

### 5. Louis Henry: Ueber die Diallylderivate.

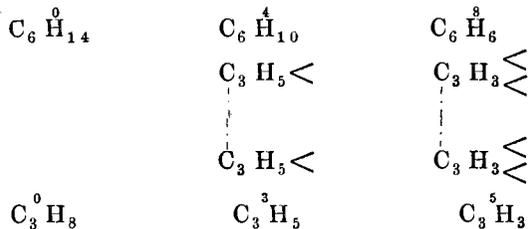
(Eingegangen am 12. Decbr.; vorgetragen in der Sitzung und revidirt von  
Hrn. Oppenheim.)

#### § 1. Das Propargyl-octobromid.

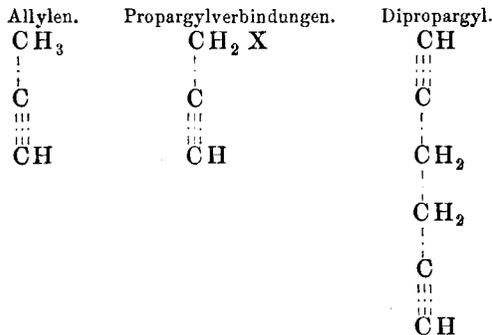
Vor nicht langer Zeit<sup>1)</sup> habe ich einen Kohlenwasserstoff einer ganz neuen Reihe, diacetylenartig und isomer mit dem Benzol, das Dipropargyl  $C_3 H_3 - - - C_3 H_3$  zur Kenntniss gebracht.

Das Studium dieses Kohlenwasserstoffs rührt zahlreiche Fragen auf und dürfte mich lange Zeit fesseln. Von allen Fragen ist mir zunächst daran gelegen, die seiner Atomicität oder seiner Verbindungs-  
capacität zu lösen. Es ist dieses in der That ein durchaus wesent-  
licher Punkt für die Charakteristik und die chemische Constitution  
dieses so aussergewöhnlichen Produktes. Ich habe die Genugthuung,  
diese Frage gelöst zu haben.

Gemäss seiner Ableitungsart von Diallyl und seiner Formel muss  
das Dipropargyl achtatomig oder achtwerthig sein:



Dieses lässt gleichfalls die Annahme des Charakters von Acetylen  
zweimal genommen oder vielmehr von Allylen zu, wie ich ihn in diesem  
Kohlenwasserstoffe erkannt habe, ein Charakter, welchen die Structur-  
formel, die ich ihm provisorisch zuertheilt, ausdrückt.



Der Versuch hat vollständig meine theoretischen Voraussetzungen  
bestätigt. Gemäss meinen Erwartungen habe ich ein Octobromid  
( $C_6 H_6$ )  $Br_8$  vom Dipropargyl erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, S. 955.

Ich habe schon früher, zum Theil wenigstens, die Einwirkung von Brom auf das Dipropargyl selbst, eine äusserst lebhafte und energische Einwirkung, woraus ein Tetrabromid ( $C_6 H_6$ )  $Br_4$  entsteht, zur Kenntniss gebracht. Dieses Tetrabromid, eine flüssige Verbindung, kann sich noch mit Brom durch Addition verbinden. Die Einwirkung geht in der Kälte langsam vor sich, sie vollzieht sich rasch, ja sogar hinlänglich heftig, wenn man das Gemisch von Brom und Tetrabromid vorsichtig langsam erwärmt. Die substituierende Thätigkeit des Broms ist schwach; es entwickelt sich nur wenig  $HBr$ ; nach einigen Minuten wird die Masse fest und krystallinisch. Es ist unnütz, hinzuzufügen, dass man eine Menge Brom nimmt, die der Formel  $C_6 H_6 Br_4 + Br_4$  entspricht. Die Reinigung dieses Produktes ist einfach. Man wäscht es mit kaustischem Natron, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen. Man trennt es von den flüssigen Theilen dadurch, dass man die Masse einige Zeit auf einer porösen Oberfläche ausgebreitet liegen lässt. Einige Krystallisationen in Aether liefern ein Produkt von vollkommener Reinheit.

Das auf diese Weise dargestellte Dipropargyloctobromid ist ein krystallinisches, körniges, blendend weisses Pulver. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff setzt es bei freiwilliger Verdunstung als durchsichtige und vollkommen deutliche Krystalle ab. Diese Krystalle sind farblos, hart und zerbrechlich, geschmacklos, schwach nach Campher riechend und brechen stark das Licht. Ich habe einige davon erhalten, die ungefähr einen Centimeter messen, und ich zweifle nicht, sie von einer grossen Dimension zu erhalten, wenn man mit beträchtlicheren Mengen operirte.

Es sind Prismen oder Tafeln, deren Formen durch beigefügte Figuren bezeichnet sind.

Fig. 1.

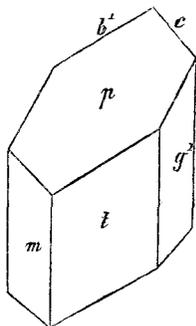
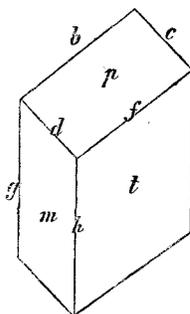


Fig. 2.



Die von Figur 2 haben ganz das Aussehen von Rhomboëdern.

Sie gehören dem klinoëdrischen Systeme an. Mein College und Freund, der Hr. Prof. de la Vallée-Poussin, hatte die Gefälligkeit,

sie zu untersuchen. Folgendes sind die Messungen, die er mir übergeben hat:

$m/t$	107° 10'
$p/g^1$	88° 54'
$p/g^1$	91° 6'.

Es ist nicht möglich gewesen, die Verhältnisse der Länge und Achsenneigungen zu bestimmen. Diese Angaben forderten, um berechnet zu werden, das Vorhandensein von Modificationen, die an den beobachteten Krystallen nicht gefunden werden konnten.

Aus einer Lösung in Aether krystallisirt dieser Körper durch Verdampfung als ein körniges Pulver. Die Krystalle haben unter dem Mikroskope die durch Figur 2 angezeigten rhomboëdrischen Formen.

Das Dipropargyloctobromid schmilzt im Capillarröhrchen bei 140—141° und erstarrt bei 130°. Es ist nicht flüchtig. Die Analysen dieses Produktes gaben folgende Resultate:

$C_6 H_6 Br_8$ .		Berechnet.	Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
$C_6$	72	10.12	—	—	—	—	—
$H_6$	6	0.83	—	—	—	—	—
$Br_8$	640	89.13	89.16	88.95	88.71	88.70	88.60.
		718					

Die niederen Bromide entsprechen folgender Centesimal-Zusammensetzung:

	$(C_6 H_6) Br_4$ .	$(C_6 H_6) Br_6$ .
C	18.09	12.90
H	1.50	1.07
Br	80.40	86.02.

Das Dipropargyl  $C_3 H_3$  —  $C_3 H_3$  ist isomer mit dem Benzol  $C_6 H_6$ . Dieses, welches im Allgemeinen die Eigenschaften eines gesättigten Kohlenwasserstoffs hat, bildet nichtsdestoweniger, wie man weiss, auch Additionsprodukte, namentlich mit den Halogenen, dem Chlor, Brom und der unterchlorigen Säure. Diese Derivate entsprechen der allgemeinen Formel  $(C_6 H_6) X_6$ . Es ist nicht unnütz, hier das Benzolhexabromid mit dem Propargyloctobromid zu vergleichen.

Beide Produkte sind vollkommen verschieden, sowohl ihrem Aeusserem, als auch ihren Eigenschaften nach. Das Benzolhexabromid ist eine krystallinische Staubmasse, von kleinen mikroskopischen Nadeln; es ist sehr wenig löslich in Aether. Sein Schmelzpunkt ist viel höher; es schmilzt gegen 210°. Man weiss, dass das Hexachlorid  $(C_6 H_6) Cl_6$  erst bei 157° schmilzt<sup>1)</sup>. (Zachar. Heys.)

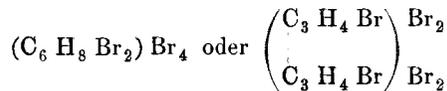
<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chem. IV; S. 293.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Additionsprodukte der isomeren Kohlenwasserstoffe, des Benzols und des Dipropargyls, zeigt eine tiefe Verschiedenheit in der Constitution und in der allgemeinen Structur des Kohlenstoffkernes  $C_6$  dieser Körper. In dem sechsatomigen Benzol bilden die Kohlenstoffatome, wie man zu sagen pflegt, eine geschlossene Kette, während in dem achtatomigen Dipropargyl die Kohlenstoffkette, welches übrigens die innere Anordnung auch sein möge, offen ist. Diese Fundamentalverschiedenheit in der inneren Structur der isomeren Moleküle, des Benzols und des Dipropargyls, kennzeichnet sich ausserdem noch durch die ungleiche Fähigkeit, Verbindungen durch Addition zu liefern. Je leichter und energischer die Bindung des Broms an das Dipropargyl ist, um so schwerer ist sie an das Benzol. Ich bemerke noch, dass das Dipropargyl die erste und einzige achtwerthige Verbindung ist, die man bis jetzt bekannt gemacht hat. Weder diese äusserste Grenze der Wasserstoffziehung  $C_n H_{2n-6}$ , noch diese hohe Stufe von Atomicität sind bis jetzt erreicht. Das Valylen  $C_5 H_6$  von Hrn. Reboul ist bis jetzt als Kohlenwasserstoff von der höchsten Atomicität bekannt; es ist ein sechsatomiger Körper. Sein Studium ist übrigens seit seiner Darstellung noch sehr unvollständig geblieben.

Ebensowenig bieten uns die einfachen Körper Beispiele eines achtatomigen Körpers. Die äusserste Grenze der Atomicität ist sechs, eine Zahl, die man für das Molybdän und Wolfram annimmt.

Man sieht also, dass man mit dem Dipropargyl zu Verbindungen eines vollständig neuen Typus kommt.

## § 2. Das Tetrabromid des zweifach gebromten Diallyls.



Das zweifach gebromte Diallyl verbindet sich lebhaft mit Brom, wie das Diallyl selbst, indem es das Tetrabromid  $(C_6 H_8 Br_2) Br_4$  giebt. Es ist anfangs eine dichte, zähe Flüssigkeit, welche mit der Zeit zu einer breiigen Masse von kleinen Krystallen wird. Dieses Produkt krystallisirt aus Alkohol durch Abkühlung als kleine perlmutterglänzende Blättchen. Es schmilzt bei  $76-77^\circ$ , löst sich sehr stark in Aether und Alkohol, besonders in der Wärme.

Das Allyltetrabromid  $(C_6 H_{10}) Br_4$  schmilzt bei  $63^\circ$  (Tollens). Beide Produkte sind von ganz verschiedenem Ansehen.

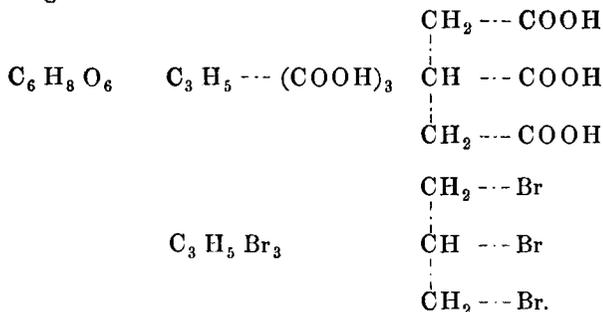
Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> .		Berechnet.	Gefunden.		
			I.	II.	III.
C <sub>6</sub>	72	—	—	—	—
H <sub>8</sub>	8	—	—	—	—
Br <sub>6</sub>	480	85.71	85.87	85.02	85.78.

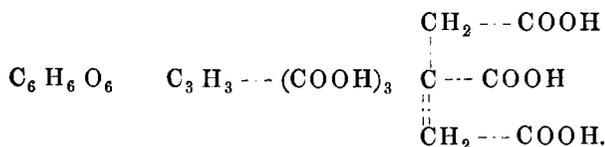
Die Details dieser Analysen finden sich in einer Notiz, die im *Bulletin de l'Académie de Bruxelles* (December 1873) mitgeteilt ist.

Zum Schlusse möge es mir noch erlaubt sein, die Beziehungen anzugeben, welche man feststellen kann zwischen dem Diallyl, Dipropargyl und gewissen vielatomigen Säuren, namentlich der Tricarballylsäure und Aconitsäure.

Man ist berechtigt, der Tricarballylsäure C<sub>6</sub> H<sub>8</sub> O<sub>6</sub> hinsichtlich ihrer Synthese vermittelt des Tribromhydrins folgende Structurformel zu geben:



Was man von der Aconitsäure C<sub>6</sub> H<sub>6</sub> O<sub>6</sub> weiss, macht folgende Formel wahrscheinlich:



Man kann deshalb hoffen, durch Electrolyse der Alkalisalze dieser Säuren das Diallyl vermittelt der Tricarballylsäure und das Dipropargyl vermittelt der Aconitsäure zu erhalten<sup>1)</sup>.

Ebenso kann man hoffen, die Synthese der Aconitsäure vermittelt des Tribrompropargyls C<sub>3</sub> H<sub>3</sub> Br -- Br<sub>2</sub> und Cyankalium zu lösen, wie Hr. Maxwell Simpson die der Tricarballylsäure vermittelt des Tribromallyls C<sub>3</sub> H<sub>5</sub> Br -- Br<sub>2</sub> gelöst hat.

<sup>1)</sup> Man weiss, dass Hr. Berthelot aus dem Acetylen durch Electrolyse die aconitsauren Alkalien in alkalischer Lösung erhalten hat. Diese Thatsache hat mich ermutigt, diese Reaction unter Veränderung der Bedingungen zu wiederholen. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris*. Tome 9, p. 103. 1869.)

Ich nehme mir vor, mich mit diesen Reactionen zu befassen, sobald es die Förderung der Untersuchungen, in die ich für den Augenblick verwickelt bin, erlauben wird.

Louvain, den 8. December 1873.

**6. N. Menshutkin: Ueber Constitution der Parabansäure und Synthese ihrer Homologen.**

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. Dec. 1873; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Studium der Parabansäure führt zum Schlusse, dass diese Verbindung eine einbasische Säure ist. Die Fähigkeit des parabansauren Ammoniaks, in das isomere Oxaluramid überzugehen (siehe Correspondenz aus Peterburg, Bd. VI, S. 196), eine Reaction, die nur im Uebergange des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff eine Analogie hat, macht die Elemente der Cyansäure in der Parabansäure wahrscheinlich. Die Parabansäure ist demnach Oximidcyansäure:



Dieser Schluss wird vollkommen bestätigt an der Dimethylparabansäure (Cholestrophan). Der Name ist unrichtig, der Körper ist den Reactionen nach als Methyläther der Methylparabansäure zu betrachten. Seine Constitution wird somit:



Die Constitution dieser Verbindungen wird endlich durch die Synthese dieser Körper aus Imiden und Cyansäure festgestellt. Zunächst wurde die Reaction mit Succinimid und Cyansäureäther vorgenommen. Die Einwirkung geht sehr leicht von statten, die Reaction ist vollkommen glatt und von keinen Nebenprodukten begleitet. Es wird der Aethyläther der Succinimidcyansäure (oder vielleicht kürzer, Succidcyansäure) gebildet:



Dieser Körper krystallisirt in grossen, dünnen Blättchen, sein Schmelzpunkt liegt bei 91—92°. Im Aeusseren ist der Körper der Dimethylparabansäure täuschend ähnlich, in den Reactionen, soweit untersucht, vollkommen entsprechend.

Da die Constitution der Parabansäurereihe, der einfachsten unter den Harnsäurederivaten, festgestellt ist, möchte ich durch diese vorläufige Mittheilung mir Recht und Ruhe wahren, die gefundenen Methoden zur Untersuchung anderer Reihen der Harnsäurederivate zu verwenden und, sobald die experimentelle Untersuchung abgerundet sein wird, über die Constitution dieser Verbindungen, dem neuen Standpunkt gemäss, mich auszusprechen.

Petersburg, 13./25. December 1873.