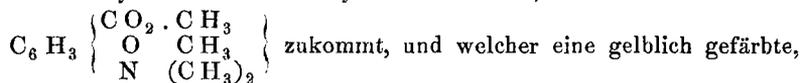


Es krystallisirt in schmalen, gelben, namentlich in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Blättchen.

Die grosse Uebereinstimmung, welche, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, zwischen dem Trimethylbenzobetain und dem Trimethylanisbetain stattfindet, bewährt sich auch noch in dem Verhalten des letzteren in höherer Temperatur. Unterwirft man nämlich dasselbe der trockenen Destillation, so verwandelt es sich vollständig in den Methyläther der Dimethylamidoanissäure, welchem die Formel



zukommt, und welcher eine gelblich gefärbte, schwach aromatisch riechende, in Wasser unlösliche und bei 288° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit darstellt. Näheres über diesen Aether und dessen Zersetzungsprodukte werde ich erst später mittheilen.

166. Rich. Wagner und B. Tollens: Ueber Diallyl und Versuche zur Gewinnung von Allylbenzol.

(Eingegangen am 23. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nachdem fast alle Alkoholderivate statt Wasserstoff in das Benzol eingeführt worden, lag es nahe, zu versuchen auf ähnliche Weise das Radical Allyl einzuführen, und so das Allylbenzol zu bilden. In der That haben Fittig und Bigot¹⁾ die Reaction von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Allyljodür schon versucht, jedoch ohne günstigen Erfolg. Es blieb die Möglichkeit, dass das Allylbromür, welches nach dem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Henninger angegebenen Verfahren in grosser Menge herzustellen ist, sich besser zu dieser Reaction eignen möchte, und haben wir deshalb einige Versuche zur Gewinnung des Allylbenzols ausgeführt, welche zwar nicht das gewünschte Resultat ergeben haben, bei welchem jedoch einige Beobachtungen gemacht wurden, deren Mittheilung gestattet sei.

Bei Anwendung von 48 Grm. Allylbromür, 56 Grm. Brombenzol, 102 Grm. Benzol und 23 Grm. Natrium trat die Reaction beim Erwärmen auf gegen 60° so lebhaft ein, dass Abkühlung erforderlich war. Nach beendeter Zersetzung destillirten wir wie gewöhnlich über freiem Feuer ab, wobei sich zeigte, dass unter starker Verkohlung das wahrscheinlich entstandene Produkt sich zersetzt hatte, denn ein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, S. 160.

Destillat schien ausser Benzol und Diallyl kaum in nennenswerther Menge vorhanden zu sein.

In der Meinung, das Natrium habe die Zerstörung des vielleicht gebildeten Produkts dadurch veranlasst, dass es mit demselben in der beobachteten blauen Masse verbunden geblieben ist, welche dann bei der trockenen Destillation sich völlig zersetzt hatte, suchten wir diese Natriumverbindung dadurch zu zerlegen, dass wir nach dem Abdestilliren des Benzols und der flüchtigsten Theile im Wasserbade, vorsichtig auf die Natriummasse Alkohol tröpfelten, welcher heftig einwirkt. Darauf wurde Wasser hinzugebracht, welches sich mit dem Bromnatrium als schwere Schicht unter einem oberen öligen Liquidum ablagerte.

Letzteres versuchten wir durch Destillation im Wasserdampf zu reinigen, erhielten jedoch nur wenig Destillat, während ein dicker, styrolartig riechender, wenig einladender Rückstand blieb, aus dem nach längerer Zeit etwas Diphenyl zu krystallisiren schien.

Da das Allylbenzol jedenfalls einen nicht weit von dem des Propylbenzols (157°) entfernten Siedepunkt besitzt, musste es, wenn es vorhanden, jedenfalls sich in den Destillaten vorfinden. Diese wurden deshalb fractionirt, wobei sich jedoch herausstellte, dass zwischen 100 und 200° fast nichts destillirte, also das gewünschte Produkt nicht vorhanden war. Hieraus zu schliessen, dass es sich überhaupt nicht gebildet hat, wäre voreilig, wir glauben im Gegentheil, dass es, oder vielmehr die daraus durch Polymerisation entstandenen Produkte in jenem dicken öligen Destillationsrückstande enthalten sind. Hierauf deutet, dass jenes Oel von Brom ohne Entwicklung von viel HBr stark angegriffen wurde, dass es also ungesättigte Gruppen enthalten musste. Die Bromverbindungen waren jedoch nicht der Art, dass eine nähere Untersuchung irgend Aussicht auf Erfolg geboten hätte.

Das beim Abdestilliren unter 100° Erhaltene enthielt ausser Benzol einen mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoff, der sich als Diallyl erwiesen hat. Wir haben seine Identificirung durch Untersuchung des Tetrabromürs ausgeführt, sind hierbei jedoch auf Differenzen gestossen, welche uns zur Ausdehnung unserer Arbeit veranlasst haben. Die durch Versetzen des unter 100° Erhaltenen mit Brom und Abdestilliren des Benzols erhaltene krystallinische Masse schmolz nämlich nach einmaligem Umkrystallisiren bei 46° , und bei sorgfältigem lange fortgesetzten Umkrystallisiren erhöhte sich der Schmelzpunkt immer mehr, bis er bei $62.5-63.5^{\circ}$ constant blieb. Die Analyse zeigte, dass der von uns erhaltene Körper wirklich die Zusammensetzung des Diallyltetrabromürs $C^6H^{10}Br^4$ besass.

Er bildet 4-seitige Säulen von etwas campherartigem Geruch. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung wird dem Diallyltetrabromür der Schmelzpunkt 37° beigelegt, und es war von Interesse, zu erfahren, ob das aus Allylbromür erhaltene sich von dem mittelst Allyljodür zu

bereitenden wirklich unterscheidet, oder ob die Differenz auf nicht genügender Befreiung des mittelst Allyljodür erhaltenen Bromürs von anderen öligen Produkten, welche den Schmelzpunkt erniedrigen, beruht:

Um zuerst zu erfahren, ob Allylbromür ohne Beimengung von Brombenzol ebenfalls ein Diallyl liefert, dessen Tetrabromür bei 63° schmilzt, haben wir 43 Grm. desselben mit 25 Grm. Benzol und 9 Grm. Natrium zusammengebracht. Hierbei bemerkten wir weder in der Kälte noch in der Wärme die geringste Reaction, auch ein Zusatz von etwas Wasser, der Silva¹⁾ in seinen ähnlichen mit Aether hergestellten Mischungen einen guten Erfolg gegeben hat, war ganz ohne Wirkung, bis es uns endlich gelang, durch Zusatz eines Tröpfchens Alkohol eine regelmässige Reaction hervorzugreifen, welche sich normal fortsetzte, bis das Natrium in die bekannte blaue Masse verwandelt war²⁾.

Die bis 70° siedenden Produkte, welche wir durch Fraktioniren des im Wasserbade Abdestillirten erhielten, haben wir mit Brom versetzt und hier nach sehr häufig wiederholter Krystallisation bei 63° schmelzende Krystalle erhalten, welche genau den Bromgehalt des Diallyltetrabromürs zeigten.

Hierauf haben wir mittelst Allyljodür Diallyltetrabromür hergestellt, um es mit dem aus Allylbromür gebildeten zu vergleichen.

Wir wählten die von Oppenheim³⁾ angegebene Methode der Erhitzung von Mercurallyljodür mit Cyankaliumlösung und erhielten constant bei 58—60° siedendes Diallyl, welches in der That beim Versetzen mit Brom ein Produkt lieferte, das sich dem von uns mittelst des Allylbromürs hergestellten ganz gleich verhielt. Der im Anfang etwas niedrigere Schmelzpunkt erhöhte sich nämlich nach längerer Krystallisation auf 60—63.5°, welcher sonach der wahre Schmelzpunkt des Diallyltetrabromürs ist.

Aus theoretischen Gründen (s. u.) suchten wir bei der Bereitung des Diallyls aus Allylbromür das Natrium zu vermeiden und deshalb die von Oppenheim für das Allyljodür gegebene Methode womöglich auch auf das Allylbromür anzuwenden. Zu diesem Zwecke erhitzten wir 10 Grm. Allylbromür, 7 Grm. Cyankalium, 10 Grm. Quecksilber und 15—20 Grm. Wasser im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. Das Quecksilber veränderte sich hierbei nicht, wohl aber färbte sich der Inhalt der Röhre tief braun. Beim Destilliren mit Wasser ging

¹⁾ Bull. Soc. chim. [2] 18, p. 530.

²⁾ Es scheint also, als ob vollkommen alkoholfreie Materialien in ähnlichen Reactionen nicht auf einander wirken, und dass in Friedel und Silva's Versuch der Wassertropfen auch nur die Bildung einer Spur Alkohol in ihrem Aether veranlasst habe.

³⁾ Diese Berichte 1871, S. 672.

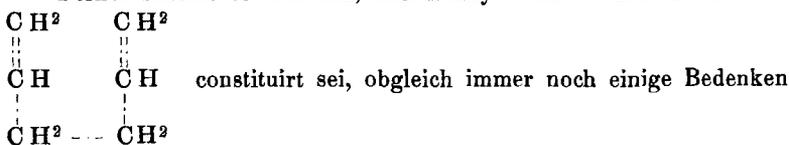
eine nicht unbedeutende Menge eines farblosen Oeles über, welches für sich destillirt, fast ganz zwischen 110 und 120° übergang, also, wie auch der Geruch zeigte, nicht Diallyl sondern Allylcyanür (Sp. 118°) war. Die Reaction ist also mit Umgehung des Quecksilbers auf die Weise erfolgt, dass sich einfach aus Allylbromür und Cyankalium Allylcyanür und Bromkalium gebildet haben, und zwar entsteht aus Allylbromür dasselbe Cyanür wie wir dem Allyljodür.

Einen anderen Weg, ohne Anwendung von Natrium zum Diallyl zu gelangen, musste die Anwendung des von Wislicenus eingeführten Entbromungsmittels, nämlich des feinvertheilten Silbers bieten, und es blieb zu prüfen, ob auf diese Weise ein anderes Diallyl sich aus dem Allylbromür bildet. Um dies zu prüfen, brachten wir 7 Grm. Allylbromür und 8 Grm. Silberpulver zusammen. Im ersten Augenblick war die Reaction heftig, so dass Abkühlung nöthig wurde, doch verlangsamte sie sich bald. Nach 12 stündigem Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenem Rohr wurde abdestillirt und ein genau bei 58—60° siedendes Produkt erhalten, welche übrigens nach den Analysen noch etwas Brom enthielt, das erst durch wiederholtes Erhitzen mit Silber und zuletzt etwas Natrium entfernt werden konnte, wobei sich der Siedepunkt nicht änderte.

Auch in diesem Versuch ist also bei 58—60° siedendes Diallyl erhalten worden, und aus allen ergiebt sich, dass Allylbromür und Jodür immer dasselbe Produkt liefern, sie folglich analog constituirt sind, nämlich die folgende Structur besitzen ¹⁾).



Ferner scheint es hiernach, dass Diallyl wirklich nach der Formel



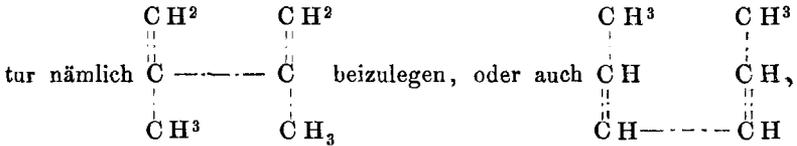
dem entgegenstehen.

Da diese Bedenken die Hauptveranlassung zu einem Theil der vorliegenden Arbeit gebildet haben, sei es erlaubt, sie kurz anzuführen.

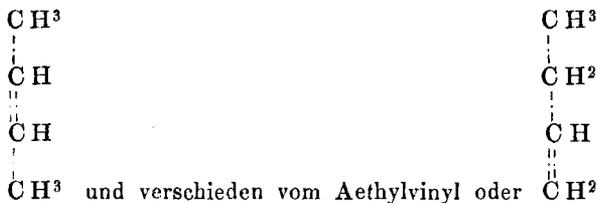
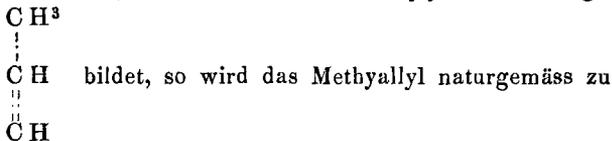
In sehr vielen Fällen hat sich gezeigt, dass die correspondiren-

¹⁾ Hieraus ergiebt sich, dass, wenn bei der Bildung von Crotonsäure aus Allylalkohol eine Umlagerung stattfindet, wie Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 162, S. 319) annimmt, diese nicht auf dem Wege vom Allylalkohol zum Allyljodür eintritt.

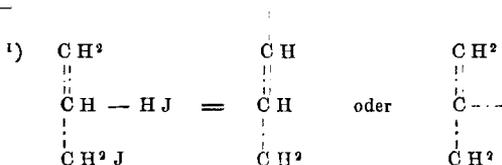
den Allyl- und normalen Propylverbindungen denselben Siedepunkt besitzen, und den Beweggrund zum genaueren Studium des Diallyls bildete die auffallende Thatsache, das dasselbe bei 58—60° siedet, während normales Dipropyl bei 68—70° übergeht. Bei 58—60° dagegen siedet das von Schorlemmer wie von Silva untersuchte Diisopropyl. Es liegt folglich nahe, dem Diisopropyl analoge Struktur



denn Körper von dieser Lagerung werden wahrscheinlich niedriger siedend als das normale Dipropyl. Sie können natürlich nur entstehen, wenn in dem Moment des Herausnehmens von Br und J eine Umlagerung stattfindet, die man sich auf die Weise denken kann, dass das Natrium HJ abtrennt¹⁾ dies unter H-Abscheidung zersetzt und der Wasserstoff sich an die vorher von J eingenommene Stelle bewegt (s. Kekulé l. c.), während die freigebliebenen Affinitäten zur Bindung zweier Moleküle verwandt werden. Eine ähnliche Anomalie der Siedepunkte, nämlich die Thatsache, dass das Methylallylbromür 10° niedriger siedet als das Aethylvinylbromür, worauf Wurtz und kürzlich Linnemann²⁾ aufmerksam gemacht haben, würde bei Zulassung der zweiten oben angeführten Formel für das Diallyl verschwinden, denn wenn sich aus Allyljodür vorübergehend die Gruppe

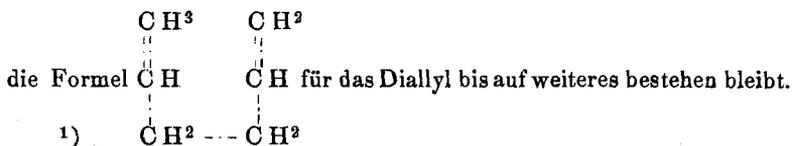


und verschieden vom Aethylvinyl oder (s. Linnemann l. c.).



²⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, S. 200.

Gegen diese etwas verlockenden Erklärungen spricht jedoch die oben angeführte Thatsache, dass auch mit Silber, wobei solche Abspaltungen von H Br oder H J schwer anzunehmen sind, sich das bei 58—60° siedende Diallyl bildet. Somit möchte es für den Augenblick besser sein, von einer Erklärung der Anomalien abzusehen und ohne weitere Hypothese Bindung des Kohlenstoffs an derselben Stelle anzunehmen, an welcher vorher Br und J befindlich waren, so dass



Göttingen, 26. April 1873.

167. B. Tollens: Notiz zur Auffindung von Schwefelverbindungen mittelst des Löthrohres.

Bekanntlich ist eine der einfachsten Prüfungen zu analysirender Substanzen auf Schwefelverbindungen das Erhitzen derselben auf Kohle mit Soda in der inneren Löthrohrflamme. Merkwürdigerweise wird nirgends darauf aufmerksam gemacht, dass man zu dieser Probe sich der Gasflamme nicht bedienen darf, sondern eine Oel- oder Kerzenflamme anwenden muss, um Irrthümer zu vermeiden. Steinkohlengas enthält nämlich zuweilen so viel Schwefel, dass schon nach nur eine Minute dauerndem Blasen auf reine Soda letztere Silber stark schwärzt, während bei Anwendung einer Kerzenflamme dies nie gelingt.

Obiges war übrigens zu vermuthen, da eine an einem Platindraht geschmolzene Sodaperle als Mittel benutzt wird, den Schwefel des Gases zum Zweck der Nachweisung zu fixiren.

168. C. Hintze: Krystallographische Untersuchungen über Naphthalinderivate.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Laurent beschrieb 1850 in seiner Abhandlung ²⁾ *sur la série naphthalique* eine grosse Reihe Chlorsubstitutions- und Chloradditionsprodukte des Naphtalins, sowohl nach ihrem chemischen Verhalten, als nach ihrer Krystallform. Was nun seine chemischen Angaben betrifft, so wurden dieselben zum Theil berichtigt durch eine Arbeit von

1) Vgl. hierzu die im vorigen Hefte abgedruckte Notiz von B. Tollens (S. 518.)
W.

2) Revue scientifique et industrielle.