

180. L. Henry: Ueber Propylenverbindungen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe vergangenes Jahr*) das zweifach salpetersaure Aethylenglycol $C_2H_4(NO_3)_2$ beschrieben, welches bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Glycol entsteht.

Ich habe seitdem beobachtet, dass die Aether der Glycole, d. h. die Oxyde der Radicale C_nH_{2n} mit Salpetersäure dieselben Produkte geben, wie mit den entsprechenden Glycolen, d. h. die zweifach salpetersauren Aether. Ich habe diese Reaction mit dem Propylenoxyd C_3H_6O und dem Amylenoxyd $C_5H_{10}O$ ausgeführt. Aethylenoxyd wird sich ohne Zweifel ebenso verhalten; da mir dieser Körper, dessen Darstellung, obgleich man ihn leicht mit Monochlorhydrin $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown HO \end{matrix}$ erhält, ziemlich lange dauert, fehlte, konnte ich die Sache nicht prüfen.

Die Einwirkung des Propylenoxyds auf Salpetersäure ist heftig; man fügt das Propylenoxyd in kleinen Portionen, nach und nach, zu rauchender, kühl gehaltener Salpetersäure, worin es sich auflöst. Giesst man die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich das Propylen-dinitrin am Boden, in Form eines öligen, farblosen Körpers aus. Fügt man zur Salpetersäure Schwefelsäure, so scheidet sich das Produkt an der Oberfläche des Säuregemisches aus.

Ich bemerke hier, dass ich vor einiger Zeit das Chlorodinitrin des Glycerins beschrieben habe, welches man bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Epichlorhydrin erhält.

Nun ist aber das Epichlorhydrin C_3H_5ClO oder das Glyceril-oxychlorür nichts anderes als einfach gechlortes Propylenoxyd.



Man konnte daher, wie es der Versuch bestätigt hat, voraussehen, dass das Propylenoxyd sich wie Epichlorhydrin verhalten werde.

Das Propylen-dinitrin $C_3H_6(NO_3)_2$ ist ein dem Aethylen-dinitrin entsprechender Körper.

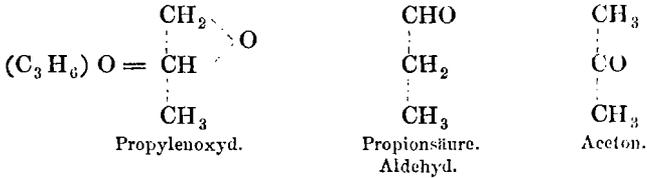
Amylenoxyd vereinigt sich ebenfalls mit Salpetersäure und liefert Amylendinitrin.

Ich werde später in einer besonderen Arbeit auf die Bi- und Mononitrine der Glycole zurückkommen. Ich bin bis jetzt durch die

*) Diese Berichte Bd. III, p. 529.

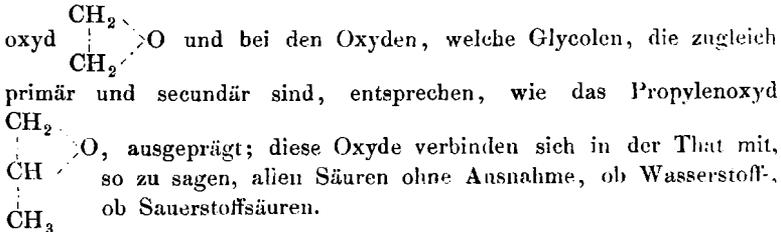
Analyse dieser Körper, welche gewisse Schwierigkeiten bietet, aufhalten.

Die Aldehyde $C_n H_{2n+1} CHO$ und die Acetone $(C_n H_{2n+1}) CO$ welche ebenfalls Oxyde zweiatomiger Radicale sind,

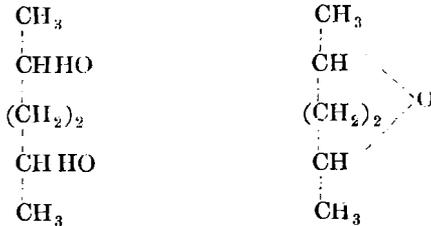


oder als solche angesehen werden können, verbinden sich nicht mit Salpetersäure und geben keine Salpetersäureäther, welche den Glycol-dinitrinen entsprechen.

Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass das Vermögen der Oxyde der zweierthigen Radicale $(C_n H_{2n})O$, sich mit Säuren zu verbinden, wie es die Oxyde der Metalle thun, um so grösser zu sein scheint, als die Kohlenstoffgruppen, womit der Sauerstoff verbunden ist, mehr Wasserstoff enthalten. Dies Vermögen ist am meisten bei den den biprimären Glycolen entsprechenden Oxyden, wie das Aethylenoxyd



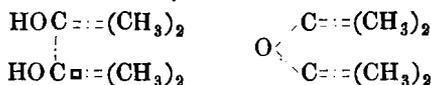
Das Hexylenpseudooxyd $C_6 H_{12} O$,*) welches dem Diallyldihydrat $C_6 H_{12} (HO)_2$, das wahrscheinlich ein biscundäres Hexylen-glycol ist entspricht:



und worin der Sauerstoff an zwei CH Gruppen fixirt ist, verbindet sich noch mit Säuren, besonders mit Jodwasserstoffsäure, während das

*) J. Kyll, Zeitschrift f. Ch. VII. 1871 p. 36. Dieser Körper ist identisch mit demjenigen, welchen Würtz unter anderen Produkten bei der Einwirkung von $Ag_2 O$ auf Zweifach-Jodwasserstoff-Diallyl erhielt.

isomere Pinacolin ($C_6H_{12}O$), welches das Oxyd des Pinacons ist, das man als ein bitertiäres Glycol betrachten kann,



und worin O an C_2 fixirt ist, ganz die Eigenschaft, sich mit Säuren zu verbinden, verloren hat, wie das schon genügend durch seine Darstellung, Einwirkung von HCl oder H_2SO_4 auf Pinakon, sichtbar wird.

Die Aldehyde $CH \text{---} O$, welche den Sauerstoff mit CH verbunden enthalten, C_nH_{2n+1} , vereinigen sich weder mit den Wasserstoffsäuren, noch mit Salpetersäure, aber sie verbinden sich mit den Säurechloriden, z. B. mit Chloracetyl und Essigsäureanhydrid.

Was nun die Acetone betrifft, welche O mit C verbunden enthalten, so verbinden sie sich weder mit Säuren noch mit Säurechloriden.

Von allen Glycolen ist das Aethylenglycol oder das Glycol *par excellence* am meisten untersucht worden. Es ist der Typus der biprimären Glycole.

Das Studium des Propylenglycols hat noch viele Lücken. Dieser Körper ist das erste primäre-secundäre Glycol, und man kann es als Typus dieser Klasse betrachten.

Da die Untersuchung dieser Körper interessante Isomeriefälle darbietet, habe ich das Studium derselben mit Hrn. Daniel Henninger unternommen.

Wir wollen hier schon einige Thatsachen anführen, welche wir bis jetzt beobachtet haben.

Phosphorsäureanhydrid verwandelt Propylenmonochlorhydrin*) in ein Gemenge von Chlorallyl und gechlortem Propylen.

Die beiden Propylenchlorobromüre $CH_3 \text{---} CHCl \text{---} CH_2Br$ und $CH_3 \text{---} CHBr \text{---} CH_2Cl$ sind in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften identisch.

Wir haben auch verschiedene Salze von Propylensulfosäuren dargestellt, so durch die Einwirkung von neutralem Kaliumsulfit auf Propylenmonochlorhydrin, durch die Verbindung von Allylalkohol mit Kaliumbisulfit etc.

Alkoholisches Ammoniak reagirt auf Propylenmonochlorhydrin und erzeugt dabei Produkte, welche denjenigen analog sind, welche man mit Aethylenchlorhydrin erhält.

Brom verbindet sich mit Propylenoxyd und Propylenmonochlor-

*) Das Propylenmonochlorhydrin wurde nach dem Verfahren von Oppenheim, d. h. durch die Einwirkung von H_2SO_4 auf Chlorallyl und Destillation mit H_2O dargestellt. Das Chlorallyl wurde aus Allylalkohol und HCl erhalten.

hydrin augenblicklich unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen, langsam bei gewöhnlichem Tageslicht, ohne dass sich dabei HBr entwickelt.

Wir werden später ausführlicher auf diese Reactionen zurückkommen.

Loeven, 21. Juni 1871.

181. A. W. Hofmann: Ueber das primäre und secundäre Phosphin der Methylreihe.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium I XXXII; vorgetragen vom Verf.)

Angesichts der einfachen und glatten Reaction, durch welche, wie der Gesellschaft bereits bekannt ist,*) der Phosphorwasserstoff in Aethylphosphin und Diäthylphosphin übergeht, musste es wünschenswerth erscheinen, den Process, welcher die Glieder der Aethylreihe so leicht und in so reichlicher Menge geliefert hatte, auch in anderen Reihen zu erproben.

Mit solchen Versuchen habe ich mich denn auch in den letzten Wochen mehrfach beschäftigt, und es darf schon hier erwähnt werden, dass sich das neue Verfahren in sämtlichen homologen Reihen, welche bis jetzt in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind, in willkommenster Weise bewährt hat. Die Alkoholphosphine lassen sich in der That durch die Einwirkung des nascenten Phosphorwasserstoffs auf die Alkoholjodide ebenso schnell und reichlich erhalten, wie die correspondirenden Amine, während andererseits Trennung und Reindarstellung der Phosphorbasen ungleich weniger Zeit und Mühe in Anspruch nehmen, als die entsprechenden Arbeiten in der Stickstoffreihe.

Unter den zahlreichen Verbindungen, welche mit der Entdeckung des Aethyl- und Diäthylphosphins in Sicht treten, sind es zunächst die Methylkörper gewesen, welche mein Interesse gefesselt haben; ihr Studium schien schon deshalb vor dem aller übrigen anziehend, weil sie dem Phosphorwasserstoff am nächsten stehen.

Phosphoniumjodid, Jodmethyl und Zinkoxyd wirken mit dem erwarteten Erfolge auf einander. Die Verhältnisse, welche für die Aethylbasen als zweckmäfsig erkannt wurden, nämlich 2 Mol. Jodphosphonium, 2 Mol. Alkoholjodid und 1 Mol. Zinkweiss, gelten auch für die Methylreihe.

Da es sich darum handelte, möglichst schnell gröfsere Mengen der neuen Verbindungen zu gewinnen, so erhielten die Digestionsröhren ziemlich starke Beschickungen. In der Regel wurden Röhren von 100—150^o Cubikcent. Inhalt angewendet, in denen man 70—80 Grm.

*) Hofmann, diese Berichte IV., 430.