

- I.  $(\text{Cy}_3) \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{SH} \end{matrix};$
- II.  $(\text{Cy}_3) \text{---} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \text{---} (\text{Cy}_3) \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix};$
- III.  $(\text{Cy}_3) \text{---} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \text{---} (\text{Cy}_3) \text{---} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix} \text{---} (\text{Cy}_3) \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}.$

Die Substanz I. ist die in heissem und kaltem Wasser schwerlöslichste, daraus in kleinen Warzen krystallisirend, bis jetzt nur gelb gefärbt erhalten.

II. ist in heissem Wasser am leichtesten löslich und bildet beim Erkalten eine vollkommene Gallerte.

III. ist in kaltem Wasser leichter löslich als II. und scheidet sich beim Eindampfen der Lösung krystallinisch ab.

Alle drei Verbindungen reagiren schwach sauer und lösen sich in Kali leicht auf, sie entwickeln beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff und liefern dann chlorhaltige Produkte. II. und III. geben mit Eisenchlorid die nämliche Reaction wie Rhodanverbindungen, aber mit essigsäurem Blei einen Niederschlag, der leicht in heissem und auch in vielem kaltem Wasser löslich ist. Die weitere Untersuchung dieser, in mancher Hinsicht ein ganz merkwürdiges Verhalten zeigenden, Substanzen setzt Hr. Seippel gegenwärtig im hiesigen Laboratorium fort, und hoffe ich, in Bälde Ausführlicheres darüber berichten zu können.

Freiburg i. B., den 7. Juni 1873.

## 206. Louis Henry: Ueber die Propargylverbindungen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 9. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich hoffe in nächster Zeit den ersten Theil meiner Untersuchungen über die Propargylverbindungen definitiv veröffentlichen zu können. Statt bis zur Vollendung dieser Arbeit zu warten, halte ich es für nützlich, schon heute die erhaltenen Resultate übersichtlich mitzutheilen.

Ausser den Methyl-, Aethyl- und Amyl-Propargyläthern, die ich schon früher<sup>1)</sup> zur Kenntniss gebracht habe, habe ich seitdem das Bromid und den Essigsäure-Propargyläther erhalten.

Das Bromid  $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{Br}$  ist eine dem Allylbromid analoge Flüssigkeit. Seine Dichte ist bei 20° gleich 1.52. Es siedet bei 88° — 90°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, S. 449.

Ich erhielt es durch Einwirkung von  $\text{PBr}_3$  auf Propargylalkohol. Es bildet sich aber unter diesen Umständen immer eine beträchtliche Menge seines Additionsproductes mit  $\text{HBr}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ .

Den Essigsäure-Propargyläther erhält man bequem durch Einwirkung von Chloracetyl auf Propargylalkohol. Es ist eine Flüssigkeit von ziemlich unangenehmen Geruche. Seine Dichte ist bei  $12^\circ$  gleich 1.0031. Es siedet bei  $124^\circ$ — $125^\circ$ . Ich hatte geglaubt, das Propargylchlorid direct, wie man leicht das Allylchlorid erhält, nämlich durch Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf den Alkohol, selbst zu erhalten. Man erhält aber auf diese Weise nur das Additionsprodukt.

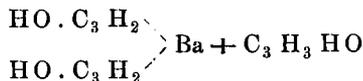
Die Einwirkung von rothem Phosphor und Jod auf Propargylalkohol geht regelmässig vor sich. Ich habe mir auf diese Weise bis jetzt noch nicht ein Produkt von Propargyljodid verschaffen können, welches man einer Analyse unterwerfen könnte.

Das Propargyljodid  $\text{C}_3\text{H}_3\text{J}$  scheint mir gegen  $120^\circ$  zu siedend. Es zersetzt sich grösstentheils, wenn man es unter gewöhnlichem Drucke zu destilliren sucht.

Die Einwirkung des Propargylbromids auf Kaliumsulfocyanat in alkoholischer Lösung gibt leicht das Sulfocyanat  $\text{C}_3\text{H}_3\text{CNS}$ . Es ist eine ölige Flüssigkeit, die stark nach Senföl riecht. Als dieses Produkt destillirt wurde, zersetzte es sich vollständig. Ich hoffe später nachzuweisen, ob es ein wahres Sulfocyanat oder ein Senföl ist.

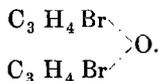
Der reine Propargylalkohol siedet bei  $114^\circ$ — $115^\circ$ . Die Analyse dieses Productes hat Zahlen gegeben, die vollständig übereinstimmen mit der berechneten Zusammensetzung.

Seine Reinigung, das heisst seine Entwässerung bietet bestimmte Schwierigkeiten dar; denn man kann zu diesem Zwecke nicht wasserfreien Baryt anwenden. Er verbindet sich nämlich lebhaft damit, indem er ein Produkt gibt, welches in kleinen Blättchen krystallisirt und der Formel



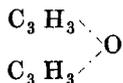
entspricht.

Die Darstellung dieses Körpers durch Einwirkung von  $\text{KHO}$  auf den einfach gebromten Allylalkohol  $\text{C}_3\text{H}_4\text{BrHO}$  ist leicht, wie ich schon mitgetheilt habe. Die Ausbeute dieser Operation bleibt aber weit hinter der Theorie zurück. Die Reaction ist in der That ziemlich complicirt. Ausser dem Propargylalkohol bildet sich in beträchtlicher Menge das Aether-Oxyd des einfach gebromten Allylalkohols

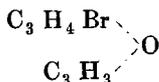


Dieser Aether macht den grössten Theil des unlöslichen Productes aus, welches man während der ersten Destillation des wässerigen Productes, welches den Propargylalkohol enthält, aufsammelt. Ich glaubte anfangs, es wäre unzersetzt gebliebener einfach gebromter Allylalkohol.

Dieser Aether ist eine farblose Flüssigkeit von ziemlich schwachem Geruche. Seine Dichte ist bei 17° gleich 1.7. Er siedet bei 212°—215. Die Dampfdichte wurde gleich 8.91 gefunden, die berechnete ist 8,84. Man findet darin 62.38 pCt. Br; die Formel verlangt 62.50 pCt. Durch Einwirkung von KHO hoffe ich daraus den Propargyläther selbst



zu erhalten. Ich habe allen Grund zu glauben, dass sich diese Reaction schon während der Darstellung des Propargylalkohols vollzieht und sich als Nebenprodukte, neben  $(\text{C}_3 \text{H}_4 \text{Br})_2 \text{O}$ ,  $(\text{C}_3 \text{H}_3)_2 \text{O}$  und das zwischen diesen beiden Aethern liegende Produkt



bilden.

Anstatt eines Productes würde uns die Einwirkung von KHO auf einfach gebromten Allylalkohol  $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{BrHO}$  deren in der That vier geben. Ich werde nächstens das Studium dieser und anderer Fragen, welche mir zu lösen übrig bleiben, ernstlich wieder aufnehmen. Ich bin heute im Besitze von mehr als 5 Kil. reinem Tribromhydrin, welche zur Darstellung von Propargylalkohol bestimmt sind.

Hr. Tollens bemerkte, dass die Allylverbindungen im Allgemeinen denselben Siedepunkt wie die correspondirenden primären Propylverbindungen haben. Aus meinen Bestimmungen resultirt bis jetzt, dass die Propargylverbindungen im Allgemeinen 18° -20° höher sieden als die Allylverbindungen derselben Art.

Man sieht, dass, während die Elimination des ersten Moleküls Wasserstoff  $\text{H}_2$  keinen Einfluss auf die Flüchtigkeit der Propylverbindungen ausübt, dieses nicht der Fall ist bei der Elimination des zweiten Moleküls.

Loewen, den 8. Juni 1873.