

92. L. Henry: Zur Geschichte des Diallyls.

(Vorläufige Mittheilung.)

Ich habe schon im vergangenen Jahre einige Untersuchungen über das Diallyl C_6H_{10} unternommen. Da ich nicht im Stande bin, sie fortzusetzen, so theile ich jetzt vorläufig die Resultate mit, bis zu welchen ich gekommen bin, und behalte mir vor, später wieder darauf zurückzukommen. Das Diallyl verbindet sich leicht und lebhaft mit Untersalpetersäureanhydrid N_2O_4 .

In eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in absolutem Aether, die durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz abgekühlt ist, bringt man nach und nach das Anhydrid ein. Es entfärbt sich sofort, die Flüssigkeit erwärmt sich beträchtlich und läßt bald weiße Krystalle ausscheiden, die der Formel $C_6H_{10}(NO_2)_4$ entsprechen.

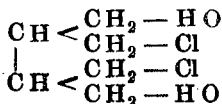
Es ist dies das dritte Beispiel einer Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit Untersalpetersäureanhydrid. Man weiß, daß Hr. Guthrie schon die Verbindung $C_5H_{10}(NO_2)_2$ und Hr. Semenov das Aethylnitrür $C_2H_4(NO_2)_2$ erhalten hat.

Die Analogie, welche man unter verschiedenen Beziehungen zwischen Brom und Untersalpetersäureanhydrid aufgestellt hat erweckte in mir die Hoffnung, daß ich diese Additionserscheinung verallgemeinern und bei anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen constatiren könnte.

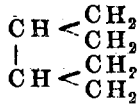
Ich glaube, daß dies eine neue Methode zur Darstellung von Nitroproducten, sein wird.

Das Diallyl verbindet sich sehr leicht mit unterchloriger Säure. Es entsteht sehr beträchtliche Wärmeentwicklung und der Kohlenwasserstoff, der leichter als Wasser ist, wandelt sich in ein fettes Oel um, das dichter als Wasser ist. Dieser Körper ist das Dichlorhydrin $C_6H_{10}Cl_2$.

Nimmt man für das Allyl C_3H_5 die mögliche und selbst wahrscheinliche Formel $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ an, so würde dieses Hexylendichlorhydrin $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ eine Zusammensetzung haben, die sich sehr gut durch folgende Formel ausdrücken läßt:



Das Diallyl $C_6 H_{10}$



ist äquivalent 2 Mol. Aethylen; diese Reaction ist ganz analog derjenigen der unterchlorigen Säure auf Aethylengas $C_2 H_4$.

93. Ed. Grimaux: Ueber die Stilbenreihe.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Die HH. Limpricht und Schwanert haben in dem Novemberheft der Zeitschrift für Chemie 1867 mehrere Derivate des Stilbens von Laurent, $C_{14} H_{12}$, beschrieben, welches sie nicht ganz passend Toluylen benennen, und gleichzeitig interessante Beziehungen zwischen dem Stilben und dem Hydrobenzoin Zinin's nachgewiesen. Später, im letzten Aprilhefte dieser Berichte, haben dieselben Chemiker die Aethylen- und Stilbenderivate mit einander verglichen und Constitutionsformeln für Benzoin, Benzil und Benzilsäure aufgestellt.

Bereits viel früher jedoch habe ich die Constitutionsformel der Körper dieser Reihe und ihre Beziehungen zu einander und zu den Gliedern der Aethylenreihe angegeben. Vielleicht sind diese rein theoretischen Betrachtungen, welche auf Hrn. Zinin's schönen Arbeiten beruhen, auf die Untersuchungen der HH. Limpricht und Schwanert nicht ohne Einfluss geblieben. Dieselben sind am 3. Mai 1867 der Chemischen Gesellschaft zu Paris mitgetheilt, und in dem Junihefte ihrer Berichte desselben Jahres gedruckt worden (s. Bull. de la Soc. Chim. 1867, T. VII. S. 369 und 378).*)

*) Es sind in dieser Arbeit von Hrn. Grimaux die folgenden Formeln aufgestellt worden:

$C_8 H_8$ ($C_6 H_6$)₂ Stilben

$C_8 H_8$ ($C_6 H_6$)₂ Dibenzyl

$\text{CH} \cdot C_6 H_5 \cdot \text{OH}$ Stilbenalkohol
|
 $\text{CH} \cdot C_6 H_5 \cdot \text{OH}$ (Hydrobenzoin)

$\text{C} \cdot C_6 H_5 \cdot \text{O}$ Erstes Aldehyd
|
 $\text{CH} \cdot C_6 H_5 \cdot \text{OH}$ (Benzoin)

$\text{C} \cdot C_6 H_5 \cdot \text{O}$ Zweites Aldehyd
|
 $\text{C} \cdot C_6 H_5 \cdot \text{O}$ (Benzil)

$\text{CH} \cdot C_6 H_5$ }
| } O Stilbenoxyd
 $\text{CH} \cdot C_6 H_5$ } (Desoxybenzoin)

$C_2 H_4$ Aethylen

$C_2 H_6$ Aethylwasserstoff

$\text{CH}_2 \text{OH}$ Aethylenalkohol
|
 $\text{CH}_2 \text{OH}$ (Glycol)

CHO Erstes Aldehyd
|
 $\text{CH}_2 \text{OH}$ (unbekannt)

CHO Zweites Aldehyd
|
 CHO [Glyoxal (?)]

CH_2 }
| } O Aethylenoxyd
 CH_2 }