

## 120. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinderivate.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 28. Mai.)

## V. Ueber die Glycid- und Propargylverbindungen.

§ I. Ich habe früher\*) gezeigt, mit welcher Leichtigkeit die Allylverbindungen  $(C_3H_5)X$  durch Addition sich mit unterchloriger Säure  $(HO)Cl$  verbinden und Glycerinderivate von  $(C_3H_5)X(HO)Cl$  erzeugen; namentlich habe ich die Verbindung des Allylalkohols  $(C_3H_5)HO$  mit unterchloriger Säure  $(HO)Cl$  beschrieben, wobei wahrscheinlich Monochlorhydrin  $(C_3H_5)(HO)_2Cl$  gebildet wird. Diesen Versuch habe ich in letzter Zeit verschiedene Male wiederholt; die Verbindung der beiden Körper findet unter bedeutender Wärmeentwicklung statt, jedoch ist die Ausbeute der Operation nur gering; der Allylalkohol erleidet ohne Zweifel hauptsächlich eine Oxydation durch die angewandte Säure; das so gebildete Monochlorhydrin besitzt Eigenschaften, die analog denen des nach dem gewöhnlichen Verfahren gebildeten Monochlorhydrins sind. Es ist eine farblose, dicke, schleimige Flüssigkeit, besitzt eine Dichte von 1,4 bei  $13^\circ C.$  und siedet gegen  $220^\circ C.$ ; in Wasser ist es leicht löslich.

Was die Reactionen der Aetherderivate, des Methyl-, Aethyläthers u. s. w. anbetrifft, die oft glatter sind als die der einfachen hydroxylierten correspondirenden Derivate, wie ich dies schon an verschiedenen Beispielen beschrieben habe, so glaubte ich bessere Resultate mit den einfachen Aethern des Allylalkohols zu erhalten als mit dem Alkohol selbst, und in der That hat sich dies bestätigt.

Das Aethyl-Allyloxyd  $(C_2H_5) - (C_3H_5)O$  verbindet sich leicht mit wässriger, verdünnter unterchloriger Säure  $(HO)Cl$ , indem es sich rasch darin auflöst; um die Oxydation zu vermeiden, ist es zweckmässig, das Glas öfters in kaltes Wasser einzutauchen, indem man die beiden Flüssigkeiten umschüttelt, da die Wärmeentwicklung verhältnissmässig sehr stark ist. Man gewinnt leicht das Produkt nach der gewöhnlichen Methode: Füllen des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, Wiederaufnahme des gelösten Produkts in Aether und Destillation desselben. Die Ausbeute der Operation ist sehr gut.

Das *Mono-oxäthyl-chlorhydrin*  $(C_3H_5)(C_2H_5O)(HO)Cl$  so dargestellt ist eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit, von schwach ätherartig, erfrischendem Geruch, von stechendem, pfeffrigem Geschmack. Seine Dichte bei  $11^\circ C.$  ist 1,117, es siedet ohne Zersetzung bei  $183-185^\circ$  unter einem Druck von 758 Millimetern. Der

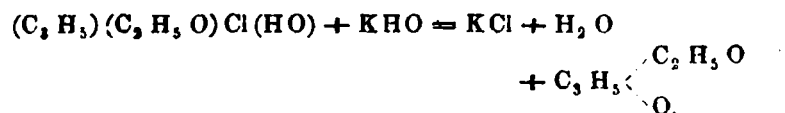
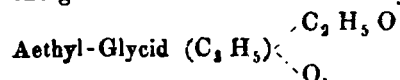
\*) Diese Berichte III, S. 351.

Körper ist leicht in Wasser löslich, das, in grosser Menge angewandt, ihn vollständig aufnimmt.

Rauchende Salpetersäure löst denselben auf und erzeugt die nitrierte Verbindung  $(C_3 H_5) (C_2 H_5 O) Cl (NO_3)$ .

Es wird nicht ohne Interesse sein, die Einwirkung von nascerendem Wasserstoff auf dieses Produkt zu studiren; wenn ihm, wie es wahrscheinlich ist, die Structur zukommt, welche die Formel  $CH_2 . HO - - CH . Cl - - CH_2 . HO$  anzeigt, so wäre das Chloratom secundär, es müsste mit Wasserstoff das Monoäthylin des biprimären Propylglycola  $CH_2 . HO - - CH_2 - - CH_2 . C_2 H_5 O$  geben. Diese Untersuchung auszuführen, behalte ich mir vor.

Das Mono-oxäthyl-chlorhydrin wirkt auf kaustische Alkalien energisch nach Art des Dichlorhydrins ein und setzt sich um in

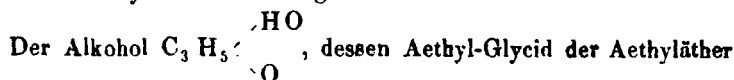


Man verfährt, wie bei der Bereitung von Epichlorhydrin; nach einigen Rectificationen erhält man den Körper im Zustande vollkommener Reinheit.

Das *Aethyl-Glycid* so dargestellt ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem, ätherartigem Geruch, von sehr stechendem Geschmack, leichter als Wasser; seine Dichte bei 12° ist 0,94; seine Dampfdichte wurde zu 3,46 im Wasserdampf gefunden — die berechnete ist 3,52 —.

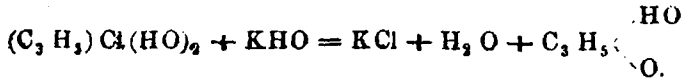
Der Körper löst sich leicht in Wasser, er verbindet sich lebhaft nach Art des Epichlorhydrins mit den Halogen-Wasserstoffsäuren; fünffach Chlorphosphor  $PCl_5$  verwandelt ihn in  $(C_3 H_5) (C_2 H_5 O) Cl_5$ , in dasselbe Produkt, welches bei Addition des Chlors zum Aethyl-Allyloxyd resultirt. Länger noch bei der Beschreibung des Körpers zu verweilen halte ich für unnöthig; er ist in allen Punkten analog in den Eigenschaften mit dem Epichlorhydrin.

Die beiden Körper, die ich soeben angeführt, sind schon von Hrn. Reboul\*) in einer grossen Abhandlung über die Glycidäther beschrieben, aber nicht im Zustande der Reinheit erhalten worden; denn eine Analyse ist nicht mitgetheilt.



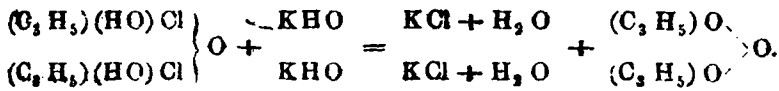
\*) Ann. Chim. et Phys., III. Serie, Bd. 60, S. 57 u. 58 (1860).

ist, muss nach der Theorie bei der Einwirkung von kaustischen Alkalien auf Monochlorhydrin entstehen:

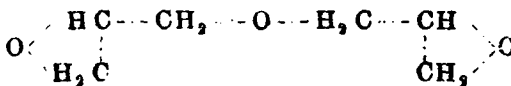


Kaustisches Kali wirkt in der That sehr lebhaft auf Monochlorhydrin ein, jedoch habe ich bis jetzt bei dieser Operation das alkoholische Produkt, das wahrscheinlich in Wasser löslich ist, noch nicht gewinnen können. Ich hoffe ein besseres Resultat zu erlangen, wenn ich eine grössere Quantität des Körpers in Arbeit nehme.

Was den sogenannten einfachen Aether des Glycids  $(C_3 H_5)_2 O \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$  anbetrifft, so hoffe ich ihn durch die Einwirkung von Alkalien auf das Additionsprodukt der unterchlorigen Säure  $(HO) Cl$  mit dem Allyloxyd selbst zu erhalten, welche Reaction ich in Kurzem auszuführen mir vorbehalte:



Die Verbindung  $(C_3 H_5)_2 O \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$  ist nichts anders als eine der einfachen Aether des Glycerins selbst, welche die Formel\*)



anzeigt.

§ II. Die Mittheilung des Hrn. Ad. Claus „über Dichlorglycid“, die in No. 8 dieser Berichte\*\*) enthalten ist, veranlasst mich sogleich auf die Glycidderivate zurückzukommen, über die ich schon eine vorläufige Mittheilung vor einiger Zeit\*\*\*) veröffentlicht habe.

Ich ersehe daraus mit Vergnügen, dass Hr. Claus meine Anschauung über die Structur des Dichlorglycids (zweifachchlorwasserstoffsäures Glycid)  $(C_3 H_4) Cl_2$  theilt; die leichte Umsetzung dieses Körpers in Monochloraceton  $CH_2 Cl - CO - CH_3$ , unter der Einwirkung von Schwefelsäure, — eine Reaction, die ich vor Kurzem beschrieben habe —, gestattet in der That nicht, wie mir scheint, dem Körper eine andere Formel zu ertheilen, als die, welche ich vorgeschlagen habe:  $CH_2 \cdot Cl - CCl - CH_2$ .

\*) Siehe von Gegerfeldt, diese Berichte IV, S. 921.

\*\*) Diese Berichte V, S. 358.

\*\*\*) Diese Berichte V, S. 186.

In dem Dichlor- und Dibromglycid,  $C_3H_4X_2$ , im Allgemeinen, ist eins von den Atomen X des Halogen-Körpers tertiär, CX; dies ist das, welches sich leicht in der Form von Halogen-Wasserstoffsäure eliminirt, das so zu sagen ein Atom Wasserstoff unter der Einwirkung von Alkalien in alkoholischer Lösung mit sich fort reisst, während zugleich die Allyl- oder zweiwerthige Verbindung eine *Allylen-* oder *Propargylverbindung*, d. h. vierwerthig wird; das andere Halogenatom X ist primär,  $CH_2X$ , und zwar deswegen, weil die Glycidderivate, wie die Allylderivate, leicht doppelte Umsetzung mit verschiedenen Metallsalzverbindungen eingehen, indem sie einfach-substituirte, einfachgebromte oder einfachgechlorte Allylkörper bilden.

Diese Annahme, die ich schon in meiner früheren Mittheilung aufstellte, halte ich als allgemein gegeben aufrecht, ohne indessen zu behaupten, dass sie nicht eine oder andere Ausnahme gestattet; ich muss hinzufügen, dass die Doppelumsetzungen, wie vorauszusehen war, im Allgemeinen leichter mit den Bromderivaten als mit den correspondirenden Chlorderivaten vor sich gehen, und hauptsächlich mit den Bromderivaten, mit denen ich bis jetzt gearbeitet habe.

Den Thatsachen, die ich kürzlich kennen gelebrt habe, und worauf ich diese Annahme stütze, füge ich die folgende hinzu.

Allylbromür bildet leicht Doppelumsetzung mit salpetersaurem Silber; es entsteht das Allylnitrat  $C_3H_5(NO_3)$ , welches ein flüssiger, farbloser, beweglicher Körper ist und einen stechenden Geruch besitzt. Seine Dichte bei  $10^\circ C.$  ist 1,09, es siedet bei  $106^\circ C.$ ; seine Dampfdichte wurde zu 3,54 gefunden — die berechnete ist 3,56 —; es ist in Wasser unlöslich und zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der nitrirten Aether und der Allylverbindungen.

Das Dibromglycid (zweifachbromwasserstoffsäures Glycid)



verhält sich ebenso wie das Allylbromür; mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung beginnt die Reaction schon in der Kälte und sie vollendet sich rasch auf dem Sandbade. Der vom gebildeten Bromsilber getrennte Alkohol fällt im Wasser als einfachgebromtes Allylnitrat  $(C_3H_4Br)NO_3$  in Form eines sehr dicken, unlöslichen Oels aus.

Das *einfachgebromte Allylnitrat* ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem, ätherartigem Geruch, von süßlichem, stechendem Geschmack. Seine Dampfdichte ist bei  $13^\circ C.$  1,5; es siedet gegen  $140-150^\circ C.$  ohne Zersetzung.

In meiner früheren Notiz habe ich das einfachgebromte Allylacetat  $(C_3H_4Br)C_2H_3O_2$  erwähnt; ich werde heute diesen Körper, der sich leicht bildet und von dem ich eine nicht unbedeutende Quantität durch die Einwirkung von Dibromglycid auf essigsaures Kalium in

alkoholischer Lösung dargestellt habe, näher beschreiben, ohne mich jedoch beim Detail der Rectification dieses Körpers aufzuhalten.

Das einfachgebromte Allylacetat ist eine farblose, bewegliche, im Lichte wenig oder gar nicht gelb werdende Flüssigkeit, von angenehmem, erfrischendem, ätherartigem Geruch, unlöslich in Wasser, besitzt eine Dichte von 1,57 bei 12° C.; die Dampfdichte im Anilindampf genommen wurde zu 5,8 gefunden — die berechnete ist 6,18 —; bei dieser Temperatur beginnt der Körper sich zu zersetzen, er siedet bei 163 — 164° ohne Zersetzung. Weder dreifach noch fünf-fach Chlorphosphor reagiren bei gewöhnlicher Temperatur auf ihn ein; er geht die additionellen Verbindungen der Allylkörper im Allgemeinen ein.

Unter der Einwirkung von kaustischen Alkalien — behandelt mit festem Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur oder destillirt in einer Retorte über Stücke von kaustischem Natron im Oelbade — setzt er sich leicht in einfachgebromten Allylalkohol um  $(C_3H_4Br)HO$  oder  $CH_2 - CBr - CH_2(HO)$ .

Der einfachgebromte Allylalkohol ähnelt, wie voraus zu sehen war, sehr seinem Acetat; er ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch, die im zerstreuten Lichte nicht gelb wird, — ich urtheile nach der Zeit wenigstens, seitdem ich ihn besitze —, ist unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, ist ein wenig flüchtiger als sein Acetat, siedet bei 155° C. und hat ein wenig höheres specifisches Gewicht. Seine Dichte ist bei 15° C. 1,6.

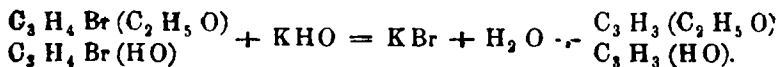
Während das Acetat von fünffach Chlorphosphor nicht angegriffen wird, wird der einfachgebromte Allylalkohol energisch, schon in der Kälte, wie gewöhnlich die Alkohole, von  $PCl_5$  unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure angegriffen; das Reactionsprodukt ist nach Zerlegung des Phosphoroxychlorids  $POCl_3$  durch Wasser eine unlösliche und dichtere Flüssigkeit als Wasser. Es ist dies das Chlorür des Monobromallyls  $(C_3H_4Br)Cl$  oder  $CH_2 - CBr - CH_2Cl$ . Der Körper siedet bei 120°, seine Dichte bei 11° C. ist 1,63.

Dieser Körper muss derselbe sein, welchen Hr. Reboul\*) unter dem Namen Chlorhydrobromglycid beschrieben und welchen er erhalten hat durch Einwirkung von kaustischem Kali auf Chlorobromhydrin  $(C_3H_4)Br_2Cl$ , das durch die Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Epichlorhydrin entstanden war.

Ebenso wie sein Aethylderivat  $(C_3H_4Br)C_2H_5O$  wirkt der einfachgebromte Allylalkohol  $(C_3H_4Br)HO$  leicht auf kaustisches

\*) l. c. S. 40.

Kali in alkoholischer Lösung ein und bildet nach den zuverlässigsten Analogien den Propargylalkohol;



Man erwärmt auf dem Sandbade in einem Apparat mit Rückflusskühlrohr; Bromkalium schlägt sich als bald in reichlicher Menge nieder und der destillierte Alkohol zeigt mit salpetersaurem Silber und ammoniakalischem Kupferchlorür die Reactionen der Propargylverbindungen. Ein Zusatz von Wasser zum Alkohol scheidet nichts aus demselben ab; der Propargylalkohol muss also in der That in Wasser löslich sein. Ich bin heute freilich nicht im Stande den Propargylalkohol  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{HO})$  näher zu beschreiben, denn ich habe ihn nur in wässriger oder alkoholischer Lösung erhalten; ich zweifle jedoch keinen Augenblick an seiner Existenz und an der Möglichkeit ihn leicht darzustellen, werde daher später auf diesen wichtigen Gegenstand zurückkommen.

Der Propargylalkohol bildet sich auch als Nebenprodukt bei der Bildung des einfach gebromten Allylalkohols, wenn festes kaustisches Kali auf einfach gebromtes Allylacetat einwirkt; im Allgemeinen übriges tritt nicht nur, wenn festes Kalihydrat auf die zweifach gebromten Allylderivate einwirkt, eine Elimination eines Moleküls Bromwasserstoffsäure und Bildung von einfach gebromten Allylderivaten auf, was die Hauptreaction ist, sondern durch eine zweite, sich anschliessende Reaction entwickelt sich ein zweites Molekül Bromwasserstoffsäure und es entsteht eine Propargylverbindung.

Wenn die Reaction des Dibromglycids auf essigsäures Kalium auch gestattet leicht das einfach gebromte Allylacetat und zuletzt den Alkohol selbst  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})\text{HO}$  zu erhalten, so verhalten sich die gechlorten Produkte  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  und  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}(\text{HO})$  leider anders.

Das essigsäure Kalium in alkoholischer Lösung wird in der That sehr leicht durch  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$  unter Bildung von  $\text{KCl}$  zersetzt, aber es ist schwer reines einfachgechlortes Allylacetat in ansehnlicher Quantität zu gewinnen, denn das Rohprodukt der Reaction beginnt bei  $80^\circ\text{C}$ . zu sieden, und das Thermometer steigt bis gegen  $150^\circ\text{C}$ . Einmal habe ich mit 80 Grammen reinen Dichlorglycids operirt. Nach mehreren Rectificationen bin ich dahin gelangt eine ziemlich geringe Quantität eines Produktes zu erhalten, das im reinen Zustande bei  $140-145^\circ$  siedete und das ich für einfachgechlortes Allylacetat  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  halte.

Ich zweifle nicht, dass ich leichter durch die Einwirkung von einfachgechlortem Allylbromür  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2$  auf essig-

saures Kalium dies einfachgechlorte Acetat erhalten werde, mit welchem Gegenstand ich mich übrigens gegenwärtig beschäftige.

Ebenso habe ich Grund über Folgendes erstaunt zu sein, was ich bei der Betrachtung des einfach gechlorten Allylacetats anführen will: die Einwirkung von  $C_3H_4Cl_2$  auf Schwefelcyankalium gestattet leicht die Bildung von einfachgechlortem Schwefelcyanallyl ( $C_3H_4Cl$ ) CNS, eines Körpers, der leicht zu reinigen ist.

§ III. In der letzten Zeit habe ich einige Propargylderivate dargestellt, die ich, ebenso wie die Allylderivate, welche zur Darstellung derselben gedient haben, kurz beschreiben kann.

Die Methyl- Allyl- und Propargylderivate sind analog den correspondirenden *Aethylderivaten* und bilden sich auf dieselbe Weise.

Das *Methyl Allyloxyd* ( $CH_3$ ) --- ( $C_3H_5$ ) O entsteht bei der Einwirkung von Allylbromür auf Natriummethylat; es siedet bei  $46^\circ C$ ., seine Dichte im flüssigen Zustande ist 0,77 bei  $11^\circ$ , seine Dampfdichte wurde zu 2,40 gefunden, seine berechnete ist 2,48.

Sein *Bibromür* ( $CH_3$ ) --- ( $C_3H_3Br_2$ ) O siedet bei  $185^\circ$ . Wenn man dasselbe im Oelbade in einer Retorte über festem Natronhydrat der Destillation unterwirft, erhält man das einfachgebromte Methyl-Allyloxyd ( $CH_3$ ) ( $C_3H_4Br$ ) O, eine Flüssigkeit, deren Dichte bei  $10^\circ$  1,35 ist; die gefundene Dampfdichte ist 5,00, die berechnete 5,21. Dieser Körper siedet bei  $115-116^\circ$ . Neben demselben entsteht zugleich in nicht unbedeutender Quantität Methyl-Propargyläther ( $CH_3$ ) ( $C_3H_3$ ) O.

Das einfachgebromte Methyl-Allyloxyd ( $CH_3$ ) ( $C_3H_4Br$ ) O, auf dem Sandbade in einem Apparat mit Rückflusskühlrohr mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung erhitzt, setzt sich leicht um in den *Methyl-Propargyläther* ( $CH_3$ ) ( $C_3H_3$ ) O. Derselbe siedet im reinen Zustande bei  $61-62^\circ$ , seine Dichte bei  $12,5^\circ$  ist 0,83, seine gefundene Dampfdichte ist 2,83, seine berechnete 2,41.

Ich bemerke hierbei, dass der *Aethyl-Propargyläther* ( $C_2H_5$ ) ( $C_3H_3$ ) O leicht *Aethyl-Allyloxyd* ( $C_2H_5$ ) ( $C_3H_5$ ) O bildet, wenn man denselben nämlich direct mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat auf einem Sandbade im Apparat mit Rückflusskühlrohr erhitzt.

Der *Amyl-Propargyläther* ( $C_5H_{11}$ ) ( $C_3H_3$ ) O ebenso dargestellt wie die vorigen ist wie jene eine klare, farblose, aber wenig riechende Flüssigkeit; er ist in Wasser unlöslich, seine Dichte bei  $12^\circ$  ist 0,84, seine gefundene Dampfdichte ist 4,35, seine berechnete 4,67; er siedet bei  $140-145^\circ$ .

Das *Phenyl-Allyloxyd* ( $C_6H_5$ ) ( $C_3H_5$ ) O, welches durch Einwirkung von  $C_3H_3Br$  auf Natriumphenylat entsteht, ist dem Aethylphenol analog. Es ist eine klare, farblose, stark brechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, besitzt übrigens die Dichte des Wassers und siedet bei  $192-195^\circ$ . Wenn man es der Einwirkung von Brom unterwirft.

so verbindet sich letzteres nicht nur mit  $C_3H_5$ , sondern übt noch eine substituierende Wirkung auf die Gruppe  $C_6H_5$  aus. Den *Phenyl-Propargyläther*  $(C_6H_5)(C_3H_3)O$  habe ich bis jetzt noch nicht erhalten können; ebenso bin ich vom Allyloxyd  $(C_3H_5)_2O$  ausgehend bis jetzt noch nicht im Stande gewesen den Propargyläther selbst  $(C_3H_3)_2O$  darzustellen; ich hoffe jedoch mit Hülfe des einfachgebromten Allyloxyds  $(C_3H_4Br)_2O$  durch Einwirkung von kaustischen Alkalien denselben zu erhalten.

§ IV. Es möge mir am Schlusse gestattet sein einige Erfahrungen und Betrachtungen in Betreff der Diallylderivate anzuführen.

Ich trage mich schon lange mit der Idee, vom Diallyl  $(C_3H_5)_2$ , oder  $C_8H_{10}$  zum Benzol  $C_6H_6$  zu gelangen; der Weg vom Glycerin zum Aceton ist nicht sehr lang und man weiss, dass dieses leicht in Mesitylen  $(C_6H_3)(CH_3)_3$  sich verwandelt, ein Derivat, das sich direct an das Benzol anschliesst. Glycerin und Diallyl befinden sich im innigen verwandtschaftlichen Verhältnisse; die oben angezeigte Umsetzung bildet daher theoretisch nichts unmögliches. Ich habe schon vor zwei Jahren und im Laufe des letzten Sommers einige Untersuchungen zu diesem Zweck angestellt, die ich während der Winterzeit bei Gelegenheit der Umsetzung des Glycerins in Phenol, was von Hrn. Linnemann ausgeführt ist, wieder aufgenommen habe. Es ist mir in der That gelungen das Diallyl in einen Kohlenwasserstoff zu verwandeln, der im Aeussern analog dem Benzol ist und der Formel  $C_6H_6$  entspricht, dessen Eigenschaften aber radical verschieden von denen des Benzols sind.

Wenn man im Oelbade in einer Retorte Allyltetrabromür  $C_3H_5Br_2$

über Stücken von kaustischem Kali erhitzt, so setzt es sich um zu einer farblosen Flüssigkeit, die dichter als Wasser ist. Das Produkt siedet nicht constant und verbindet sich lebhaft mit Brom. Es schliesst aller Wahrscheinlichkeit noch einfachgebromtes Diallyl  $C_3H_4Br$  ein

$C_3H_4Br$ .

Wie dem auch sein mag, wird es in einem Apparate mit Rückflusskühlrohr im Wasserbade mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung erwärmt, so bewirkt es schnell Doppelumsetzung wie die einfachgebromten Allylderivate; Bromkalium bildet sich in reichlicher Menge und ein bromfreier Kohlenwasserstoff entsteht, der dem Aeussern nach analog dem Benzol ist; es ist eine farblose, stark das Licht brechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, besitzt bei  $12^\circ C$ . eine Dichte von 0,798; siedet, so weit ich es an der kleinen Quantität, die mir zu Gebote stand, bestimmen konnte bei  $85^\circ$ , seine Dampfdichte ist 2,76, während die Formel  $C_6H_6$  2,69 verlangt. Dieser Körper brennt mit sehr leuchtender und rasser-



der Flamme, er verbindet sich energisch unter Explosion mit Brom; mit den Reagentien auf Propargylverbindungen giebt er die charakteristischen Reactionen derselben, mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung bildet er einen weissen, amorphen Niederschlag (Unterschied zwischen dem Aethyl-Propargyläther), ist in Ammoniak unlöslich und wird im Sonnenlichte rothbraun. Die Silberverbindung explodirt schon beim Erwärmen unter 100°, giebt eine rothe Flamme und hinterlässt reichlich flockige, leichte Kohle. Eine Analyse des Körpers habe ich noch nicht ausführen können, da die ganze Quantität, die ich besass, beim Versuch und bei der Explosion des Silbersalzes verbraucht wurde.

Die Analogie gebietet anzunehmen, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes als das Propargyl ( $C_3H_3$ )<sub>2</sub> oder das Diallylen ist, ein Kohlenwasserstoff  $C_6H_6$  oder ( $C_3H_3$  - - -  $C_3H_3$ ), welcher achtatomig sein muss.

Das Diallyl ( $C_3H_5$  - - -  $C_3H_5$ ) ruft in der That im doppelten Verhältnisse die Eigenschaften und Reactionen der Allylderivate hervor; wenn, wie man allgemein annimmt, der Allylkohol die Formel  $CH_2 - CH - CH_2$  (HO) hat, so muss die des Diallyls ( $CH_2 - - CH - - CH_2$ ) - - ( $CH_2 - CH - - CH_2$ ), seines Tetrabromürs ( $CH_2Br - - CHBr - - CH_2$ ) - - ( $CH_2 - - CHBr - - CH_2Br$ ) sein, und wenn der Propargyläther  $CH - C - - CH_2$  ( $C_2H_5O$ ) ist, so muss der Kohlenwasserstoff  $C_6H_6$ , der aus dem Tetrabromür des Diallyls durch Elimination von 4 HBr bei der doppelten Einwirkung von kautischem Kalihydrat entsteht,



sein, ein Doppeldiallylen-Kohlenwasserstoff und in Folge dessen achtatomig.

Ich heisse diesen Kohlenwasserstoff ( $C_3H_3 - - C_3H_3$ ) leichter zu erhalten, wenn ich nicht mehr vom Diallyl, sondern vom Dibromdiallyl  $C_3H_4Br$  ausgehe, welches durch die Einwirkung von Natrium auf



einfachbromtes Jodallyl ( $C_3H_4Br$ ) I entsteht, und noch leichter mit Hilfe der Einwirkung von Natrium auf Jodpropargyl ( $C_3H_3$ ) J.

Meine Untersuchungen in dieser Richtung über diese Körper fortführen, deren Interesse augenscheinlich genug ist, behalte ich mir vor.

Wenn gleich diese angeführten Untersuchungen noch unvollständig sind, so habe ich dennoch geglaubt, sie schon jetzt veröffentlichen zu können, weil sie mir ein bis jetzt wenig bearbeitetes Gebiet der organischen Chemie zu berühren scheinen, auf welchem zu arbeiten ich mir vornehme. Die Veröffentlichung dieser vorläufigen Notiz soll mir vor-

nehmlich den Vortheil bringen, mir die Möglichkeit und Zeit, meine Arbeiten in dieser Richtung zu verfolgen, zu sichern, heute besonders wo ich in Folge der Ferien und Examina am Vorabende der Unterbrechung auf einige Monate stehe.

Loeren, den 26. Mai 1872.

121. V. Merz und W. Weith: Zur Kenntniss des Perchlorphenols.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Unter den gechlorten Phenolen beansprucht das Pentachlorphenol als das letzte (Glied der Reihe ein gewisses Interesse.

Wie bekannt, steigt die Reactionsfähigkeit der aromatischen Verbindungen, wenigstens im Allgemeinen, mit der Anzahl ihrer negativen Atome, und so hofften wir, aus dem Perchlorphenol durch passende Reactionen das entsprechende Hydroxylderivat erhalten zu können. Das erstrebte Ziel wurde zwar nicht erreicht, immerhin dürften unsere Beobachtungen der Mittheilung werth sein.

O. Erdmann\*) hat das Perchlorphenol zuerst aus Isatin, Laurent\*\*) aus Trichlorphenol durch Chlorirung alkoholischer Lösungen erhalten, Schützenberger\*\*\*) constatirte sein Entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf jodhaltiges Phenol. Die Kostspieligkeit des Jodes machte ein anderes Chlordichtungsmittel wünschbar. Wir haben eine Mischung aus drei Theilen Phenol und einem Theil Antimontrichlorür zuerst im Wasser — dann im Kochsalz-Bade bis zur Erschöpfung gechlort. Um völlig sicher zu gehen, wurde der Chlorstrom mehrstündig fortgesetzt, auch nachdem scheinbar jede Einwirkung vorüber war. Starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst secundäre indifferenten Substanzen hervorgerufen werden. Das Reactionsprodukt bildete eine dunkelbraune, theilweise krystallinische, übrigens wenig erbaulich beschaffene Masse. Um das Perchlorphenol zu isoliren, wurde diese Masse anhaltend mit Sodalösung gekocht, worauf man von nicht gelösten indifferenten Substanzen abcolirte und das noch heisse Colat mit Salzsäure übersättigte. Hierbei präcipitirt ein dunkles, aber dichtes Perchlorphenol, welches sich von der rothen Mutterlauge leicht rein waschen lässt — während bei kalter Fällung ein schwammiges, schlecht zu behandelndes Produkt entsteht. Die sonst empfohlene Reirung des Perchlorphenols durch Umkrystallisiren aus Kalilauge wollte hier, wegen hartnäckiger brauner Anhängsel, nur wenig fördern; ebenst

\*) Journ. für pr. Chem. XXII. 272.

\*\*) Ann. de Chim. et de Phys. [8] III. 497.

\*\*\*) Bull. de la soc. chim. IV. 102 (1866).