeignet. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: 30 Gramm Isopropyljodür werden langsam zu 37,5 Gramm Silbercyanat gebracht, welches sich in einem Kolben mit Rückflusskühler befindet. Dann wird die Mischung mit

55 Gramm fein pulverisirtem Natronhydrat versetzt, das Ganze ohne Kühler mit Absorptionsröhren, in denen sich HCl befindet, verbunden und aus dem Oelbade destillirt. Der Inhalt der Vorlagen wurde abgedampft und behufs Entfernung von salzsaurem Ammonium mit absolutem Alcohol behandelt, der dieses Salz ungelöst lässt. Die Ausbeute an Isopropylamin, auf diese Weise gewonnen, ist sehr gering, da sich viel Ammoniaksalz bildet.

Nach der von Linnemann beschriebenen Methode wurde das salzsaure Propylamin zersetzt. 14 Gramm davon wurden in circa 300 C. C. destillirten Wassers gelöst, in die Lösung frisch gefälltes Silbernitrit (30 Grm.) gebracht, tüchtig umgerührt und filtrirt. Die Destillation des Filtrats geschah aus einem geräumigen Kolben, mit grossem Kühler und zwei Wulff'schen Flaschen als Vorlage, von denen die zweite mit angefeuchteten Glassperlen gefüllt war, so dass jede Spur des Alcohols absorbirt wurde. Es wurde bis zur Trockne abdestillirt, das Produkt, welches sehr stark alkalisch war, mit Schwefelsäure neutralisirt und daraus der Alcohol auf bekannte Weise überdestillirt und mit Potasche abgeschieden.

Die Ausbeute an Alcohol ist sehr gering. Die Bildung erheblicher Mengen von Propylamin konnte trotz der von Linnemann für die Reaction in der norm. Propylreihe gegebenen und von mir befolgten Vorschrift, Silbernitrit im Ueberschuss anzuwenden, nicht verhindert werden.

Der Alcohol wurde mit dem dreifachen Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden im Wasserbade digerirt, das gebildete

Jodür mit Alkali entfärbt, gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Dasselbe war Isopropyljodür und zwar vollkommen frei von primärem Jodür, wie sich leicht durch die von V. Meyer und J. Locher¹⁾ angegebene Pseudonitrolreaktion nachweisen liess. Diese gestattete unter Aufwendung von nur 0,5 Gramm Jodür nicht nur den Nachweis der secundären Natur desselben, sondern liess sogar (durch Beobachtung des daraus rein darstellbaren Pseudonitrols) die bestimmte Identificirung desselben mit dem Jodür des Isopropylalcohols zu.

0,5 Gramm des Jodürs wurden in der bekannten Weise mit 1 Gramm Ag NO_2 und 1 Gramm Sand destillirt, das ölige Destillat wurde mit Kali und Kaliumnitritlösung geschüttelt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit ca. 2 C. C. Chloroform ausgeschüttelt. Dieses sank als schön und intensiv blau gefärbte Schicht zu Boden. Die Flüssigkeit mit Kali übersättigt und umgeschüttelt, zeigte nicht die geringste Rothfärbung. Es war also nur ein sekundäres, kein primäres Alcoholradikal vorhanden. Die Chloroformschicht wurde nun mit einer feinen Pipette von der wässrigen Schicht getrennt und auf einer Uhrschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die blaue Lösung hinterliess vollkommen farblose, durchsichtige, glänzende Kryställchen, deren Menge gerade ausreichte, um sie mit Sicherheit mit Propylpseudonitrol zu identificiren. Auf einem Stückchen Fliesspapier abgepresst, stellten sie ein blendend weisses, glänzendes Krystallpulver dar, das sich in Chloro-

¹⁾ Liebig's Annal., 181. S. 139.

form wieder mit blauer Farbe löst und genau bei 76° zur tiefblauen Flüssigkeit schmolz.

Der aus Isopropylamin und salpetriger Säure entstehende Alcohol ist demnach Isopropylalcohol und enthält keine Spur seines Isomeren.

Einwirkung von salpetriger Säure auf normales Propylamin.

Das erforderliche normale Propyljodür stellte ich aus Propylalcohol, der von der Fabrik von Kahlbaum bezogen wurde, dar, und rectificirte es sorgfältig.

Das normale Propylamin wurde theils durch Reduktion von primärem Nitropropan mittelst Zinn und Salzsäure bereitet, zum grössten Theil aber nach der sehr guten, von Linnemann ausführlich beschriebenen Methode. Diese wurde nur insofern abgeändert, als ich grössere Portionen auf einmal verarbeitete. Ich zersetzte je 60 Gramm Propyljodür mit 74 Gramm Silbercyanat, vermischte die Reaktionsmasse statt mit Kalihydrat mit 110 Gramm Natronhydrat und destillirte dann aus dem Oelbade ab. Die Ausbeute an salzsaurem Propylamin betrug bis 24 Gramm. Um ein ganz reines Produkt zu haben, wurde das durch Alcohol von Salmiak befreite, salzsaure Propylamin mit trockenem Kalihydrat destillirt. Durch Versetzen mit Salzsäure erhielt ich dann ganz reines, salzsaures Propylamin als schön weisse, krystallinische, sehr zerfliessliche Masse.

Bei der Umwandlung des Amins in Alcohol durch Behandlung seines Chlorhydrates mit Silbernitrit hielt

ich mich genau an die von Linnemann¹⁾ gegebene Vorschrift und arbeitete mit denselben Quantitäten; (für jede Destillation wurden 14 Gramm reines, salzsaures Propylamin verwendet). Die Ausbeute an Alcohol ist, wie auch Linnemann angibt, von der theoretischen weit entfernt. Aus 80 Gramm salzsaurem Propylamin erhielt ich nur 25 Gramm Alcohol. Neben Alcohol erhielt ich regelmässig, conform Linnemann's Angaben, einen öligen Körper, von ihm bekanntlich als Dipropylnitrosamin charakterisirt. Allein diese schon von Linnemann constatirten Körper sind nicht die einzigen Producte der Reaction und können es unmöglich sein, da unqualificirbare Nebenprodukte bei der Reaction nicht — oder höchstens beim Schlusse der Destillation in verschwindend kleiner Menge — auftreten, und dennoch die Menge der beiden genannten Körper nicht entfernt dem angewandten Quantum Propylaminsalz entspricht. Obwohl auch hier nach Linnemann's Vorschrift ein Ueberschuss an Silbernitrit genommen wurde, so enthielt doch der Alcohol eine Menge brennbarer, flüchtiger, ammoniakalischer Basen (Propylamin). Dann fand sich unter dem entweichenden Stickstoffgas in erheblicher Menge ein organisches Gas, von dem weiter unten die Rede sein wird. Ob noch mehr andere Producte auftreten, bleibt dahingestellt; es wurden während dieser Untersuchung keine anderen nachgewiesen.

1) Linnemann, *Annal. Chem. Phys.* 161, S. 47.

Untersuchung des Alcohols aus normalem Propylamin.

In seiner Abhandlung schildert Linnemann die Umwandlung des normalen Propylamins in Isopropylalcohol, ohne dabei eine etwaige Entstehung von normalem Propylalcohol anzudeuten; er führt den gesamten Rohalcohol in Jodür über und sagt dann, dass bei der Umwandlung von Jodpropyl in Jodisopropyl etwa $\frac{1}{4}$ der angewandten Menge ursprünglichen Jodürs in Form von Isopropyljodür erhalten werde. Er hält also das Produkt für Isopropyljodür und den Alcohol für Isopropylalcohol und drückt dies in der nämlichen Abhandlung mehrfach aus:

So sagt er:

„Bei dieser Zersetzung zerfällt das normale salpetrige Propylamin in Stickstoff, Wasser und Isopropylalcohol.“

Ferner hält er die höher siedenden Fractionen des Jodürs als etwas normales Jodür enthaltende, die jedoch bei weiterem Fractioniren sich immer mehr zu Gunsten der Fraction 89—91 zerlegen. Es ist dies eine Andeutung der Anwesenheit einer normalen Propylverbindung, so dass man also den Alcohol für ein Gemenge von normalem und Isopropylalcohol zu halten hätte. Siersch erklärt hingegen den Alcohol nicht nur mit Bestimmtheit für Isopropylalcohol, sondern er führt noch ganz besonders an, dass auch die höher siedenden Antheile, welche man für primären Alcohol hätte halten können, in Essigäther übergeführt und daraus durch Verseifen wieder abgeschieden, bei der Oxydation mit chromsaurem

Kali und Schwefelsäure, neben Essigsäure und Kohlensäure Aceton liefern, und hält nach dieser Angabe „die bei 93—95° siedende alcoholische Flüssigkeit für keine wesentlich von Isopropylalcohol verschiedene Substanz“, indem er die Abweichung derselben in Eigenschaften und Zusammensetzung von Verunreinigungen ableitet.

Der von Fittig geäußerten Vermuthung, Siersch's Alcohol sei ein Gemenge von Aethylalcohol und normalem Propylalcohol tritt Linnemann¹⁾ entgegen, indem er sagt: „Keine Spur von Aldehyd trat dabei auf (bei der Oxydation des Alcohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure) und doch hätte ein Gemenge von Aethyl- und normalem Propylalcohol nur Acet- und Propylaldehyd, oder Essig- und Propionsäure liefern sollen, aber kein Aceton.“

Während Linnemann und Siersch vom Auftreten auch nur von Spuren Aldehyds nichts angeben, konnte ich bei der Oxydation des unter genauester Befolgung der Linnemann'schen Vorschrift dargestellten Alcohols, einen intensiven Geruch nach Aldehyd konstatiren. Ausserdem liess sich aus den Oxydationsprodukten eine erhebliche Menge propionsaures Silber gewinnen — Thatsachen, welche deutlich genug dafür sprechen, dass neben Isopropylalcohol noch eine beträchtliche Menge des normalen Alcohols vorhanden sein muss.

Schon ein in ganz kleinem Massstab ausgeführter Vorversuch zeigte die Anwesenheit von normalem und secundärem Alcohol an. Der erhaltene Alcohol wurde

¹⁾ Liebig, Annal., 150. p. 143.

mittels rauchender Jodwasserstoffsäure in Jodür verwandelt und 0,5 Gramm des letztern in der mehrfach erwähnten Weise (durch Destillation mit Silbernitrit) geprüft. Sehr deutlich wurde die für primäre Jodüre charakteristische Nitrolsäurereaction erhalten, und ausserdem liess die saure Flüssigkeit mit einigen C.C. Chloroform geschüttelt, dieses als bläuliche Schicht niedersinken.

Bei dieser Reaction stellte sich die eigenthümliche Thatsache heraus, dass bei Mischungen von primärem und secundärem Jodpropyl die Nitrolsäurereaction immer sehr gut gelingt, während die Pseudonitrolreaction durch grosse Mengen von primärem Nitropropan fast ganz verwischt wird, so dass die Diagnose von secundärem Alcohol nur dann deutlich ist, wenn dieser in grosser Menge vorhanden ist.

Nach diesem Vorversuch lag am meisten daran, beide Alkohole zu isoliren und ich bereitete mir aus circa 200 Gramm salzsaurem Propylamin eine ziemlich grosse Menge des Alcohols, indem ich je 14 Gramm des Salzes mit feuchtem Silbernitrit zersetzte und so ungefähr 70 Gramme erhielt. Die vollkommene Scheidung der Alkohole als solche gelang freilich nicht, indessen konnten sowohl die Alkohole durch Reactionen characterisirt, als auch namentlich die bisher noch nicht nachgewiesene Anwesenheit von primärem Alcohol nachgewiesen werden. Die wässerigen Destillate, welche aus der vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirten Mischung von salzsaurem Propylamin, Silbernitrit und Wasser (in den von Linnemann angegebenen Mengenverhältnissen) erhalten waren, wurden zunächst unter Auffangen des zuerst Uebergehenden (so

lange eine Probe mit Potasche gesättigt noch Alcohol abschied) destillirt, ein Theil des in öligen Tropfen ab- geschiedenen Nitrosokörpers abfiltrirt, und die durch Propylamin alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefel- säure neutralisirt, dann abermals destillirt. Der mit Pot- asche abgeschiedene und mit geschmolzenem Kalium- carbonat getrocknete Alcohol wurde durch Destillation im Kochsalzbade vollkommen vom Reste des Nitroso- körpers befreit, so dass er sich bei der Probe mit Kalium als stickstofffrei erwies.

Zunächst wurde wieder ein Theil des Alcohols in Jodür übergeführt und von letzterem 2 Gramm mit 4 Gramm Silbernitrit, vermisch mit ebensoviel Sand, destil- lirt. Aus dem Destillat ward

Propylnitrolsäure

dargestellt, indem man dasselbe mit Kalihydrat und Kaliumnitritlösung schüttelte, mit verdünnter Schwefel- säure ansäuerte, nochmals alkalisch und dann sauer machte und mit Aether ausschüttelte. Dieser hinterliess prächtige Nadeln von über ein Zoll Länge, welche genau bei 60° unter darauf folgender Gasentwicklung schmolzen, den charakteristischen, süssen und gleichzeitig beissenden Geschmack besaßen, in Wasser sich leicht lösten und mit Alkalien sich intensiv roth färbten u. s. w., kurz alle Eigenschaften der Propylnitrolsäure besaßen.

War durch diesen Versuch die Anwesenheit von primärem Alcohol sicher nachgewiesen, so blieb es doch noch wünschbar, durch

Gemässigte Oxydation des Alcoholgemisches

aus demselben Propylaldehyd, resp. Propionsäure und Aceton zu erhalten. Der Versuch liess freilich Schwierigkeiten voraussehen, da als Oxydationsprodukte neben den unangegriffenen Alcoholen zu erwarten waren: Propylaldehyd, Propionsäure, Propyl- und Isopropyläther, sowie Aceton. Aus dieser Mischung liess sich jedoch leicht reine Propionsäure isoliren, da das Oxydationsmittel nur in solcher Menge und unter solchen Bedingungen angewendet wurde, dass das Aceton unmöglich weiter oxydirt und also die Propionsäure auch nicht mit Essigsäure verunreinigt werden konnte.

8 Gramm des Alcoholen wurden in Wasser gelöst, im Kolben mit aufsteigendem Kühler erwärmt und allmählig eine Mischung von

13,1 Gramm $K_2Cr_2O_7$,

20 Gramm H_2SO_4 im dreifachen Volumen Wassers gelöst, zusetzt. Diese Menge des Oxydationsgemisches entspricht nur einem Atom Sauerstoff. Nach beendeter Oxydation wurde mit Wasser verdünnt, dann destillirt und aus dem Destillat, in welchem Aetherarten in Form von Oeltropfen schwammen, in bekannter Weise durch Potasche eine Schicht abgetrennt, die die indifferenten Körper enthielt, während mit übergegangene Säure von der Potasche gebunden war. Der noch in der Chromsalzlösung zurückgebliebene Theil der Fettsäure wurde dann vollständig abdestillirt und gesondert aufgefangen.

Die Oelschicht roch stark nach Aldehyd; sie wurde mit aufgeschlämmtem Silberoxyd einen Augen-

blick am Rückflusskühler erhitzt, wobei der Aldehydgeruch verschwand und ein glänzender Silberspiegel sich abschied. Die flüchtigen Producte wurden wieder abdestillirt und aus den mit der Potaschelösung vereinigten Silberrückständen durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure noch Fettsäure gewonnen. Die verschiedenen Säureportionen mit Baryt gesättigt, eingedampft und, nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, filtrirt, gaben mit salpetersäurem Silber ein Silbersalz, das vollkommen das Ansehen des propionsauren Silbers besass und nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissen Wassers unter sorgfältiger Aufarbeitung der Mutterlaugen bei der Analyse ergab:

I. 0,2566 Substanz lieferten 0,1535 Ag

II. 0,2701 Substanz lieferten 0,1620 Ag

Berechnet für propionsaures Silber:		Gefunden:	
		I.	II.
Ag	59,67	59,81	59,97

Ich schritt nun zu der Untersuchung der mit Potasche abgeschiedenen und über geschmolzener Potasche getrockneten Schicht. Die kleine Menge erlaubte eine gründliche Fractionirung nicht; die Substanz kochte ungefähr zwischen 60 und 90°, und das erste Destillat, das einen intensiven Acetongeruch besass, erstarrte mit saurem schwefligsaurem Natrium unter lebhafter Wärmeentwicklung zum Krystallbrei. Die erhaltene Menge der Natriumverbindung war zu gering, als dass sie hätte analysirt werden können. Nach Entfernung des Acetons durch Natriumbisulfit besass das Product einen Geruch, ähnlich

dem des Essigäthers; vermuthlich enthielt es die oben erwähnten Esterarten.

Die Absicht, die Anwesenheit des primären Propylalcohols sicher nachzuweisen, darf, nach Reindarstellung der Propylnitrolsäure und des propionsauren Silbers, als in vollem Masse erreicht betrachtet werden.

Viel Mühe und Material verwandte ich darauf, aus dem durch Jodirung des Alcoholgemisches entstandenen Jodürgemenge die beiden Isomeren durch Fractioniren rein darzustellen. Aus 8 Gramm Jodür ist diese Trennung nicht denkbar. Unter Anwendung von 48 Gramm Jodür und oftmaliger systematischer Fractionirung, konnten beide Jodüre so weit getrennt werden, dass ich sie nach den Siedpunkten vielleicht für annähernd rein halten konnte. Allein die höchst empfindliche Nitrolsäurereaction liess in den übrigen Fraktionen, welche schliesslich die Pseudonitrolreaction (schön blaue Färbung der Chloroformschicht) sehr deutlich zeigten, doch durch Eintreten starker Röthung auf Zusatz von Alkali immer noch primäres Jodpropyl erkennen. Trotz sehr oft wiederholtem Fractioniren konnte ich eine vollständige Trennung nicht durchführen und ein zufälliger Verlust eines Theils des Materials hinderte mich, diese Untersuchung so weit als möglich zu verfolgen.

Es lag mir noch viel daran, zu erfahren, in welchem Mengenverhältnisse die beiden Propylalcohole in dem Gemische vorhanden waren. Dies musste sich sehr annähernd durch Oxydation mit Chromsäure bestimmen lassen, wenn man das Oxydationsmittel in solchem Ueberschuss und so andauernd einwirken liess, dass nicht nur der

Propylalcohol ganz in Propionsäure, sondern auch das aus dem Isopropylalcohol gebildete Aceton vollständig in Essigsäure und Kohlensäure übergang. Die Analyse der Mischung von Essigsäure und Propionsäure erlaubt dann einen Rückschluss auf die Menge der Alcohole, welcher jedenfalls für den primären Propylalcohol sicher ist, da wohl kein anderer Propionsäure liefernder Körper angenommen werden kann, und auch für den Isopropylalcohol bindend erscheint, wenn man die Voraussetzung machen darf, dass die Essigsäure nur von ihm geliefert wird.

Vollständige Oxydation des Alcoholgemisches.

4 Gramm des Gemisches wurden tropfenweise zu einer unter sehr langem Kühler kochenden Mischung von 44 Gramm $K_2Cr_2O_7$ und 70 Gr. englischer Schwefelsäure (mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt) gegeben, und zwar so, dass vor jedem neuen Zusatz gewartet wurde, bis die vorher zugesetzte Menge vollständig oxydirt war. Dann wurde noch andauernd gekocht, so lange, bis jeder an Aceton etc. erinnernde Geruch vollkommen verschwunden und nur der nach Essig- resp. Propionsäure vorhanden war. Dann wurden die Fettsäuren mit Wasser vollständig überdestillirt und das Silbersalz auf bekannte Weise dargestellt. Dieses wurde nochmals umkrystallisirt und dabei auch die Mutterlaugen sorgfältig auf das Salz verarbeitet.

- I. 0,2069 Substanz lieferten 0,1291 Ag
- II. 0,1896 Substanz lieferten 0,1186 Ag

Berechnet für		Gefunden:	
propions. Silber :	essigs. Silber :	I.	II.
Ag 59,67	64,67	62,39	62,54

Demnach enthält das Salzgemisch

essigs. Silber:	propions. Silber:
56,00 0/0	44,00 0/0

und das durch Oxydation des Alcoholgemisches erhaltene Säuregemenge besteht folglich aus 52.7⁰/0 Essigsäure und 47.3 Propionsäure. Hieraus ergibt sich, dass das Alcoholgemisch 42.2⁰/0 primären und 57.8⁰/0 secundären Propylalcohol enthält, wobei natürlich zu bemerken ist, dass einer solchen Bestimmungsmethode keine absolute Schärfe zukommt.

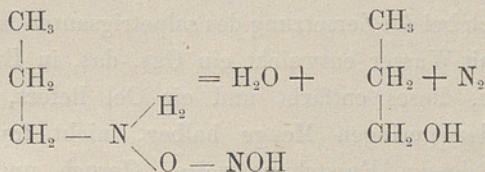
Propylen.

Ich habe oben erwähnt, dass beim Kochen des salpetrigsauren, normalen Propylamins ausser dem von Linne-
mann als Stickstoff betrachteten Gas, noch ein organisches Gas entweicht. Es war von hohem Interesse, dasselbe näher zu untersuchen und ich leitete es, um vollständig den Alcohol zu entfernen, durch eine Waschflasche mit Wasser, dann durch ein mit genässten Glasperlen gefülltes zweites Gefäss, und endlich aus diesem durch eine etwas Brom und Wasser enthaltende, von Aussen gut abgekühlte U-förmige Röhre. Das austretende Gas riecht äthylenartig und entfärbt das vorgelegte Brom. Durch einige in dieser Weise ausgeführte Destillationen von salpetrigsaurem Propylamin und Wasser, erhielt ich mit Leichtigkeit etwa 12 Gramm einer Flüssigkeit, die, wie ich constatiren konnte, Propylenbromid war. Nach

dem Entfernen des überschüssigen Broms mit Natronlauge und Destillation mit Wasser bildete sich schweres, wasserhelles, sehr bewegliches, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches einen süssen, an Chloroform erinnernden Geruch besass, schon bei der ersten Destillation nach dem Trocknen über Chlorealcium fast constant bei 140—142° (corrigirt) kochte und sich in jeder Beziehung als mit dem Propylenbromid identisch erwies.

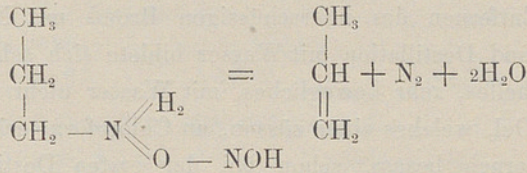
Demnach entsteht beim Kochen des salpétrigsauren Propylamins mit Wasser ausser den schon besprochenen Producten in erheblicher Menge Propylen.

Sieht man von dem stets entstehenden freien Propylamin ab, so sind als wesentliche Zersetzungsproducte des salpétrigsauren, primären Propylamins zu den von Linne-
mann beobachteten (Stickstoff, Isopropylalcohol und Dipropylnitrosamin) noch hinzuzufügen: primärer Propylalcohol und Propylen. Die Entstehung dieser beiden Körper trägt zum Verständniss der Reaction ein wesentliches bei. Offenbar verlaufen hier 2 Hauptreactionen neben einander, die erste ist die gewöhnliche, bei Einwirkung von salpétriger Säure auf Amine beobachtete:

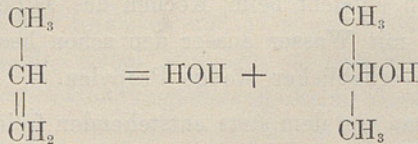


Salpétrigsaures Propylamin. Norm. Propylalcohol.

Daneben zerfällt aber ein Theil des salpétrigsauren Propylamins in Stickstoff, Wasser und Propylen.



Vom Propylen entweicht aber nur ein Theil des Gases, während ein anderer im Momente der Entstehung sich mit Wasser vereinigt und nach folgender Gleichung Isopropylalcohol gibt:



Nach einer von mir ausgeführten approximativen und jedenfalls zu niedrigen Bestimmung des Propylens (durch Wägung des Propylbromids) entsteht pro 4 Gramm Alcoholgemisch ca. 1,2 Gr. Propylengas und da jenes etwa 58% Isopropylalcohol enthält, also in 4 Gramm Gemisch ca. 2,3 Gramm, welche sich aus 1,6 Gramm Propylen bilden, so folgt, dass von dem gebildeten Propylen nahezu die Hälfte frei bleibt, der Rest aber mit Wasser sich zu Isopropylalcohol verbindet.

Auch bei der Zersetzung des salpetrigsauren Isopropylamins mit Wasser entweicht ein Gas, das, in Brom aufgefangen, dieses entfärbt und ein Oel liefert, das ich zwar, der geringen Menge halber, nicht fractioniren konnte, dessen Entstehungsweise, Geruch und übrige Eigenschaften aber ausser Zweifel lassen, dass es ebenfalls Propylenbromid ist.

