

ein halbes Molekül Krystallwasser, beide stellen undeutliche warzenartige Gebilde dar.

Die reine Dibenzylsulfosäure  $C_{14}H_{14}(SO_3)_2 + 5H_2O$  wird aus dem Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Abdampfen erhalten. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, krystallisirt sie in schönen grossen Blättchen, an der Luft verdunstet in Nadeln. Sie enthält fünf Moleküle Krystallwasser und ist an der Luft beständig. — Beim Verschmelzen des dibenzylsulfosauren Kalis mit Aetzkali ist es mir selbst bei längerem Schmelzen bis jetzt nicht gelungen beide Säuregruppen zu eliminiren. Die Dibenzylsulfosäure stimmt also hierin mit der Diphenylsulfosäure überein. Die erhaltene Kalischmelze mit Wasser gekocht und mit Salzsäure versetzt gab einen dicken, weissflockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Eisessig die Zusammensetzung einer Oxydibenzylsulfosäure  $\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$  hatte.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

**260. Louis Henry: Ueber das Dipropargyl  $C_6H_6$  oder  $C_3H_3 - C_3H_3$ .**

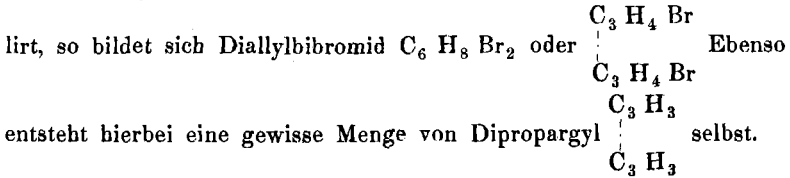
(Eingegangen am 17. Juii.)

In einer meiner früheren Mittheilungen über die Dipropargyl-Derivate habe ich mich beiläufig mit einem neuen Acetylen-Kohlenwasserstoff  $C_6H_6$  beschäftigt, der sich vom Diallyl ableitet und mit dem Benzol isomer ist. Ich habe sodann diesem neuen Kohlenwasserstoff den Namen Dipropargyl gegeben; ich behalte diesen Namen auch heute bei, da mir die Bezeichnung durch die Art seiner Entstehung und seine Eigenschaften gerechtfertigt erscheint. Der folgende Theil dieser Arbeit wird zeigen, dass dieser Körper eben so gut Diallylenyl heissen könnte.

Es ist mir seitdem gelungen, dies Product im Zustande völliger Reinheit zu erhalten, und das ganz besondere Interesse, welches er mir darzubieten scheint, veranlasst mich jetzt wieder auf ihn zurückzukommen.

Das Dipropargyl  $C_6H_6$  oder  $C_3H_3$  geht, wie ich dies auch schon beschrieben habe, aus der zweimal wiederholten Einwirkung der kaustischen Alkalien auf das Diallyltetrabromid  $C_3H_5Br_2$  hervor.

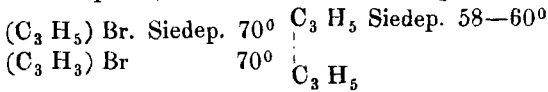
Wenn man dieses Tetrabromid mit festem kaustischem Kali oder Natron in grossem Ueberschuss in einer Retorte im Oelbade destillirt, so bildet sich Diallylbibromid  $C_6 H_8 Br_2$  oder



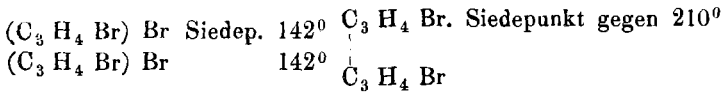
Das Diallylbromid stellt eine farblose klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und bitterem und stechendem Geschmacke dar. Am Lichte färbt es sich mit der Zeit gelb.

Seine Dichtigkeit ist gleich 1,656.

Es siedet ohne Zersetzung gegen 205—210°. Es ist dies ungefähr der Siedepunkt, welchen ihm die Analogie anweist:



$$60^\circ = (70^\circ \times 2) - 80^\circ$$



$$204^\circ = (142^\circ \times 2) - 80^\circ$$

Seine Dampfdichte bei 185°, der Siedetemperatur des Anilins, genommen, wurde gleich 8.15 gefunden, die berechnete Dichte beträgt 8.29.

Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und fällt in ihm zu Boden, während er sich leicht in Alkohol löst.

Er verhält sich wie das Diallyl selbst; mit Brom verbindet er sich energisch, wobei unzweifelhaft  $C_6 H_8 Br_6$  entsteht; indess habe ich das Produkt noch nicht analysirt. Die kaustischen Alkalien ver-

wandeln es, wie weiter unten gezeigt wird, in Dipropargyl

$$\begin{array}{l} C_3 H_3 \\ | \\ C_3 H_3 \end{array}$$

Das Dibromid gab 66.24 pCt. Brom; die Formel  $C_6 H_8 Br_2$  verlangt 66.66 pCt.

Ich erhielt nun das Dipropargyl, indem ich mehrere Stunden lang das Diallylbromid mit einer conc. Lösung von kaustischem Kali in absolutem Alkohol auf dem Sandbade in einem Apparat mit Rückflussspirale erwärmte. Das kaustische Kali ward hierbei im Ueberschuss angewendet.

Es findet eine kräftige Reaktion statt, und Bromkalium scheidet sich schnell und reichlich aus. Ich will hier einige Details über einen der angestellten Versuche geben. 200 Gr. Diallylbibromid wurden unter den angegebenen Umständen während ungefähr 5 Stunden in

zwei auf einander folgenden Operationen mit Kalihydrat erhitzt. Bei Zusatz einer ziemlichen Menge Wassers zu der alkoholischen Flüssigkeit schied sich ein braunes Oel, von grösserer Dichte als Wasser, ab; dieses Oel ist ein Gemisch von noch unangegriffenem Diallylbromid mit Dipropargyl und wurde ohne vorgehende Trennung destillirt. Zuerst ging eine Flüssigkeit, leichter als Wasser, über, sodann eine dichtere, beide in Wasser unlöslich. Die schwerere Flüssigkeit begann bei wiederholter Destillation gegen  $80^{\circ}$  überzugehen. Ich sammelte den bis gegen  $140^{\circ}$  überdestillirenden Theil besonders und erhielt ein weniger schweres Produkt. — Das Thermometer steigt bis gegen  $220$ — $230^{\circ}$ . Die beiden Portionen der auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit wurden wieder vereinigt, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und rektificirt. Nach einigen Destillationen erhielt man eine gegen  $80$ — $85^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche das Dipropargyl ist.

Die höher siedenden Portionen können, indem man sie mit alkoholischer Kalilösung behandelt, für neue Operationen verwendet werden. Man erhält eine befriedigende Ausbeute, ohne das selbe, wie vorauszu sehen, die theoretische ist.

Das Dipropargyl bildet eine farblose Flüssigkeit von vollkommener Klarheit und Beweglichkeit, mit ziemlich hohem Brechungsindex. Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Propargylaether  $\text{C}_3\text{H}_3$  ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ ); sein Geruch ist der gleiche, nur intensiver und durchdringender. Auch sein Siedepunkt ist nahezu der nämliche. Es siedet bei gewöhnlichem Drucke gegen  $85^{\circ}$  (uncorr.); die zur Analyse benutzte Probe war zwischen  $82$  und  $85^{\circ}$  übergegangen; ich bedauere, dass die in meinem Besitze befindliche Menge dieser Substanz mir bisher nicht gestattet hat, den Siedepunkt auf genauere Art zu bestimmen. Ich werde später hierauf zurückkommen.

Seine Dampfdichte ergab sich zu 2.66, die berechnete Dichte ist 2.69, das specifische Gewicht im flüssigen Zustande ist 0.81 (bei  $18^{\circ}$ ); der Körper schwimmt auf Wasser, ist darin unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether u. s. w. An der Luft brennt er mit leuchtender und russender Flamme, wie das Benzol.

Wenn die Substanz dergestalt physikalische Aehnlichkeit mit dem Benzol <sup>1)</sup> hat, so steht sie demselben in chemischer Beziehung doch sehr fern. Der Körper vereinigt, und zwar in hohem Grade, die allgemeinen Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen im Allgemeinen mit denen der Methylen- und Allylen-Verbindungen. Wie die ungesättigten Verbindungen ist er fähig mit verschiedenen einfachen und zusammengesetzten Molekülen Additionsprodukte zu bilden.

Er verbindet sich mit ausserordentlicher Heftigkeit und selbst unter Explosion mit dem Brom, wobei ein Tetrabromür  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$

<sup>1)</sup> Das Benzol siedet bei  $82^{\circ}$ ; seine Dichte bei  $15^{\circ}$  ist 0.85.

entsteht. Mit Chlorkupfer-Ammoniak giebt er einen amorphen, zelliggelben Niederschlag. In einer wässrigen Lösung von Silbernitrat erzeugt er einen amorphen weissen Niederschlag, eine Eigenthümlichkeit, welche ihn sogleich von dem Propargyläther unterscheidet, der unter denselben Umständen eine krystallinische Verbindung bildet.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

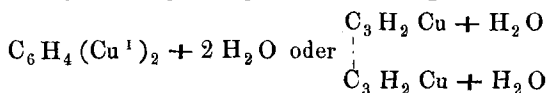
$C_3 H_3 \dots - C_3 H_3$		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
$C_6$	72	92.30	92.26	92.09
$H_6$	6	7.70	7.91	7.95
	78.			

Es ist nicht unnütz, die procentische Zusammensetzung und die Dampfdichte für das Diallyl, den intermediären Kohlenwasserstoff  $C_6 H_8$  und den Propargyläther zusammenzustellen.

	$C_6 H_{10}$	$C_6 H_8$	$C_3 H_3 (C_2 H_5 O)$
C	87.80	90.00	71.42
H	12.20	10.00	9.82
Dampfdichte	2.83	2.76	2.90.

Die Kupferverbindung verpufft trocken erwärmt schon gegen  $100^0$ ; an der Luft brennt sie, mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, unter reichlichem Funkensprühen mit grüner Flamme. Dieser Niederschlag zeigt dieselbe Zusammensetzung, gleich viel ob nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, oder im Luftbade gegen  $90 - 100^0$  erhitzt.

Der Analyse zufolge entspricht er der folgenden Formel:

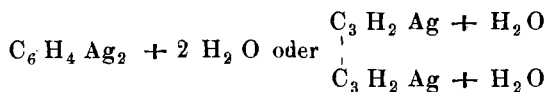


	Berechnet.	Gefunden.						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$C_6 H_4 Cu_2 + 2 H_2 O$								
C	30.12	39.01	—	—	—	—	—	—
H	3.33	3.40	3.47	3.74	—	—	—	—
Cu	53.14	—	—	—	53.09	53.70	53.92	52.22.

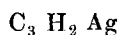
Die wasserfreie Verbindung  $C_6 H_4 Cu_2$  oder  $\begin{array}{c} C_3 H_2 Cu \\ | \\ C_3 H_2 Cu \end{array}$  entspricht der folgenden Zusammensetzung:

$C_6 H_4 Cu_2$	
C	35.46
H	1.97
Cu	62.56.

Die Silberverbindung, die frisch dargestellt vollkommen weiss ist, nimmt nach einiger Zeit unter der Einwirkung des Lichtes eine schöne rosa Färbung an und wird schliesslich, besonders in feuchtem Zustande, vollkommen schwarz. Sie ist noch viel explosiver als das Kupferpräparat, weshalb seine Entwässerung im Luftbade fast unmöglich ist. Sie verpufft trocken weit unter 100°, wobei eine schwarze schwammige und flockige Masse zurückbleibt, welche ein Gemenge von Kohle und Silber ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist analog der der Kupfer-Verbindung und entspricht der Formel:

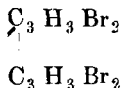


In der einfach an der Luft über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden 64.96 und 64.47 pCt. Silber gefunden, die oben angeführte Formel verlangt 65.85 pCt. Das wasserfreie Produkt  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$  oder  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}$  fordert 73.97 pCt.

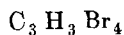


Es geht hieraus hervor, dass die Kupfer- wie Silberverbindung zweimetallig sind. Beide geben unter dem Einfluss verdünnter Mineralsäuren wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. s. w. den Kohlenwasserstoff wieder frei.

Das Produkt der direkten Einwirkung des Broms auf das Dipropargyl ist ein Tetrabromür  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$  oder



Es stellt eine dicke, zähe Flüssigkeit von schwachem Geruch und bitterem Geschmack dar, die, anfangs farblos, sich wie viele Bromverbindungen am Lichte bräunt. Ihre Dichtigkeit bei 19° ist 2.4640. Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Während der grossen Kälte des letzten Winters erstarrte die Flüssigkeit nicht. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter reichlicher Entbindung von  $\text{BrH}$  und Hinterlassung eines kohligten Rückstandes. Im Dunkeln verbindet sich die Substanz mit Brom und geht dabei unzweifelhaft in ein Octobromid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_8$  oder  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_4$  über.



Die obige Verbindung ergab in einer vor mehreren Monaten bereiteten Probe 81.37 pCt. und 81.67 pCt. Brom. Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$  verlangt 80.40 pCt.

Die verschiedenen andern möglichen Bromide haben die nachstehende Zusammensetzung:

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> Br. 67.22 pCt.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> 86.02	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>8</sub> 89.73.
---	--	---

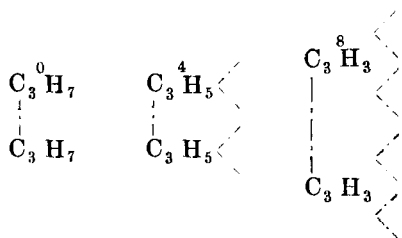
Ich werde auf dieses Produkt, dass ich im Zustande der grössten Reinheit dargestellt habe, zurückkommen.

Es wäre unzweifelhaft zu früh, schon jetzt definitiv die Constitution dieses Körpers bestimmen zu wollen; es kommt vor Allem auf ein tieferes Studium desselben an.

Ich erlaube mir nichtsdestoweniger einige Betrachtungen über die Constitution und die Function dieses Kohlenwasserstoffs anzustellen.

Das Diallyl C<sub>6</sub> H<sub>10</sub> ist bestimmt  $\begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_3 \text{H}_5 \end{array}$  und sein Tetrabromür  $\begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_5 \text{Br}_2 \\ | \\ \text{C}_3 \text{H}_5 \text{Br}_2 \end{array}$ . — Der Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub> H<sub>6</sub>, der aus dem Diallyl zuletzt durch zweimalige Elimination von H<sub>2</sub> und unmittelbar aus dem Tetrabromür durch zweimalige Abgabe von 2 HBr entsteht, muß ebenso die Formel  $\begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_3 \\ | \\ \text{C}_3 \text{H}_3 \end{array}$  haben.

Ich vermute und habe Grund zu glauben, dass die Beziehungen der Combinationen der verschiedenen Kohlenstoffatome in C<sub>6</sub> oder C<sub>3</sub> --- C<sub>3</sub> bei der Elimination zweier Moleküle Wasserstoff aus C<sub>3</sub> H<sub>5</sub> (in der Form von Br H) im Dipropargyl dieselben geblieben sind wie im Diallyl; woraus sich ergibt, dass das erstere 8-atomig sein muss



Die Action des Broms wird es mir ermöglichen über diesen wichtigen Punkt ins Klare zu kommen.

Wie auch die Sättigungs-Capacität dieser Kohlenwasserstoffverbindung der allgemeinen Reihe C<sub>n</sub> H<sub>2n-8</sub> beschaffen sein mag, welche sich den aromatischen Verbindungen annähert, sie zeigt das Maximum der Deshydrogenation, welche man bis jetzt unter den fetten Verbindungen im Allgemeinen erreicht hat.

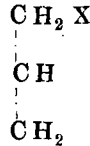
Welches kann die Struktur der 2 Gruppen C<sub>3</sub> H<sub>3</sub> sein, welche den Kohlenwasserstoff C<sub>6</sub> H<sub>6</sub> konstituieren?

Ich erinnere zunächst daran, dass dieser Körper sich auf Kosten des Diallyls in derselben Weise und durch dieselbe Reaction bildet,

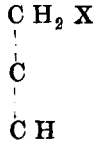
wie die Propargyl-Verbindungen  $C_3 H_3 X$  im Allgemeinen auf Kosten der Allyl-Verbindungen gebildet werden, mit dem alleinigen Unterschied, dass das Diallyl 2 Mal die Reaction erleidet, welcher die gewöhnliche Allyl-Verbindung einmal unterliegt. Ich mache zugleich darauf aufmerksam, dass der Kohlenwasserstoff  $C_6 H_6$  gedoppelt die Eigenschaften und die Reactionen der Propargyl-Verbindungen darstellt.

Jede Gruppe  $C_3 H_3$  ist meiner Ansicht nach ein Radical-Propargyl, und der Kohlenwasserstoff  $C_6 H_6$  ist selbst das Dipropargyl  $C_3 H_3 - - C_3 H_3$ .

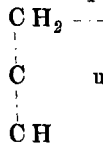
Man ist heutzutage im Allgemeinen darüber einig, den Allyl-Verbindungen  $C_3 H_5 X$  die Strukturformel



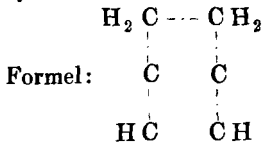
Von der Verwandlung dieser Allyl-Verbindungen in die entsprechenden Propargyl-Verbindungen bleibt das primäre alkoholische oder ätherartige Glied der Kette,  $C H_2 X$ , unberührt. Ich gebe demnach den Propargyl-Verbindungen  $C_3 H_3 X$  die Strukturformel



Diese Verbindungen entstehen also aus den primären Derivaten des Allylens oder Methyl-Acetylens  $C$ , dessen Constitution genügend festgestellt ist. Das Radical-Propargyl  $C_3 H_3$ , der Allylenrest, hat



also die Strukturformel:  $C$  und das Dipropargyl oder Diallylenyl selbst, welches von zwei Resten  $C_3 H_3$  gebildet wird, erhält die



Das Dipropargyl muss sonach doppelt die Eigenschaften des Allylens an sich tragen; in der That bestätigt dies das Studium, wel-

ches ich bis jetzt diesem Produkte gewidmet habe; mit Silber und Kupfer gibt es zwei-metallige Derivate, während Allylen ein-metallige liefert. Mit Brom bildet es ein anfangs flüssiges Tetrabromid, während das Allylen ein Dibromid, gleichfalls flüssig, liefert.

Ich muss indess am Schluss darauf aufmerksam machen, dass der Siedepunkt des Dipropargyls nicht dem von der Analogie vorgezeichneten entspricht, sondern ungefähr  $10-15^{\circ}$  niedriger ist. Ich habe bestimmt constatirt, dass die Propargyl-Verbindungen ungefähr um  $18$  oder  $20^{\circ}$  höher sieden, als die entsprechenden Allyl-Verbindungen; demnach müsste das Dipropargyl gegen  $95-100^{\circ}$  sieden.

Siedep.	Siedep.
$\begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_5 \text{ --- H O} \\   \\ \text{C}_3 \text{H}_5 \\   \\ \text{C}_3 \text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_3 \text{ --- H O} \\   \\ \text{C}_3 \text{H}_3 \\   \\ \text{C}_3 \text{H}_3 \end{array}$
96—97 <sup>0</sup>	114—115 <sup>0</sup>
58—60 <sup>0</sup>	95—100 <sup>0</sup>

Nun siedet es aber in Wirklichkeit gegen  $85^{\circ}$ .

Ich halte es für zweckmässig bei dieser Gelegenheit daran zu erinnern, dass der Siedepunkt des Diallyls selbst eine analoge Eigenthümlichkeit zeigt; er ist auch etwa  $10^{\circ}$  niedriger, als man der Analogie nach erwarten sollte, wie dies neulich Tollens<sup>1)</sup> bemerkt hat. Die Allylverbindungen haben in der That im Allgemeinen den Siedepunkt der primären Propyl-Verbindungen; das Diallyl aber siedet nicht bei derselben Temperatur wie das Dipropyl, sondern wie das Diisopropyl.

Siedep. 70 <sup>0</sup> .	Siedep. 58—60 <sup>0</sup> .	Siedep. 58—60 <sup>0</sup> .
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\   \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_5 \\   \\ \text{C}_3 \text{H}_5 \end{array}$

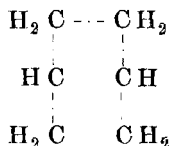
Es möchte hiernach scheinen, dass die Flüchtighkeits-Beziehungen, welche man unter den Verbindungen mit 3 Atomen Kohlenstoff für die Propyl-, Allyl- und Propargyl-Verbindungen aufgefunden hat, blos die einfach tricarbonirten Substanzen mit nur einer einzigen Gruppe  $\text{C}_3$  - angehen, und die Verbindungen  $\text{C}_3$  -  $\text{C}_3$ , vorzüglich die Kohlenwasserstoffe, denselben nicht unterworfen sind. Ich halte es für unnütz, vor erneutem Studium sich mit dieser Frage weiter zu beschäftigen.

Ich bemerke noch, dass das Diallyl zwei Gruppen  $\text{C}_3 \text{H}_5$  von

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI.



derselben Struktur wie  $C_3H_5$  in den Allyl-Verbindungen einschliesst. Die Strukturformel



für das Diallyl ist die einzige, welche von den Allyl- oder Acetylenartigen Eigenschaften seines durch Wasserstoff-Abspaltung entstehenden Derivates  $C_6H_6$  Rechenschaft gibt und sie erklärt.

Ich werde das Studium dieses neuen und eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs fortsetzen, und die Ehre haben, die Gesellschaft von den Resultaten meiner Untersuchungen in Kenntniss zu setzen.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Analysen wurden von meinem Assistenten Hrn. Dr. Bischofinck ausgeführt.

Das Detail dieser Analysen und die Dampfdichte-Bestimmungen, sowie mehrere genauere Angaben finden sich in meiner in der Juli-Nummer des *Bull. de l'Acad. des Science de Bruxelles* dieses Jahres abgedruckten Abhandlung.

Loewen, 12. Juli 1873.

## Correspondenzen.

### 261. O. Meister, aus Zürich 9. Juli 1873.

Von mehreren Mittheilungen, die Hr. Prof. V. Meyer der Züricher Chemischen Gesellschaft machte, sind bereits durch die HH. Verfasser in diesen Berichten veröffentlicht worden:

Bestimmung von Chloral durch Titiren von V. Meyer und Hrn. Haffter und eine vorläufige Mittheilung der HH. V. Meyer und Michler über eine Biazoxybenzoësäure; zu referiren bleibt mir über eine Synthese des Diphenylmethans, die Hr. Professor V. Meyer in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. C. Wurster ausgeführt hat.

Die bewundernswürdigen Erfolge, welche Hr. Baeyer bei seinen auf einfacher Wasserentziehung durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur beruhenden Synthese erreichte, machte in ihnen den Wunsch rege, die Art und den Verlauf dieser Synthese aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Um nicht geradezu ein schon ausgeführtes Experiment zu wiederholen, sondern durch ihren Versuch gleichzeitig die Allgemeinheit der Baeyer'schen Methode zu prüfen, wählten sie als Ausgangsmaterial, nicht wie Baeyer den Formaldehyd, sondern den Benzylalkohol. Dieser wurde mit Benzol gemischt der