

deres Verhalten zu zeigen als die Benzylsulfosäure; es scheint als werde hierbei nicht Aethylenchlorid, sondern vielmehr ein Sulfochlorid gebildet.

### 73. L. Henry: Ueber Darstellung von Propargyläther.

(Eingegangen am 28. März.)

In meiner Notiz „Ueber die Glycidverbindungen“, die in No. 5 dieser Berichte\*) enthalten ist, erwähnte ich den Monobromäthylallyläther ( $C_3H_4Br$ )  $C_2H_5O$ , wie derselbe von vornherein vortheilhaft zur Darstellung des Propargyläthers dienen könnte.

Die Untersuchung hat vollständig meine Erwartung und Voraussetzung erfüllt; das Interesse, das sich an diesen Körper knüpft, veranlasst mich, das Resultat meiner Untersuchungen in dieser Richtung mitzutheilen.

Ich nahm 100 grm. Monobromäthylallyläther und erhitze denselben auf dem Sandbade ungefähr acht Stunden in einem Kolben, der mit einem spiralförmig gewundenen Rückflusskühlrohr in Verbindung stand, mit dem gleichen Gewicht von kaustischem Kali in eo concentrirt als möglich gehaltener alkoholischer Lösung; diese angewandte Menge von Kali zeigt einen bemerkenswerthen Ueberschuss über die theoretisch nothwendige Menge. Die Reaction vollzieht sich sehr rasch und es bildet sich ein reichlicher Bodensatz von Bromkalium.

Auf Zusatz einer grossen Menge Wassers zur erkalteten flüssigen Masse scheidet sich eine auf demselben schwimmende ölige Schicht ab, die Propargyläther ist.

Ohne in eine nähere Besprechung einzugehen, will ich nur anführen, dass ich auf diese Weise, nach einer Reihe von wiederholten Destillationen, ungefähr 45 grm. Rohprodukt erhalten habe, das leichter als Wasser ist;\*\*) wenn die flüssigen Destillationsprodukte auf Zusatz von Wasser nicht mehr Propargyläther abscheiden, gewinnt man noch aus diesen Produkten nach einer gewissen Zeit mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd den krystallinischen Körper



der übrigens schon von Hrn. Baeyer beschrieben und von den Hrn. Liebermann und Kretschmer\*\*\*) analysirt worden ist. Auf diese Weise habe ich von dieser festen Verbindung eine beachtenswerthe Quantität erhalten.

\*) Diese Berichte Jahrg. V. S. 188.

\*\*) Die Dichte des Monobromäthylallyläthers ist bei  $+11^\circ C.$  1,26.

\*\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 158. S. 287.

Man sieht hierans, dass die Ausbeute dieser Operation der Theorie ziemlich nahe kommt; 165 grm. Monobromäthylallyläther sollen in der That nur 84 grm., ungefähr die Hälfte von ihrem Gewicht, Propargyläther liefern.

Das auf diese Weise erhaltene flüssige Produkt, das leichter als Wasser ist, ist Propargyläther und nur eine kleinere Quantität des ursprünglichen Körpers hat sich der Reaction entzogen; nachdem man es über Chlorcalcium getrocknet hat, destilliren ungefähr Vierfünftel vor  $+95^{\circ}$  über.

Ich muss noch anführen, dass der Propargyläther Wasser und Alkohol mit Macht zurückhält und dass Chlorcalcium ihn davon nur unvollständig befreit; um diesen Zweck zu erreichen, liess ich den Aether mit einigen dünnen Natriumscheiben so lange in Berührung, bis fast jede Gasentwicklung aufgehört hatte. Die Dampfdichte dieses Körpers, die ich von vier verschiedenen Proben genommen habe, beweist dies ebenso wie der Einfluss, den eine kleine Quantität Wasser oder Alkohol auf den Siedepunkt ausübt, der dadurch herabgedrückt wird.

A. Einfach über Chlorcalcium getrocknetes Produkt:

1. Portion, Siedepunkt  $+74^{\circ}$ ; Dampfdichte = 2,41.

2. Portion, Siedepunkt  $+76-77^{\circ}$ ; Dampfdichte = 2,63.

B. Nach der Behandlung mit Natrium destillirtes Produkt:

3. Portion, Siedepunkt  $75-80^{\circ}$ ; Dampfdichte = 2,70.

4. Portion, Siedepunkt  $81-85^{\circ}$ ; Dampfdichte = 2,88.

Die berechnete Dampfdichte ist 2,90.

Ich kann daher den Siedepunkt des Propargyläthers nur bei  $81-85^{\circ}$  C. liegend angeben und enthalte mich für jetzt ihn näher zu bestimmen, werde jedoch später hierauf zurückkommen, sobald ich im Besitz einer grösseren Quantität dieses Körpers sein werde.

Die Dichte war bei  $+7^{\circ}$  = 0,83.

Für den Augenblick werde ich den schon bekannten Eigenschaften und der Beschreibung dieses Körpers, welche die Hrn. Liebermann und Kretschmer \*) gegeben haben, nichts hinzufügen; nur will ich bemerken, dass, wenn das Natrium einige Zeit mit dem Körper in Berührung ist, dasselbe energisch darauf einwirkt, ein lebhaftes Aufbrausen hervorruft und ihn in ein festes, weisses Produkt verwandelt, das aller Wahrscheinlichkeit nach die Natriumverbindung  $(C_3 H_2 Na) C_3 H_5 O$  ist.

Ich hoffe, dass diese Thatsache nicht fruchtlos bleiben wird und möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass das Acetylnylbenzol  $C_6 H_5 \text{---} C_2 H$  sich ebenso verhält und dass die Natriumverbindung  $C_6 H_5 \text{---} C_2 Na$  leicht Kohlensäureanhydrid aufnimmt und Phenyl-

\*) Obiges Citat.

propionsäure  $C_3H_5 \dots C_2 \dots CO \dots HO$  \*) giebt. Es ist anzunehmen, dass der Propargyläther eine analoge Synthese erlauben wird.

Bevor ich diese Mittheilung beende, mag es mir noch gestattet sein, einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Man weiss, wieviel mit den ungesättigten Derivaten im Allgemeinen, und besonders mit den vieratomigen oder 4fach lückenhaften noch zu thun übrig bleibt. Das Studium dieser Körper, das kann man wohl sagen, beginnt erst, trotz bemerkenswerther Arbeiten, die schon darüber angestellt worden sind; unter diesen vierwerthigen Derivaten ist der Propargyläther  $(C_3H_3)C_2H_5O$  ohne Zweifel eins der interessantesten und wichtigsten, denn in dem Propargyläther, der gegen  $80-85^\circ C.$  siedet, haben wir Allylen  $C_3H_4$  mit all seinen Eigenschaften in sehr fester Form und in einem Zustande, in dem es sehr leicht zu behandeln und chemischen Reactionen zugänglich ist.

Nachdem ich so den Gesichtspunkt und die praktische Methode zur Gewinnung des Körpers dargelegt habe, glaube ich mir das Vorrecht erworben zu haben, mich später eingehender mit dem Körper zu beschäftigen, was ich auszuführen beabsichtige. Die Thatsache, die ich in dieser Notiz veröffentliche und die vorausgehenden Betrachtungen beweisen noch einmal, Welch' grosses Verdienst und welche folgenreichen Fortschritte für das Studium der ungesättigten Verbindungen Hr. Tollens realisirt hat, indem er mit Hrn. A. Henniger eine Methode zur Darstellung von Allylalkohol angab, die im wesentlichen durchweg praktisch ist, trotz der wenig erklärlichen Schwierigkeiten, mit denen man manchmal bei dieser interessanten Reaction zu kämpfen hat.

Löwen, 27. März 1872.

#### 74. R. Braun und Ph. Greiff: Ueber ein neues Zersetzungsprodukt aus käuflichem Anilin.

(Eingegangen am 30. März.)

Wir hatten schon einigemal bemerkt, dass bei Destillation grösserer Mengen Anilins mit etwas Kalk die zuletzt übergehenden Antheile sich nicht klar in Salzsäure lösten. Die Natur des durch Salzsäure sich ausscheidenden Körpers war aber so verschieden von den bisher bekannten Zersetzungsprodukten, dass wir dasselbe einer näheren Untersuchung unterzogen, als deren Resultat ein sehr schöner in weissen

\*) Glaser. Diese Berichte Jahrg. II. S. 424.